



Sveriges lantbruksuniversitet
Swedish University of Agricultural Sciences

Institutionen för energi och teknik

Uppgradering av biogas med aska från trädbränslen

Upgrading of biogas using ash from wood fuels

Johan Andersson

SLU, Sveriges lantbruksuniversitet
Fakulteten för naturresurser och lantbruksvetenskap
Institutionen för energi och teknik

Johan Andersson

Uppgradering av biogas med aska från trädbränslen
Upgrading of biogas using ash from wood fuels

Handledare: Mats Edström, JTI
Ämnesgranskare: Åke Nordberg, institutionen för energi och teknik, SLU
Examinator: Per-Anders Hansson, institutionen för energi och teknik, SLU

EX0724, Examensarbete 30 hp, Avancerad nivå, A2E, teknik
Civilingenjörsprogrammet i energisystem 300 hp

Serienamn: Examensarbete (Institutionen för energi och teknik, SLU)
ISSN 1654-9392
2013:01

Uppsala 2013

Nyckelord: biogas, småskalig uppgradering, stabilisering av aska, karbonatisering

Elektronisk publicering: <http://stud.epsilon.slu.se>

Abstract

The Swedish production of biogas was 1,5 TWh 2011. About half of the production was used as vehicle fuels. The cost for upgrading biogas depends on the size of the biogas plant and its gas production. If the gas flow is low the cost will be high. However, further development of existing upgrading technologies or development of new ones, have good potential to decrease the upgrading cost for small scale biogas plants. The aim of this master thesis is to investigate a new technology for upgrading biogas to vehicle fuel standards.

The investigated technology is based on the carbonation principle, which means that carbon dioxide is fixed by calcium oxide under the formation of calcite. Wood ash, which is rich of calcium oxide, has been used for capturing carbon dioxide in biogas during the lab-scale tests. During the tests the composition of the ingoing biogas was 35 % carbon dioxide and 65 % methane. When the gas passes through the ash bed the carbon dioxide was fixed by the ash and that is the reason why the methane yields is about 95-100 % in the outgoing gas.

Three different types of wood ashes have been investigated. They originate from combustion of wood pellets respectively different assortment of wood chips. Ash from combustion of wood pellets shows the best ability to capture carbon dioxide, 0,24 g CO₂/g dry ash.

A Proposal on a system design has been developed based on the results from the lab-scale tests. Simplified calculations showed that the upgrading cost for the proposed system was 0,24 kr/kWh. That is about half of the cost compared to the available small-scale upgrading technologies on the market. The calculations were based on a biogas plant with the annual gas production of 1 GWh, which is a typical size for a Swedish farm-scale biogas plant.

Sammanfattning

Det produceras 1,5 TWh biogas i Sverige och ungefär hälften av denna mängd uppgraderas till fordonsgas. Uppgradering av biogas sker med få undantag vid stora biogasanläggningar. Det beror till största del på att uppgraderingskostnaden är direkt beroende av gasflödet, ju högre gasflöde, desto lägre uppgraderingskostnad.

Det finns en stor outnyttjad potential i att producera biogas på gårdsnivå från gödsel och odlingsrester. Potentialen uppgår till 6 TWh men idag utnyttjas endast en liten del. Den totala biogasproduktionen vid gårdsanläggningar var 20 GWh år 2010. Huvuddelen av denna produktion används till kraftvärme där gasens energi omvandlas till el och värme.

Med ny teknik eller förbättring av befintlig kan uppgraderingskostnaden pressas och lönsamhet uppnås även vid anläggningar med relativt liten produktion. Det skulle göra det möjligt att uppgradera biogas på gårdsnivå till en rimlig kostnad och den producerade fordonsgasen skulle till exempel kunna användas till gårdens egna maskinpark. Detta examensarbete undersöker en idag icke kommersiell teknik för uppgradering av biogas och som i korthet går ut på att använda aska för att öka metanhalten i biogas till fordonsgaskvalité.

Gas med den bestämda sammansättningen 65 % metan och 35 % koldioxid har använts under försöken. Genom att låta gasen passera en behållare med aska har metanhalten höjts till 95-100 %. Det beror på att koldioxiden bundits upp i askbädden och denna process går under namnet karbonatisering. När askans innehåll av kalciumoxid kommer i kontakt med vatten bildas kalciumhydroxid. Den alkaliska miljön i askbädden gör att koldioxid från den ingående gasen omvandlas till karbonater. Kalciumhydroxid och karbonater reagerar med varandra och bildar kalciumkarbonat, det vill säga kalksten. På så sätt fastläggs koldioxid, vilket leder till att metanhalten höjs i utgående gas.

Tre typer av aska har använts under försöken. Bottenaska från förbränning av pellets visade sig ge bäst resultat avseende koldioxidupptag, 0,24 g CO₂/g torr aska. Även aska (bottenaska+flygaska) från förbränning av sågverksflis visade sig vara effektiv, 0,14 g CO₂/g torr aska. Den tredje typen av aska var våtutmattad bottenaska från förbränning av olika flissortiment, sågspån och bark. Denna aska hade avsevärt sämre prestanda, endast 0,012 g CO₂/g torr aska.

Utifrån försöksresultaten står det klart att det krävs stora askmängder för att uppgradera biogas. Därmed lämpar sig tekniken främst för småskaliga anläggningar. I basfallet har beräkningar utgått ifrån en anläggning som producerar 1 GWh biogas per år, vilken är en typisk storlek på en gårdsanläggning. Om pelletsaska används för uppgradering av denna gasmängd åtgår det motsvarande en container aska (a´ 8 ton torr aska) i veckan.

Ett förslag på hur en uppgraderingsanläggning skulle kunna utformas har tagits fram utifrån erfarenheter och resultat från genomförda askförsök. Huvuddelen av anläggningen bedöms rymmas i en teknikcontainer. Det medger prefabricering i större utsträckning, vilket gör att investeringskostnaden kan hållas låg. De preliminära kostnadsberäkningarna som genomförts visar att uppgraderingskostnaden är 0,24 kr/kWh fordonsgas för basfallet med årsproduktionen 1 GWh biogas. Det kan jämföras med dagens kommersiella småskaliga tekniker för uppgradering där kostnaden uppgår till 0,50 kr/kWh fordonsgas.

Exekutiv sammanfattning

Det finns en stor outnyttjad potential i att producera biogas från gödsel och odlingsrester. Den producerade gasen kan antingen användas för kraftvärmeproduktion eller uppgraderas till fordonsgas. Uppgraderingskostnaden är direkt beroende av gasflödet, ju större gasproduktion, desto billigare uppgraderingskostnad. Med dagens kommersiella teknik för småskalig uppgradering kan det vara svårt att nå lönsam produktion av fordonsgas.

Detta examensarbete har undersökt en ny teknik för småskalig uppgradering som går ut på att använda aska för att binda upp koldioxid och på så sätt höja metanhalten. Genomförda försök har visat att tekniken fungerar i laboratorieskala. Utifrån försöksresultaten har preliminära kostnadsberäkningar gjorts som visar att uppgraderingskostnaden kan halveras jämfört med dagens kommersiella teknik.

Fler försök behöver göras i laboratorieskala för att bestämma olika drifts- och dimensionsparametrar. Därefter kan de nya försöksresultaten tillsammans med lärdomar från detta examensarbete användas för att ta fram designen för en småskalig uppgraderingsanläggning i pilotskala.

Förord

Föreliggande examensarbete är utfört inom civilingenjörsprogrammet i energisystem vid Uppsala universitet och Sveriges Lantbruksuniversitet. Examensarbetet har utgjort en del av det SLF-finansierade projektet *Uppgradering av biogas med bottenaska från trädbränslen* som genomförs i samverkan mellan Institutionen för energi och teknik, SLU och JTI – Institutet för jordbruks- och miljöteknik.

Jag vill tacka min handledare Mats Edström (JTI) och ämnesgranskare Åke Nordberg (SLU) för värdefulla synpunkter under arbetets gång. Vidare vill jag rikta ett tack till Johnny Ascue och Xinmei Feng vid institutionen för mikrobiologi, SLU som varit behjälpliga vid gas- och askanalyser. Till sist vill jag tacka Camilla Åhlund (ENA Energi), Anders Avelin (Sala Heby Energi) och Andreas Grybäck (SLU) för att ni bistått projektet med aska och kommit med värdefulla kommentarer kring resultaten.

Uppsala januari 2013

Johan Andersson

Innehåll

1	Introduktion.....	7
1.1	Bakgrund	7
1.2	Syfte och mål	8
1.3	Genomförande	8
1.4	Avgränsningar.....	8
2	Uppgraderingsteknik	9
3	Karbonatisering	9
3.1	Karbonatisering av aska.....	11
4	Aska	13
4.1	Produktion och användning	13
4.2	Askans egenskaper	14
4.2.1	Askbildande ämnen	14
4.2.2	Askbildning	14
4.2.3	Flygaska	16
4.2.4	Bottenaska.....	16
5	Material och metod.....	17
5.1	Aska	17
5.2	Fraktionering	17
5.3	Försöksuppställning.....	18
5.4	Genomförda försök	20
5.5	Analyser	20
5.5.1	Sammansättning, TS och glödförlust.....	20
5.5.2	Metan	21
5.5.3	Koldioxid.....	21
5.5.4	Koldioxidupptag.....	22
5.5.5	Titring	23
6	Resultat.....	23
6.1	Askans egenskaper och sammansättning	23
6.1.1	Torrsubstans	23
6.1.2	Torrdensitet.....	23
6.1.3	Kemisk sammansättning.....	23
6.2	Fraktionering	23

6.3	Koldioxidupptag.....	25
6.3.1	Pelletsaska	25
6.3.2	ENA-aska.....	28
6.3.3	Flisaska.....	29
6.3.4	Sammanställning koldioxidupptag	31
6.4	Titring	31
6.5	Glödförlust aska.....	33
6.6	Askförbrukning småskalig uppgradering.....	35
6.7	Systemutformning uppgraderingsanläggning	35
6.8	Kostnadskalkyl uppgradering	36
6.8.1	Kostnadskalkyl basfall.....	37
6.8.2	Känslighetsanalys	37
7	Diskussion.....	39
8	Slutsatser	42
9	Referenser	43
	Bilaga 1 – Askanalyser	45
	Bilaga 2 – Analysmetoder.....	48

1 Introduktion

1.1 Bakgrund

Sveriges biogasproduktion för 2011 uppgick till 1,5 TWh och fördelades på 233 anläggningar [1]. Den största delen av gasen produceras vid avloppsreningsverk, samrötningsanläggningar och deponier. Endast 20 GWh av biogasen kom från gårdsbaserad biogasproduktion och antalet anläggningar uppgick till 19 stycken. Ungefär hälften av den totala mängden biogas som produceras förädlas genom uppgradering till fordonsbränsle. Övrig avsättning består av värme- eller el/värmeproduktion samt fackling.

Det finns en stor outnyttjad potential i att producera biogas på gårdsnivå. I underlaget till Energimyndighetens framtagande av en nationell biogasstrategi angavs potentialen för gödsel och odlingsrester till 5,9 TWh [2]. Det är ur ett jordbruks- och samhällsperspektiv mycket fördelaktigt att röta gödsel för biogasproduktion. Under rötningsprocessen omvandlas en del av det organiska materialet till biogas. En annan effekt av processen är att andelen av det för växterna lättillgängliga kvävet ökar. Processen ger alltså energi och en förbättrad växtnäringsprodukt.

Den producerade gasen från dagens gårdsanläggningar används i huvudsak till förbränning, vilket genererar el och värme. En alternativ avsättning är att uppgradera gasen till fordonsgaskvalité. Kostnaden för uppgradering är direkt beroende av gasflödet. Persson [3] skriver att vid rågasflödet 200 nm³/h är uppgraderingskostnaden 0,15 kr/kWh och vid flöden kring 50-100 nm³/h uppgår kostnaden till 0,35 kr/kWh. Liknande uppgifter ges av Blom et al. [4] där kostnaden anges uppgå till 0,30-0,40 kr/kWh för flöden kring 40 nm³/h. Stora gårdsanläggningar producerar i storleksordningen 1-2 GWh per år. Det motsvarar ett genomsnittligt gasflöde på 20-40 nm³/h och investeringskostnaden för en uppgraderingsanläggning som kan hantera dessa flöden är i storleksordningen 3-4 miljoner kronor [4]. Produktionen av fordonsgas vid gårdsanläggningar är blygsam och endast 0,3 GWh av den samlade gasproduktionen från gårdsbaserade biogasanläggningar uppgraderades till fordonsgas under 2011. Genom att pressa investeringskostnaden för uppgraderingsanläggningen kan däremot mängden väntas öka framöver.

Sverige har som nationellt mål att ha en fossiloberoende fordonsflotta 2030 [5]. Om målet ska uppnås måste fordon blir resurseffektivare samtidigt som fossila drivmedel ersätts med biodrivmedel i fordon med förbränningsmotorer. Ökad andel elektrifierade fordon samt mer kollektivtrafik är andra förändringar som är att vänta om målet ska uppnås. Efterfrågan på fordonsgas kommer att växa och därmed finns det ett behov av att öka produktionen av biogas i Sverige.

Beräkningar visar att klimatutsläppen minskar med upp till 150 % då fossila drivmedel ersätts med biogas producerad från gödsel [6]. Vidare skriver Thorning [7] att miljönyttan blir större på gårdsnivå då gasen uppgraderas till fordonsgas jämfört med kraftvärmeproduktion. Med dagens nivå på elpriset och vid brist på avsättningsmöjligheter för producerad värme är det svårt att få tillfredställande lönsamhet vid kraftvärmeproduktion på gårdsnivå.

Ny teknik eller förbättring av befintlig kan emellertid leda till att uppgraderingskostnaden pressas och att lönsamhet kan uppnås även vid anläggningar med relativt liten produktion. Det skulle göra det möjligt att uppgradera biogas på gårdsnivå till en rimlig kostnad och den producerade fordonsgasen skulle till exempel kunna användas till gårdens egna maskinpark. Detta examensarbete undersöker en idag icke kommersiell teknik för uppgradering av biogas och som i korthet går ut på att använda aska för att öka metanhalten i biogasen till fordonsgaskvalité.

1.2 Syfte och mål

Examensarbetet har till syfte att undersöka om biogas kan uppgraderas till fordonsgaskvalité genom behandling med aska från trädbränslen. Försöken utförs i laboratorieskala och resultaten används för att ta fram förslag på hur en småskalig uppgraderingsanläggning skulle kunna utformas. Vidare ska arbetet resultera i preliminära kostnadsbedömningar över det föreslagna systemet samt beräkningar av vad produktionskostnaden blir för den uppgraderade gasen.

Det övergripande målet är att visa att det är möjligt att använda aska för kostnadseffektiv uppgradering av biogas. Ett specifikt mål är att studien ska resultera i en fördjupad analys över den kemiska processen i askbädden, vilket kommer att ge ökad förståelse kring parametrarna som påverkar processen. Andra specifika mål är att ge svar på vilka begränsningar och möjligheter det finns med tekniken samt att ge förslag på vad eventuella framtida studier bör fokusera på.

1.3 Genomförande

Examensarbetet innehåller inledningsvis en litteraturstudie där dagens kommersiella uppgraderingstekniker beskrivs. Vidare behandlas kemin bakom fastläggningen av koldioxid i aska och slutligen beskrivs den askbildande processen i eldstaden och vilken effekt valet av trädbränsle har på askans karaktäristik.

En stor del av examensarbetet har bestått av försöksverksamhet där askans egenskaper har granskats. Tre olika askor har undersökts med ursprung från förbränning av pellets, sågverksflis respektive blandade biobränslen (flis, returflis, salix, sågspån och bark). Försöken har genomförts i JTI:s lokaler och analyser av aska och gas har gjorts av författaren i samarbete med personal på institutionen för mikrobiologi på SLU. En del analyser har även utförts av ackrediterade företag.

Resultaten från försöksverksamheten har legat till grund för framtagande av förslag på hur en småskalig uppgraderingsanläggning med aska skulle kunna se ut. Denna utformning används därefter för att göra enklare kostnads kalkyler över uppgraderingssystemet.

1.4 Avgränsningar

Försöken utförts endast på aska från trädbränslen. Den gas som används i denna studie består enbart av koldioxid och metan samt små mängder vattenånga från uppfuktning av gasen. Det är en förenkling jämfört med den biogas som lämnar rötchambran, vilken bland annat även består av små mängder ammoniak och svavelväte. Ingen aktiv tryckhöjning förekommer utan försöken har utförts vid atmosfärstryck och rumstemperatur. Det har saknats möjlighet att aktivt reglera den relativa fuktigheten i askbehållarens gasvolym.

2 Uppgraderingsteknik

Biogasen som lämnar röt-kammaren innehåller 45-70 % metan och 30-55 % koldioxid samt små mängder av till exempel vattenånga, svavelväte och ammoniak [8]. För att biogas ska godkännas som fordonsbränsle ska vattenhalten understiga $0,32 \text{ mg/nm}^3$ och det motsvarar en daggpunkt på $-9 \text{ }^\circ\text{C}$ vid 200 bars tryck. Biogasen ska exempelvis även uppfylla att Wobbeindexet (värmevärdet delat med kvadratroten av biogasens specifika densitet) är mellan $43,9\text{-}47,3 \text{ MJ/nm}^3$, vilket motsvarar 95-99 % metan. [9][8]. Detta åstadkoms genom att biogasen behandlas i en uppgraderingsanläggning där biogasens innehåll av koldioxid och spårgaser separeras.

Uppgraderingsanläggningarna som är i drift idag domineras av två tekniker, vattenskrubber eller PSA (Pressure Swing Adsorption) [3]. Vattenskrubbertekniken utnyttjar att koldioxid löser sig lättare i vatten än metan. Anläggningarna består av trycksatta kolonner (3-10 bar) där vatten strömmar i motsatt riktning som det ingående biogasflödet [8]. Uppgradering med PSA innebär att koldioxid adsorberas på aktivt kol eller zeoliter under högt tryck [3]. Uppgraderingen utförs i kolonner och när materialet är mättat regenereras det genom trycksänkning.

Biogas kan även uppgraderas genom att koldioxid absorberas i kemikalier, exempelvis etylamin [3]. När absorptionsmedlet är mättat regenereras det med hjälp av ånga, vilket gör uppgraderingstekniken energikrävande.

Det finns en variant av vattenskrubbertekniken, där koldioxid absorberas i en organisk lösning istället för i vatten. Den organiska lösningen kan absorbera mer koldioxid jämfört med vatten, vilket gör att anläggningens storlek kan minskas [3]. Selexol och Genosorb är två handelsnamn på organiska lösningsmedel som förekommer i denna typ av anläggning [8].

Membranseparering är ett annat exempel på uppgraderingsteknik och den utnyttjar variationen i molekylstorlek. Tekniken är energiintensiv då det krävs höga tryck (25-40 bar) [3].

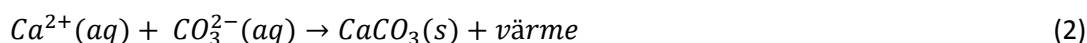
Gaserna i biogas kondenserar vid olika temperaturer och detta utnyttjas vid kryogen uppgradering [8]. Kokpunkten för metan är $-161 \text{ }^\circ\text{C}$ och $-87 \text{ }^\circ\text{C}$ för koldioxid. Genom att kyla gasen under högt tryck kondenserar först koldioxiden som då lätt kan avskiljas. Kyls gasen ytterligare kondenserar även metan och denna vätska går under namnet LBG (Liquefied Biogas).

3 Karbonatisering

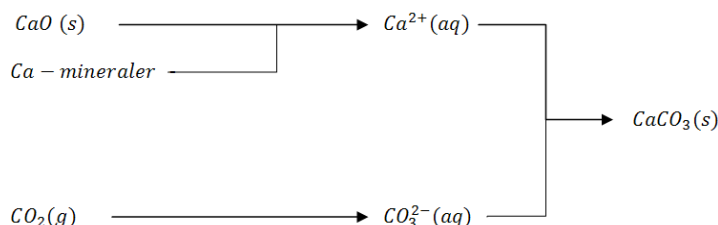
Vanlig cement består till största del av kalciumoxid (CaO) och tillverkas genom att hetta upp kalciumkarbonat (CaCO_3) för att driva bort koldioxid, se ekvation 1. Reaktionen är endotermisk och processen kallas för kalcinering.



Uppgraderingstekniken som studeras i detta examensarbete utgår ifrån den reversibla processen, vilken benämns karbonatisering. Den innebär förenklat att koldioxid och kalcium reagerar och bildar kalciumkarbonat. Till skillnad från kalcinering består karbonatisering av flera reaktionssteg, där parallella processer leder fram till reaktanterna till karbonatiseringens sista steg. Under det sista reaktionssteget reagerar kalciumjoner med karbonater, vilket ger kalciumkarbonat och värme, se ekvation 2.



Figur 1 visar en förenklad schematisk bild av karbonatiseringen. Från figuren framgår det att kalciumjoner tillförs systemet genom två olika processer, dels från kalciumoxid, dels genom upplösning av mineraler innehållande kalcium [10]. Den första processen beskrivs av ekvation 3 och innebär att den kraftigt reaktiva kalciumoxiden reagerar med vatten, vilket ger kalcium- och hydroxidjoner. Reaktionen är exotermisk och bildandet av hydroxidjoner medför att pH ökar.



Figur 1. Schematisk beskrivning av karbonatiseringen. Kalciumjoner och karbonater reagerar och bildar kalciumkarbonat.



Den andra processen som kan generera kalciumjoner är svårare att förutse. Upplösningen av mineraler innehållande kalcium är beroende av pH, temperatur och den fysiska strukturen på mineralen [10]. Är det fråga om finkornigt material är kontaktytan stor, vilket möjliggör relativt god upplösning under förutsättning att pH och temperatur är inom rätt intervall. Några exempel på mineraler som innehåller kalcium och som har dokumenterad partiell upplösning under karbonatisering redovisas i tabell 1. Referenserna som det hänvisas till har samtliga undersökt karbonatisering av aska från avfallsförbränning.

Tabell 1. En del mineraler har dokumenterad partiell upplösning under karbonatiseringen. Upplösningen bidrar till att kalciumjoner frisätts, vilka kan reagera med karbonater och bilda kalciumkarbonat. Förkortningarna CS och CSH är vanliga inom cementindustrin och står för kalcium (C), silikater (S) och hydrater (H).

Namn	formel	Referens
Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	13
Kalciumsilikat (CS)	Ca_2SiO_4	13, 16
Kalciumsulfat	$CaSO_4$	13
Kalciumsilikathydrat (CSH)	$Ca_x(SiO_4)_y \cdot zH_2O$	10, 17

Den schematiska beskrivningen i figur 1 visar hur koldioxid leder fram till bildandet av karbonat (CO_3^{2-}). Denna process är uppdelad i flera reaktionssteg, vilka redovisas i ekvation 4-7.

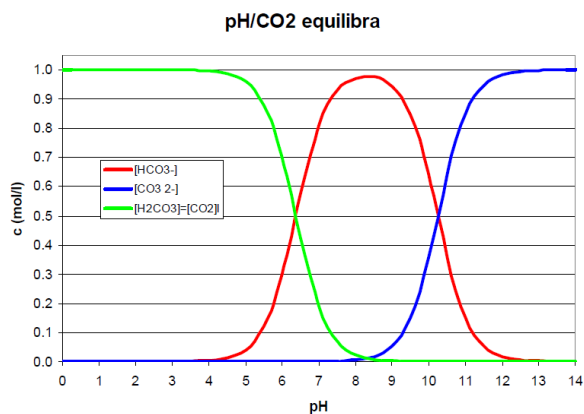


Ekvation 4 visar att koldioxid löser sig i vatten. Det är en jämviktsreaktion och koncentrationen av koldioxid i vattenlösningen bestäms av temperatur och partialtryck för koldioxid enligt Henrys lag, se

ekvation 8 [11]. Värdet på Henrys konstant (k_{CO_2}) är temperaturberoende och är vid 20 °C 0,023 mol·(atm, L)⁻¹ [11].

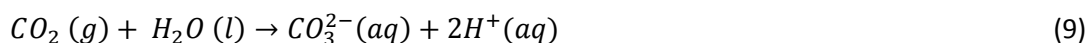
$$[CO_2(aq)] = k_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \quad (8)$$

Hydrering av koldioxid till kolsyra (ekvation 5) är en relativt långsam process och bestämmer hastigheten för hela förloppet [10]. Vattenlösningens pH bestämmer vad som händer med den bildade kolsyran, se figur 2.



Figur2. Värdet för pH avgör vad som händer med den koldioxid som löser sig i vattnet. Vid till exempel pH 7-9 har koldioxiden omvandlats till bikarbonat och vid pH över 12 föreligger allt som karbonat [12].

Vid högt pH (>12) övergår kolsyra momentant till bikarbonat och vidare till karbonat, enligt ekvation 6-7 och figur 2. Bildandet av karbonat utifrån koldioxid i starkt alkalisk miljö kan sammanfattas med ekvation 9. Processen genererar även två vätejoner, vilket innebär en sänkning av pH-värdet.



3.1 Karbonatisering av aska

När aska utsätts för vatten påbörjas en karbonatiseringsprocess, koldioxid fastläggs och pH-värdet minskar. Det är vanligt att fuktad aska läggs i högar utomhus för att stabiliseras genom upptag av atmosfärens koldioxid. Detta är en långsam process, dels för att atmosfärens halt av koldioxid är låg, dels för att kontaktytan mellan omgivande luft och askans partiklar är relativt liten. I detta examensarbete undersöks emellertid så kallad accelererad karbonatisering. Det innebär att askan behandlas med höga koncentrationer koldioxid samtidigt som askpartiklarnas kontaktyta mot gasen är relativt god eftersom gasen strömmar genom askbädden.

Askans förmåga att binda upp koldioxid genom accelererad karbonatisering är väl dokumenterad [10], [13-24]. Det är dock endast aska från avfallsförbränning som undersökts med undantag för [17] där bland annat aska från förbränning av rapskaka respektive träbränslen studerades. Tabell 2 visar en sammanställning över gjorda karbonatiseringsförsök. Det är över lag stationära laborieförsök som genomförts där askmängden är i storleksordningen 1-100 gram. Med stationära försök menas att askan placerats i en sluten behållare med 100 % koldioxidatmosfär. Det har således inte varit något gasflöde genom behållaren under försöket. De dynamiska försöken är gjorda i pilotskala (80-1000 kg) och har genomströmmats av deponigas med varierande kvalitet (38-43 % CO₂).

Tabell 2. Accelererad karbonatisering av aska från avfallsförbränning är väl dokumenterad. Däremot är aska från förbränning av trädbränslen dåligt undersökt. Huvuddelen av försöken som redovisas i tabell 2 är utförda i liten skala där askmängder kring 1-100 gram undersökts.

Bränsle	Aska	Försöks-skala*	Typ av försök	CaO	CO ₂ -upptag	pH		Fukt-kvot	Temp	Tryck	Ref-erens
				Vikt-%	g CO ₂ /g aska	före	efter	L/S		bar	
avfall	flygaska+kalk	L	dynamiskt	33**	0,35	14		lösning	25-55	1	15
rapskaka	bottenaska	L	stationärt	24	0,01	10,6	9,9			2	17
trädbränsle	bottenaska	L	stationärt	46	0,075	13,4	11			2	17
avfall	flygaska	L	stationärt	16	0,06	11,1	8,4			2	17
avfall	bottenaska	L	stationärt	15	0,05	12,4	9,1			2	17
avfall	flygaska	L (5 g)	stationärt	36	0,07	12	7,5	0,2-0,3		3	20
avfall	bottenaska	P (80 kg)	dynamiskt		0,04***	12-13	8-11	0,25	20-60	1	22
avfall	bottenaska	L (100 g)	stationärt	16	0,03	11,8	8,2	0,18		1-20	24
avfall	bottenaska	P (1 ton)	dynamiskt		0,02***	12,2	11			1	25

* L = laboratorieförsök, P = pilotförsök. Studerad mängd aska inom parantes.

** Avser fri CaO

*** Anger upptaget av koldioxid som g/g fuktig aska istället för g CO₂/g torr aska

Ett av försöken [15] är utfört som ett dynamiskt 2-steps-försök där NaOH eller KOH i vattenlösning används i det första steget för att fånga upp koldioxid. I det andra steget utnyttjas askan för att regenerera NaOH eller KOH. Verkningsgraden på regenereringen uppgår dock inte till 100 %, vilket innebär att NaOH eller KOH ständigt förbrukas. Metoden kräver således nytillförsel av kemikalier till skillnad från övriga studerade försök, där endast aska används vid karbonatiseringen.

Koldioxidupptaget från försöken i [22] och [24] redovisas som *gram koldioxid per gram fuktig aska* medan övriga referenser valt att redovisa koldioxidupptaget som *gram koldioxid per gram torr aska*. Begreppet *torr aska* är emellertid vanskligt och det förekommer olika tolkningar av vad som är *torr aska* i den genomgångna litteraturen.

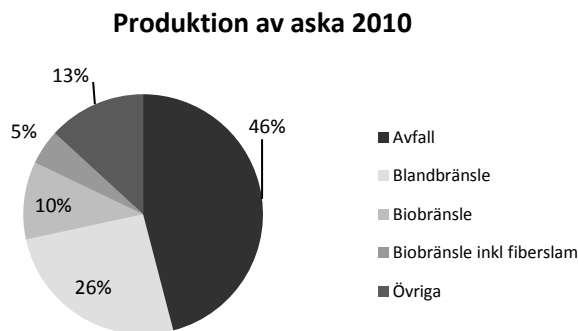
I detta examensarbete definieras begreppet *torr aska* som oblandad samt obehandlad aska som torkats vid 105 °C under 24 timmar. Obehandlad aska är den aska som ännu inte genomgått ett försök där biogas flödat genom askbädden. Med oblandad aska menas att den inhämtade askan inte blandats upp med vatten inför försöket. När väl vatten tillförs färsk torr aska bildas nämligen Ca(OH)₂ (aq), och när askan senare hettas upp för analys faller det ut som fast Ca(OH)₂ (s). Det innebär att en del av det tillförda vattnet nu är en del av det fasta substratet, vilket påverkar värdet på TS-analysen. Det hela kan sammanfattas med att oblandad samt obehandlad aska har lägre TS-halt än blandad samt obehandlad aska.

Magnesium är likt kalcium en tvåvärd katjon i vattenlösningar och bör därför potentiellt sett kunna bidra till fastläggning av koldioxid genom bildning av magnesiumkarbonat. Den studerade litteraturen om karbonatisering visar emellertid att magnesium inte deltar i processen. Baciocchi et al. [13] skriver till exempel att magnesiumkarbonat inte kunnat påvisas i analyser av behandlad aska.

4 Aska

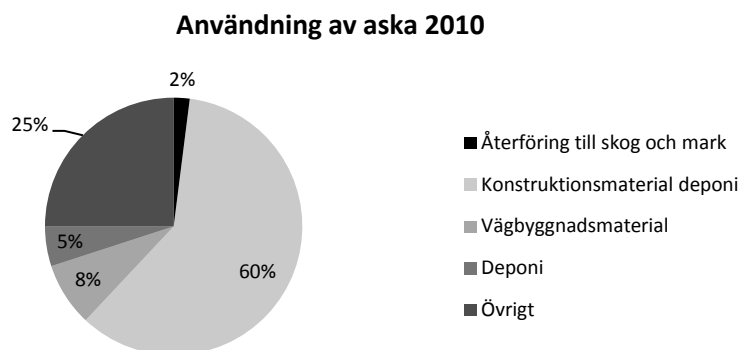
4.1 Produktion och användning

Den totala askproduktionen i Sverige var 1,5 miljoner ton år 2010 och närmare hälften av mängden genererades vid förbränning av avfall [26]. Askan med ursprung från förbränning av rena biobränslen uppgick till 150 000 ton. Till detta kan adderas 70 000 ton aska från förbränning av biobränslen inklusive fiberslam från pappers- och massaindustrin. Figur 3 visar fördelningen samt mängderna av producerad aska i Sverige för 2010. Posten *Övriga* består bland annat av förbränning av torv, returträ och kol. Redovisade mängder aska avser dess torrsubstansvikt.



Figur 3. Fördelningen över producerad aska i Sverige 2010.

Den största avsättningen för aska i Sverige är som konstruktionsmaterial på deponier, se figur 4 [26]. Endast 2 % av den genererade askan återförs till skog och mark. Posten *Övrigt* innefattar en rad olika avsättningar, till exempel jordförbättringsmedel, täckning av gruvavfall och utfyllnad av oljebergum.



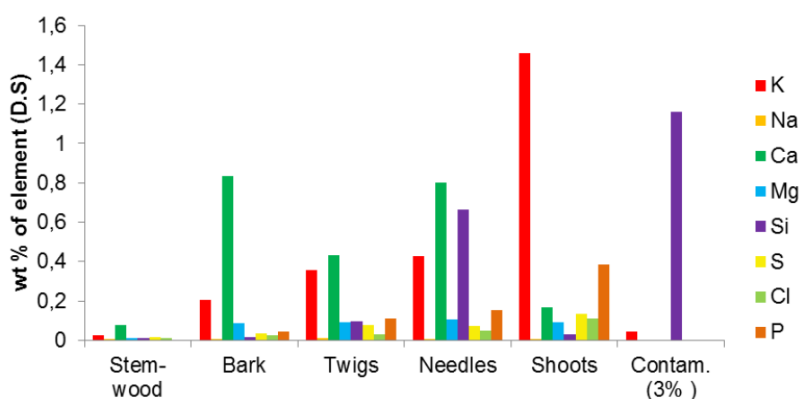
Figur 4. Fördelningen över användningen av aska i Sverige 2010. Huvuddelen av askan avsätts som konstruktionsmaterial på deponier. Endast 2 % återförs till skog och mark.

4.2 Askans egenskaper

4.2.1 Askbildande ämnen

Halterna av askbildande ämnen skiljer sig mellan olika trädbränslen. Stamvedspellet innehåller endast 0,3-0,5 vikt-% askbildande ämnen medan motsvarande andel för bark och GROT kan uppgå till 5 vikt-% [27]. Bark och GROT kan lätt kontamineras med grus och sand under hantering, vilket medför att andelen askbildande ämnen ökar. Aska från trädbränslen består huvudsakligen av följande grundämnen: Si, Ca, Mg, K, Na, P, S, Cl, Al, Fe och Mn [28].

Figur 5 redovisar fördelningen av de viktigaste grundämnena i askan från olika typer av trädbränslen. Stapeln längst till höger åskådliggör ett exempel på vilken effekt kontaminerat bränsle har på sammansättningen av askbildande ämnen. Figuren illustrerar tydligt att stamved ger avsevärt mindre aska än bark, grenar, barr och skott. Vidare går det att utläsa att den relativa koncentrationen av de askbildande ämnena skiljer sig åt mellan trädets olika delar.



Figur 5. Fördelningen av element i aska från förbränning av trädets olika delar. Bilden är tagen från referens [28] efter författarnas medgivande. Från vänster: Stamved, bark, grenar, barr, skott och kontaminerat material. Figuren visar att stamved ger betydligt mindre aska jämfört med övriga bränsletyper. Stapeln längst till höger visar vilken effekt kontaminerat bränsle har på askans sammansättning. Hanteras bränslet oaksamt kan det kontamineras med grus och sand, vilket ger ökat tillskott av kisel i askan.

4.2.2 Askbildning

Transformationerna av de askbildande ämnena i eldstaden är komplexa och följande beskrivning är en starkt schabloniserad bild av verkligheten. Initialt är elementen oxidiska till sin karaktär där till exempel kalcium, magnesium och kisel föreligger som fasta oxider (CaO , MgO , SiO_2) och svavel samt fosfor som gasformiga oxider (P_2O_5 , SO_2/SO_3) [29]. Kalium och natrium förekommer också initialt som fasta oxider men reagerar snabbt med tillgänglig vattenånga och bildar kalium- respektive natriumhydroxider. Klor övergår antingen till klorgas (Cl_2) eller vid reaktion med vattenånga till saltsyra (HCl). De ovannämnda produkterna kan delas in i två grupper, basiska och sura, se tabell 3.

Tabell 3. Den termodynamiska stabiliteten vid 1000 °C för basiska och sura föreningar. Reaktiviteten är störst för föreningarna längst upp i listan.

Reaktivitet



Basiska

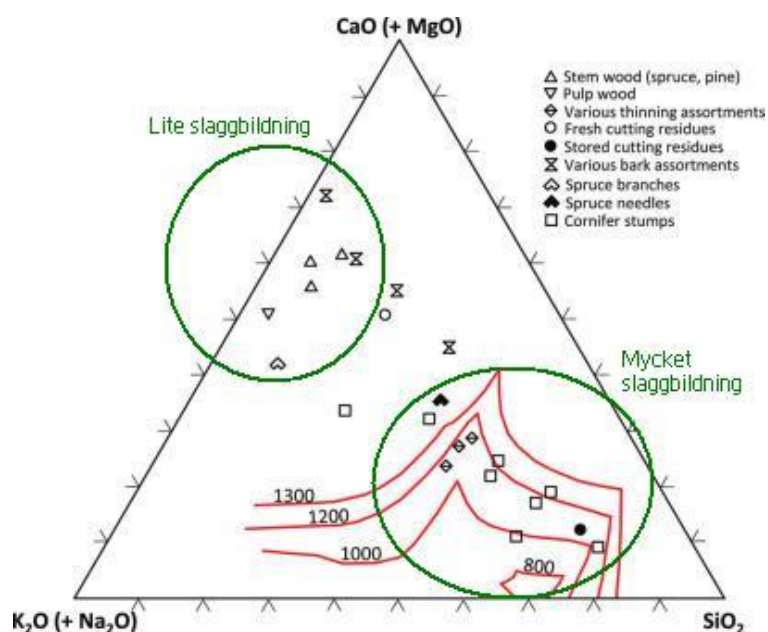
$\text{K}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{KOH}(\text{l,g})$
 $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{NaOH}(\text{l,g})$
 $\text{CaO}(\text{s})$
 $\text{MgO}(\text{s})$
 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Sura

$\text{P}_2\text{O}_5(\text{g})$
 $\text{SO}_2(\text{g})/\text{SO}_3(\text{g})$
 $\text{HCl}(\text{g})$
 $\text{SiO}_2(\text{s})$
 $\text{CO}_2(\text{g})$
 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

De basiska och sura föreningarna i tabell 3 är rangordnade efter dess termodynamiska stabilitet vid 1000 °C, ju högre upp i listan desto mer reaktivt [30]. Sura föreningar vill reagera med basiska och tabell 3 kan användas för att få en förenklad överblick över vilka reaktioner som är möjliga. Till exempel reagerar K_2O (s) först med P_2O_5 (g), vilket ger kaliumfosfat. Skulle P_2O_5 (g) vara förbrukat bildas kaliumsulfater, och så vidare.

Kisel förekommer i eldstaden som antingen amorf $SiO_2 \cdot H_2O$ (s) eller löst i biomassfluiden som $Si(OH)_4(aq)$ [30]. Under förbränningen bildas elffasta små partiklar av SiO_2 (s). I förbränningsatmosfären reagerar en del $SiO_2(s)$ med KCl (g) eller KOH (g) och bildar kaliumsilikat i smält form. Dessa partiklar aggregerar och skapar droppar som kan ge upphov till initial slaggbildning. Alkaliska oxider såsom CaO och MgO löser sig i det smälta kaliumsilikatet och bildar Ca-K-silikater eller Ca-Mg-silikater. Dessa föreningar har höga smältpunkter och har därmed en hämmande effekt på slaggbildning [30]. Generellt gäller att mängden slag i aska avgörs av halterna kalcium och magnesium och detta kan illustreras med ett ternärt fasdiagram, se figur 6 [30].



Figur 6. Ternärt fasdiagram som visar sammansättningen (relativ viktandel) i askan från olika träbränslen. Bilden är tagen från referens [30] efter författarnas medgivande. I triangelns nedre del visas hur smältpunkten varierar beroende på asksammansättning vid olika temperaturer som är vanliga i förbränningsmiljö. Två cirklar markerar de områden där slaggbildningen är hög respektive låg.

Figur 6 visar det ternära fasdiagrammet $CaO-K_2O-SiO_2$ för olika typer av träbränslen. Diagrammet har förenklats med att magnesium och natrium har liknande egenskaper som kalcium och respektive kalium. Minst slaggbildning blir det då bränslesammansättningen har hög andel CaO och K_2O medan andelen SiO_2 är låg. Från figur 6 går det att utläsa att bränslen av stamved, bark, grankvistar eller massaved ger aska med fina partiklar medan stubbar från barrträd, gallringssortiment, lagrad GROT och granbarr ger grövre aska med slaggbildningsprodukter. I gränsozonen mellan fin och grov aska återfinns träbränsle i form av färsk GROT och i vissa fall även av stubbar och bark. En anledning till att bränsle i form av stubbar, lagrad GROT och gallringssortiment innehåller relativt mycket kisel är att de är kontaminerade med sand eller lera.

Andelen CaO (+MgO) är som störst för stamved, färsk GROT och bark. Variationen av kiselhalten är emellertid stor mellan de fyra barksortiment som studerats, vilket tyder på att de varit kontaminerade av sand/lera i olika utsträckning. Det visar på vikten med varsam hantering av stockarna för att uppnå en aska med fin partikelstorlek och hög andel CaO (+MgO).

4.2.3 Flygaska

Aggregationstillståndet som anges i tabell 3 för föreningarna ger vägledning om hur fördelningen mellan flygaska och bottenaska ser ut. En del gaser som lämnar eldstaden kondenserar och i kondensatet kan reaktioner äga rum som resulterar i fina partiklar, den så kallade flygaskan. Om förbränningsanläggningen är utrustad med cyklon eller liknande kan flygaskan omhändertas. I annat fall följer partiklarna med rökgaserna ut i atmosfären. Flygaska från trädbränslen kan schablonmässigt beskrivas innehålla sulfater, klorider, karbonater och eventuellt fosfater [29].

4.2.4 Bottenaska

De askbildande element som blir kvar i eldstaden ger upphov till innehållet i bottenaskan, vilken förenklat består av fosfater, silikater och oxider. Temperaturen i eldstaden påverkar i stor utsträckning hur föreningarna fördelas mellan flyg- och bottenaska [29]. Vid lägre temperaturer kan till exempel bottenaskan även innehålla sulfater och karbonater. Tabell 4 visar ett exempel på vilka föreningar aska från trädbränslen kan innehålla och resultatet kommer från analys med röntgendiffraktion (XRD) [30].

Tabell 4. Vanligt förekommande föreningar i aska från trädbränslen [30].

Bottenaska		Fina partiklar	
<i>formel</i>	<i>namn</i>	<i>formel</i>	<i>namn</i>
SiO ₂	quarts		
(K,Na)AlSi ₃ O ₈	feldspar		
CaO	lime		
MgO	periclase		
CaCO ₃	calcite		
K ₂ Ca(CO ₃) ₃	fairchildite		
K ₂ Ca ₂ (CO ₃) ₃			
K ₂ SO ₄	arcanite	K ₂ SO ₄	arcanite
K ₃ Na(SO ₄) ₂	aphthitalite	K ₃ Na(SO ₄) ₂	aphthitalite
		KCl	sylvite
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	apatite		
Ca ₃ (PO ₄) ₂	whitlockite		
CaSiO ₃	wollastonite		
Ca ₂ SiO ₄			
CaMg(SiO ₃) ₂	diopside		
CaMgSi ₂ O ₇	åkermanite		
Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄	bredigite		
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	merwinite		
Fe ₂ O ₃	maghematite, hematite		
SiO ₂	crystalobalite, tridymite		
Amorfa föreningar	t.ex. silikatslagg		

5 Material och metod

5.1 Aska

Under försöken studerades tre typer av aska, se tabell 5. Bottenaska från förbränning av pellets erhöles från Sala Heby Energi. Denna aska insamlades direkt vid utmatningspunkten och betraktades som färsk då den inte utsatts för väder och vind. Pelletsaskan var homogen till utseendet och innehöll 0,5 % fukt. Pellets pannan var av märket DÁlesandro och effekten uppgick till 100 kW.

Den andra typen av aska bestod av våtutmatad bottenaska från ENA Energi i Enköping. I samband med utmatningen tillfördes vatten för att släcka askan och minska dammbildning, vilket gjorde att fukthalten uppgick till 52 %. Bränslemixen som användes i pannan bestod av 70 % flis, 10 % returflis, 10 % salix, 5 % sågspån och 5 % bark. Rosterpannans effekt var 80 MW och av märket Burmeister Wain Energi A/S.

Aska från förbränning av sågverksflis var den tredje typen av aska som studerades och den inhämtades från Kungsängens försöksgård, SLU i Uppsala. Utmatningssystemets konstruktion medförde att bottenaskan blandades med flygaskan. Askan matades ut torr och lagrades i en liten container. På grund av otätheter utsattes askan för en del nederbörd, vilket resulterade i att fukthalten på insamlad aska var 11 %. Anläggningen bestod av tre mindre pannor av märket REKA, vars totala effekt uppgick till 1 000 kW.

Tabell 5. Askans egenskaper och sammansättning. Analyserna är utförda av ackrediterat företag med undantag för torrdensitet och glödförlusten vid 550 °C som är gjorda av författaren.

	Enhet	ENA-aska	Pelletsaska	Flisaska
Torrdensitet*	kg/L	0,42	0,43	0,50
Torrsubstans	%	48,2	99,5	89,4
Glödförlust 550 °C*	% av TS	7,5	-0,5	5,5
Glödförlust 1000 °C	% av TS	9,6	14,2	30,4
SiO ₂	% av TS	53,7	7,8	7,9
Al ₂ O ₃	% av TS	9,6	1,5	1,2
CaO	% av TS	9,0	36,0	31,2
Fe ₂ O ₃	% av TS	4,2	2,1	0,6
K ₂ O	% av TS	4,6	10,1	14,1
MgO	% av TS	2,8	8,5	7,0
MnO	% av TS	0,3	3,5	1,9
Na ₂ O	% av TS	2,0	0,5	0,3
P ₂ O ₅	% av TS	0,9	3,5	2,8
TiO ₂	% av TS	0,9	0	0,04

*Egen analys

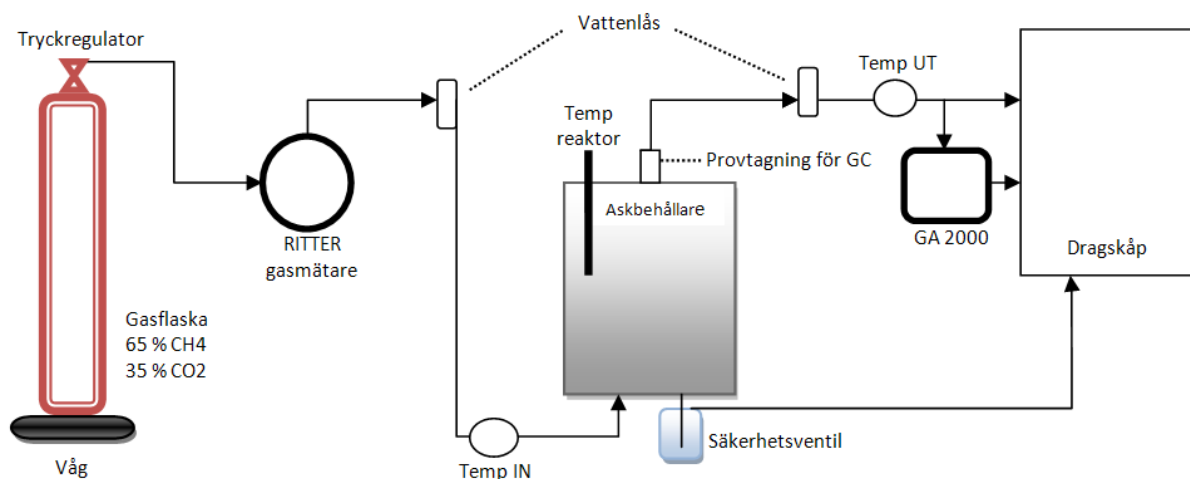
I rapporten används följande namn på de olika askorna: *Pelletaska*, *ENA-aska* och *flisaska*.

5.2 Fraktionering

Askans fraktionsfördelning undersöktes med siktning. 50 gram aska vägdes upp med två decimalers noggrannhet. Askan fraktionerades i en siktapparat av märket Retsch där frekvensen (angiven i procent) varierades mellan 50-80 %. Siktningen pågick i fem minuter. För pellet- och flisaskan används sju sållstorlekar 2,0; 1,4; 1,0; 0,63; 0,4; 0,2 och 0,1 millimeter. Askan från ENA innehöll grövre partiklar och efter provsällning anpassades storleken på sällan till 4,0; 2,8; 2,0; 1,4; 1,0 och 0,63 millimeter. För flis- och ENA-askan som var betydligt fuktigare än pelletsaskan, genomfördes även siktningar efter att askan torkats (105 °C, 24 h).

5.3 Försöksuppställning

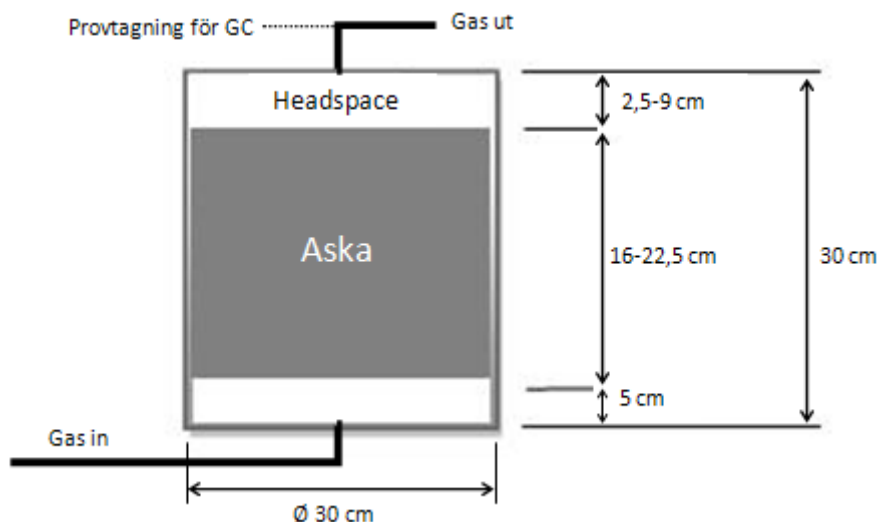
Figur 7 visar en översikt över försöksuppställningen. Gasen som används vid försöken har en bestämd sammansättning på 65 % metan och 35 % koldioxid, vilket är i nivå med de halter som återfinns i biogas [8]. Gasflödet justerades med en tryckregulator och flödet uppgick till 1,5-2,1 L/h/kg fuktad aska för merparten av försöken, vilket var i nivå med liknande studier av Mostbauer [21]. För att undersöka vilken effekt flödet hade på processen gjordes även en del försök med högre flöde, 3,6-3,9 L/h/kg fuktad aska.



Figur 7. Översikt över försöksuppställning. Figuren visar försöksuppställningen som den såg ut vid 1-steps-försöken. Vid 2-steps-försöken var ytterligare en behållare kopplad i serie.

Gasen från flaskan leddes genom en RITTER gasmätare, vilken registrerade den ackumulerade mängd gas som passerat. Gasmätaren lästes av manuellt och tidsintervallet mellan mätningarna angavs i hela sekunder. I bilaga 2 finns en mer detaljerad beskrivning av gasmätaren. För att validera mätvärden från gasmätaren vägdes gasflaskan och vikten angavs i kilogram med två decimalers noggrannhet (våg av märket VETEK).

Efter gasmätaren passerade gasen ett vattenlås och leddes därefter in i botten på askbehållaren. Den cylinderformade askbehållaren rymde 20 L, höjden uppgick till 30 cm och innerdiametern 30 cm. Askbehållaren hade en mantel i glas som omgavs av ett 14 millimeter tjockt lager av isolering. Botten samt lock var av fyra centimeter tjock plast. Innan försöken fylldes askbehållaren med ungefär tolv liter fuktad aska. Askbädden var upphöjd fem centimeter från botten och låg på en viraduk samt ett grovt stålnät. En liten variation i inväg volym aska medförde att *headspace*, se figur 8, varierade mellan försöken, från två till nio centimeter.



Figur 8. Behållare för askförsök. Askbädden vilade på ett nät och var upphöjd från botten. Volymen invägd aska varierade något mellan de olika försöken, 11-13 L.

Gasen passerade askbädden och ut genom locket på behållaren. Direkt vid utloppet skedde provtagning där två milliliter gas samlades upp för senare analys i gaskromatograf (GC). Efter utloppet leddes gasen genom ett vattenlås och vidare ut i ett dragskåp. Vid provtagningstillfällen samlades gas upp i en gaspåse under tio minuter istället för att släppas direkt ut i dragskåpet. Gaspåsens innehåll analyserades därefter i en gasanalysator med infraröd teknik (GA2000, Geotechnical Instruments). GA2000 angav gassammansättningen i procent för metan, koldioxid och syrgas samt antal miljondelar (ppm) kolmonoxid respektive svavelväte. Om summan av metan, koldioxid och syrgas inte uppgick till 100 % angavs resterande del som en balans.

Temperaturen i askbehållaren mättes genom det rör som var fäst i locket och som nådde ner 16 cm i behållaren, se figur 7. Dessutom avlästes temperaturen på ingående respektive utgående gas. Mängden vattenånga i en gas avgörs av relativ fuktighet, tryck och temperatur [31]. Försöken utfördes vid atmosfärstryck och temperaturen på ingående och utgående gas var känd. Däremot saknades möjlighet att mäta och kontrollera den relativa fuktigheten. Från gasflaskan flödade torr gas genom ett vattenlås och vidare in i askbehållaren. Gasens relativa fuktighet antogs vara 100 % efter vattenlåset. Antagandet innebar att askbehållaren tillfördes vatten under försöken men mängden var försumbart liten, mindre än nio gram under angivna förutsättningar (1 atm, rumstemperatur, 100 % rel. fuktighet, under tiden från uppstart tills försöket avbröts).

Temperaturen i askbehållaren var konsekvent högre än rumstemperaturen (på grund av exoterma reaktioner i askan), vilket innebar att utgående gas kunde innehålla mer vatten än ingående gas. När utgående gas kylades ner till rumstemperatur kondenserade en del av ångan. Försöksuppställningen var utrustad med en enklare kondensfälla, vars syfte var att fånga upp kondenserat vatten och möjliggöra fri väg för gasen i ledningen.

Det fanns en säkerhetsventil kopplad till askbehållaren för att säkerställa att det inte blev för högt övertryck. Om övertrycket i askbehållaren uppgick till mer än 14 cm vattenpelare, motsvarande 0,014 bars övertryck, leddes gasen genom säkerhetsventilen och ut i dragskåpet.

Vid tre försök kompletterades försöksuppställningen med ytterligare en askbehållare som kopplades i serie med den befintliga askbehållaren. Syftet med 2-steps-försöken var att använda behandlad aska från tidigare försök i första askbehållaren och obehandlad aska i den sista askbehållaren. Den tidigare behandlade askan i första askbehållaren fungerade då som ett förfilter till den andra askbehållaren, vilken innehöll färsk obehandlad aska.

5.4 Genomförda försök

Driftparametrarna samt en beskrivning av genomförda försök finns sammanfattade i tabell 6. Försöken inleddes med att aska blandades med vatten till önskad fukthalt uppnåddes. Fukthalten angavs som kvoten mellan vatten och torr aska, L/S (Liquid/Solid). Askan blandades väl, vägdes och placerades i askbehållaren.

Behållaren förslöts och gas tillfördes i botten. Under försökens gång togs prov på utgående gas och temperatur, gasvolym och vikt på gasflaskan lästes av. Mot slutet av försöken tappade askbädden effektivitet och koldioxid kunde så småningom detekteras i utgående gas. Försöken avslutades då koldioxidhalten uppgick till 20-25 % i utgående gas. Det ingående gasflödet angavs i liter gas per kilogram invägd aska och timme. Den genomsnittliga rumstemperaturen varierade en del mellan försöken, från 15 till 21 °C och det har föranlett att gasflödet justerats till 20 °C i tabell 6.

Tabell 6. Sammanställning över utförda försök. I tabellen är försöken grupperade efter typ (1-steps-försök eller 2-steps-försök). Vid en del försök där askan behandlas en andra gång har inte askbehållaren öppnats mellan försöken. Det är anledningen till att det saknas uppgifter om vilken fuktkvot askan har då det senare försöket börjar (gäller försök 6 och 9).

Försök			Invägd fuktad aska kg	Fuktkvot		Rumstemp °C	Flöde in* L/h/kg aska
nr	Aska	Beskrivning		L/S (liquid/solid)	motsv. TS (%)		
1	Pellets	1-steg med färsk askblandning	7,1	0,42	70,5	21	2,0
8	Pellets	1-steg med färsk askblandning	6,5	0,43	70	15	3,7
3	ENA	1-steg med färsk askblandning	7,3	0,43	70	21	1,5
5	Flis	1-steg med färsk askblandning	8,1	0,34	68,6	19	2,0
2	Pellets	1-steg. Försök 1 omblandad	7,2	0,31	76,3	21	2,0
4	ENA	1-steg. Försök 3 omblandad och ompackad	7,3			19	2,1
6	Flis	2-steg. 1:a behållaren. Aska efter försök 5				17	1,7
7	Flis	2-steg. 2:a behållaren. Färsk askblandning	6,3	0,12**	89,4	17	2,0
9	Pellets	2-steg. 1:a behållaren. Aska efter försök 8				16	3,9
10	Pellets	2-steg. 2:a behållaren. Färsk askblandning	6,2	0,25	79,6	16	3,9
11	Pellets	2-steg. 1:a behållaren. Försök 9 omblandad	6,8	0,33	75,4	15	3,6
12	Pellets	2-steg. 2:a behållaren. Försök 10 omblandad	6,0	0,17	85,5	15	3,8

*Flödet justerat till 20 °C

** Askan har inte tillförts vatten innan försöket. Fuktkvot densamma som askan hade vid inhämtningstillfället

5.5 Analyser

5.5.1 Sammansättning, TS och glödförlust

Askans kemiska sammansättning, andel torrs substans och glödförlust vid 1 000 °C bestämdes genom analyser från ackrediterat företag, se bilaga 1 för analysresultat och använda metoder. Därutöver gjordes egna analyser för att undersöka askans torrs substans samt dess glödförluster vid olika temperaturer. Analyserna utfördes på behandlad respektive obehandlad aska. Torrs substanshalten bestämdes genom att hetta upp proven till 105 °C under 24 timmar [32]. Glödförlusten undersöktes

vid 550 °C och i en del fall även vid 350, 650, 750, 850 samt 1 000 °C. Varaktigheten i varje temperaturintervall var sex timmar.

Resultatet från glödningen angav hur stor del av torrsubstansen som försvann vid upphettning till den valda temperaturen under sex timmar. Glödförlusten vid 550 °C består till exempel av bundet vatten, oorganiskt kol i karbonater samt av oförbränt organiskt och elementärt kol [33]. Bundet vatten utgörs exempelvis av kristallint vatten (till exempel $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eller som hydroxider (till exempel $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Kalciumkarbonat som bildas under karbonatiseringen sönderdelas i koldioxid och kalciumoxid vid upphettning. I den litteratur som undersökts finns det emellertid olika uppgifter om vilken temperatur som krävs för att sönderdela kalciumkarbonat, se tabell 7. De flesta referenserna anger att kalciumkarbonat upplöses inom stora temperaturintervall och enligt referenserna [16] och [20] kan upplösningen påbörjas redan vid 450 °C. Det innebär således att vikt förlusten som registreras då askan upphettas till 550 °C kan bestå av koldioxid som avgått från kalciumkarbonater. För att undersöka hur askans glödförlust varierar med temperatur har satsvisa upphettningar gjorts i temperaturintervallet 105-1 000 grader. Utrustningen som använts medger inte att vikt förlusten kan registreras kontinuerligt under upphettning. Det är anledningen till att upphettningen har gjorts satsvis, där proven hettats upp i sex timmar varefter ugnen slagits av för att låta proven svalna. Proven har därefter vägts innan ugnen startats på nytt för glödning vid nästa temperatur.

Tabell 7. Kalciumkarbonat upplöses vid upphettning. Tabellen visar inom vilka temperaturintervall upplösningen kan ske enligt genomgången litteratur.

Från T (°C)	till T (°C)	referens
450		16
800	950	17
650	800	19
900	1000	34
450	850	20
600	750	24

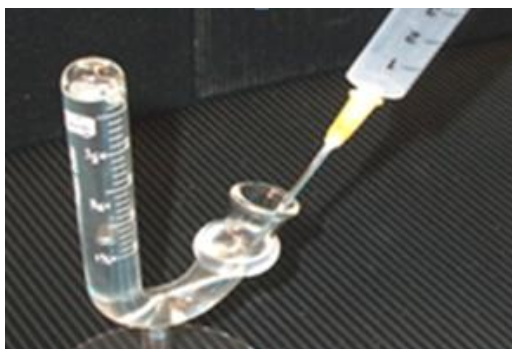
5.5.2 Metan

Bestämning av metanhalt i utgående gas gjordes med två metoder, direkt vid provtagningstillfället med GA2000 och senare efter avslutat försök genom gaskromatograf. Noggrannheten på den senare metoden är högre och vid resultatredovisning är det metanhalt från GC-analyser som avses.

Analyserna med gaskromatograf utfördes vid 20 °C. Temperaturen på gasen vid provtagningstillfällena varierade emellertid och därför korrigerades resultaten från gaskromatografen mot aktuell temperatur i behållaren vid varje provtagningstillfälle. I bilaga 2 återfinns en mer detaljerad beskrivning av de två metoderna.

5.5.3 Koldioxid

Koldioxidhalten i behållarens utgående gas bestämdes med två olika metoder, dels genom GA2000, dels genom absorption i NaOH-lösning (se även bilaga 2). Den senare metoden beskrivs av Jarvis et al. [35] och innebär att fem milliliter gas tillförs i en graderad glastub innehållande 7 M NaOH, se figur 9. Om det finns koldioxid i gasen löser den sig i den starkt basiska lösningen, vilket medför att gasvolymen minskar. Minskningen i volym är ekvivalent med volymen koldioxid i det ursprungliga provet.

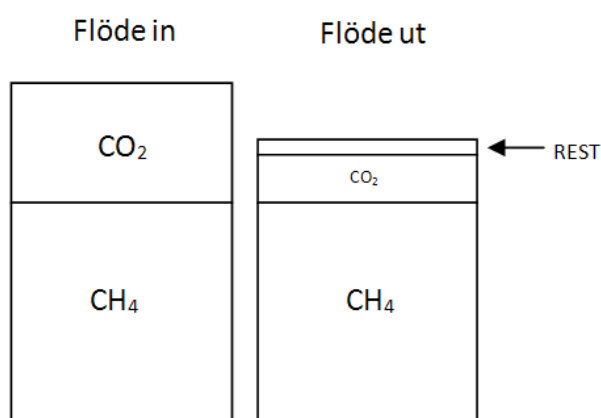


Figur 9. Graderat rör för bestämning av koldioxidhalt.

5.5.4 Koldioxidupptag

Upptaget av koldioxid i askan bestämdes utifrån flödesberäkningar och erhöles genom att subtrahera mängden koldioxid som lämnade askbehållaren i utgående gas med mängden koldioxid som tillfördes askbehållaren. Flödet på ingående gas var känt utifrån avläsning av gasmätaren.

Försökssupställningen saknade gasmätare för att bestämma volymen av utgående gas, vilket föranledde att utgående gasflöde bestämdes genom beräkningar. Metan antogs vara inert i processen, vilket innebar att ingående volym metan var densamma som utgående volym metan. Upptaget av koldioxid i askbädden medförde att volymflödet av koldioxid in respektive ut från askbehållaren skiljde sig åt, se figur 10.



Figur 10. Från figuren framgår det hur proportionerna av ämnen skiljer sig åt mellan ingående och utgående gas. Upptaget av koldioxid i askbehållaren medför att utgående flöde är lägre än ingående flöde. Figuren visar situationen vid slutet av ett försök där koldioxid har brutit igenom bädden.

Från figur 10 framgår det att utgående gas innehåller en andel som betecknas REST. Det var den balans som uppstod om summan av analysvärdena för metan och koldioxid i utgående gas inte uppgick till 100 %. Ingående flöde angavs för torr gas eftersom gasmätaren var placerad före vattenlåset. Utgående gas innehöll däremot en del fukt, vilket det togs hänsyn till vid beräkning av flödet ut genom posten REST.

Vid 2-steps-försöken saknades möjlighet att mäta gasflödet in i den andra askbehållaren. Det innebar att både ingående och utgående gasflöde till den andra behållaren baserades på beräkningar, vilka utgick ifrån posten REST och hur mycket koldioxid som bundits upp i behållarna.

5.5.5 Titring

Titring med syra tillämpades för att undersöka hur pH varierade för obehandlad respektive behandlad aska. Ett annat syfte med titringen var att undersöka hur mycket karbonater (CO_3^{2-}) det fanns, vilket indirekt gav hur mycket koldioxid som avgick under titringen. En lösning bestående av 0,5 g aska och 10 g vatten titrerades med 10 N H_2SO_4 och titringen pågick till pH understeg 4,5.

6 Resultat

6.1 Askans egenskaper och sammansättning

6.1.1 Torrsubstans

Flisaskan inhämtas från en container som läcker in en del nederbörd, vilket bidragit till att fukthalten i askan är 11 %. Hade containern varit tät försluten skulle flisaskans fukthalt sannolikt varit i nivå med värdet för pelletsaskan, ca 0,5 %. Askan vid ENA Energi i Enköping hanteras genom våtutmatning, vilket är anledningen till den höga fukthalten på 52 %, se kapitel 5.1, tabell 5.

6.1.2 Torrdensitet

Pellets- och ENA-askan uppvisar liknande torrdensitet medan flisaskan har något högre densitet, se kapitel 5.1, tabell 5. Det stämmer väl överens med den visuella iakttagelsen av flisaskan som upplevs mer kompakt och det kan förklaras av att den även innehåller flygaska till skillnad från pellets- och ENA-askan som är bottenaskor.

6.1.3 Kemisk sammansättning

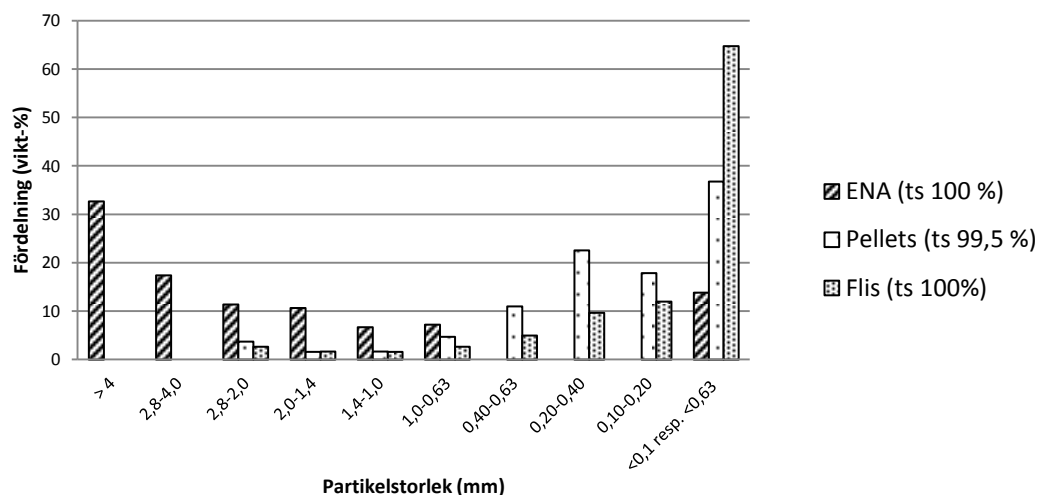
Ett ackrediterat företag har analyserat sammansättningen i de olika askorna, se tabell 5 och bilaga 1. Det kan vara värt att påpeka att analysen inte ger svar på vilka föreningar som finns i askan utan endast fördelningen mellan olika ämnen. Exempelvis anges allt kisel som silikat (SiO_2) även om den verkliga fördelningen av kisel består av diverse kombinationer av silikater och metaller (K, Na, Ca, Mg, Al), se kapitel 4.2.4, tabell 4.

För att få effektiv karbonatisering krävs bland annat god tillgång på fri kalciumoxid. Analysvärdet i tabell 5 ger emellertid endast svar på hur mycket kalcium det finns i provet och säger ingenting om hur mycket fri kalciumoxid det finns. Som framgår i tabell 4 (kap. 4.2.4) kan kalcium ingå i till exempel kalciumkarbonat, kalciumsilikater och som fri kalciumoxid. Dessutom kan kalcium föreligga som kalciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) om det någon gång funnits fukt i askans omgivning.

Pellets- och flisaskan innehåller relativt mycket kalcium, kalium, natrium samt fosfor och mindre kisel samt aluminium jämfört med ENA-askan. Det är som nämnt ovan oklart hur mycket fri kalciumoxid det finns i respektive aska men utifrån pellets- och flisaskans höga andel av kalcium jämfört med ENA är det rimligt att anta att potentialen att fånga upp koldioxid bör vara bättre med pellets- och flisaska jämfört med ENA-aska.

6.2 Fraktionering

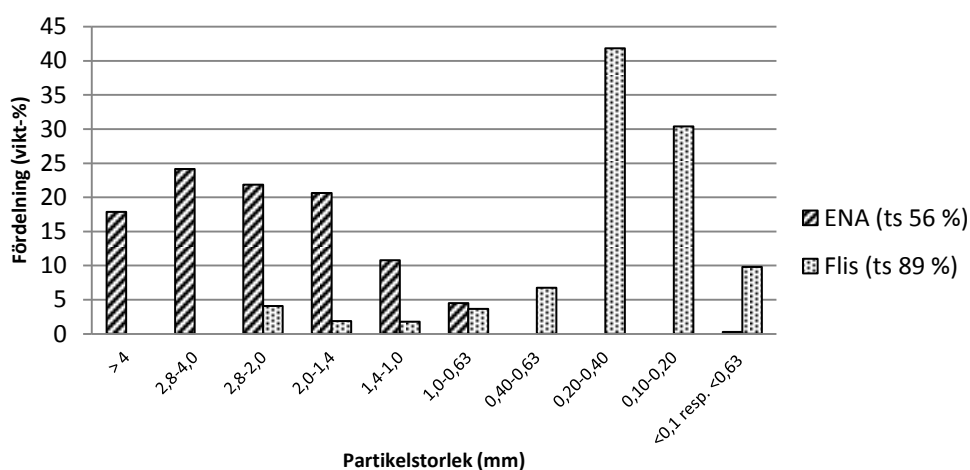
De olika askorna som använts i studien skiljer sig en hel del ifrån varandra vad gäller sammansättning och utseende. Figur 11 visar resultatet från siktning av torkad aska.



Figur 11. Fraktionsfördelning för torkad aska. ENA-askan innehåller betydligt högre andel grova partiklar jämfört med pellets- och flisaska. På grund av ENA-askans låga andel av fina partiklar justerades sällstorleken för denna aska. Därför anger stapeln längst till höger två sällstorlekar, <0,63 mm för ENA-askan och <0,1 för övriga.

ENA-askan innehöll mestadels grövre partiklar i form av oförbränt bränsle och slaggprodukter från eldstaden. Pellets- och flisaskan var däremot finkornig och huvuddelen av partiklarna var mindre än 0,4 millimeter. Sällstorleken justerades då ENA-aska siktades på grund av dess stora innehåll av grova partiklar. Det är anledningen till att staplarna längst till höger i figur 11 visar resultatet för två olika siktar, mindre än 0,63 millimeter för ENA-askan och mindre än 0,1 millimeter för pellets- och flisaskan.

Flis- och ENA-askan siktades även i fuktigt tillstånd, se figur 12. Fuktad aska uppvisade grövre partikelfördelning jämfört med torkad. Det fanns till exempel inga partiklar som var mindre än 0,63 millimeter för ENA-askan i vått tillstånd, vilket kan jämföras med 14 % som var fallet då askan var i torr.



Figur 12. Fraktionering av fuktig aska. ENA-askan i fuktigt tillstånd innehåller inga fraktioner som är mindre än 0,63 millimeter.

6.3 Koldioxidupptag

6.3.1 Pelletsaska

1-steps-försök

Tre försök har genomförts där pelletsaska har behandlats i ett steg, det vill säga att försöksuppställningen har bestått av en askbehållare. Försök 1 och 8 har utförts utifrån liknande förutsättningar bortsett från det ingående gasflödet som varit högre för försök 8, se tabell 8. Det högsta koldioxidupptaget uppgick till 0,17 g CO₂/g torr aska och åstadkoms under försök 1. Efter att askan från försök 1 hade vägts ut, blandats om och provtagits, behandlades den ytterligare en gång (försök 2). Den andra behandlingen av askan gav ett upptag på 0,05 g CO₂/g torr aska och med försök 1 inräknat uppgick den totala kapaciteten för askan till 0,22 g CO₂/g torr aska.

Tabell 8. 1-steps-försök utfört på pelletsaska. Försök 2 är utfört på aska från försök 1 med omblandning av askan mellan försöken.

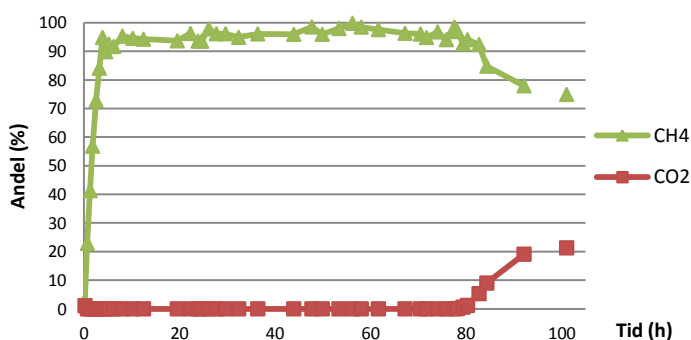
Försök		Fukt-kvot	Flöde	Tid till genombrott	CO ₂ -upptag fram till genombrott	CO ₂ -upptag totalt	CH ₄	
nr	Beskrivning	L/S	L/h/kg aska*	h	g CO ₂ /g torr aska		max (%)**	medel (%)***
1	1-steg. Färsk askblandning	0,42	2,0	78	0,149	0,174	98,9	95,6
2	1-steg. Försök 1 omblandad	0,31	2,0	5		0,046	93,8	
8	1-steg. Färsk askblandning	0,43	3,8	35	0,122	0,134	98,1	99,5

* Flödet är justerat till 20 °C

** Anges som medelvärdet av de tre högsta mätvärdena

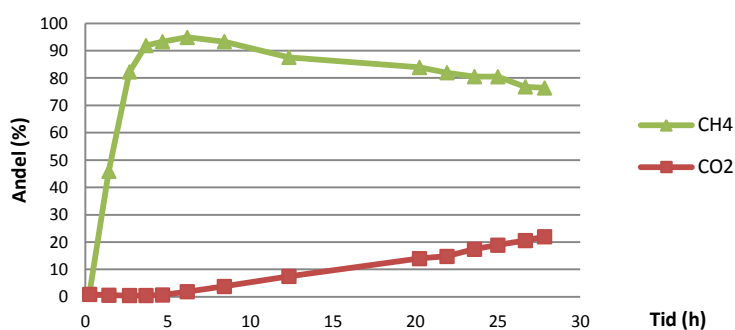
*** Metanhalten anges även som ett medelvärde för försök som har behandlat färsk aska. Medelvärdet gäller metanhalten fram till genombrott av koldioxid

Gashalterna för metan och koldioxid i utgående gas under försök 1 redovisas i figur 13. Metanhalten stiger inledningsvis kraftigt och efter åtta timmar har den uppnått ca 96 %. Denna metanhalt upprätthålls fram till dess att koldioxid börjar detekteras i utgående gas. Genombrottet av koldioxid sker efter 78 timmar och halten stiger därefter relativt snabbt upp till 20 %.



Figur 13. Resultat från försök 1 där färsk pelletsaska behandlats. Koldioxid detekteras först i utgående gas efter 78 timmar.

Försök 2 utgår ifrån askan som behandlats i försök 1. Askan blandas om mellan försöken, vilket medför att luft tillförs gasvolymen i askans porer. Figur 14 visar resultatet för försök 2. Från grafen framgår det att metanhalten stiger kraftigt upp till 95 % och att den därefter sakta avtar ner mot 75 %. Koldioxid detekteras efter fem timmar och halten stiger sedan sakta, vilket korrelerar väl med den sjunkande metanhalten. Försök 2 visar tydligt att det finns ytterligare potential i askan som tidigare genomgått en behandling. Upptaget i försök 2 motsvarar 20 % av askans totala koldioxidupptag som uppgår till 0,22 g CO₂/g torr aska.



Figur 14. Resultat från försök 2 där aska från försök 1 behandlas ytterligare en gång. Koldioxid detekteras redan efter fem timmar i utgående gas men halten stiger därefter sakta upp mot 20 % innan försöket avbryts.

2-steps-försök

Försök 2 visar att det är möjligt att fånga koldioxid även från tidigare behandlad aska och dessa resultat har föranlett att försöksuppställningen kompletterats med ytterligare en askbehållare. Syftet med 2-steps-försöken är att tidigare behandlad aska placeras i första behållaren som på så sätt fungerar som ett förfilter till den andra behållaren, vilken är försedd med färsk aska. Behållarna är kopplade i serie och försöken pågår till dess att koldioxid detekteras i utgående gas från den sista behållaren.

Aska från försök 8 har använts som förfilter i följande 2-steps-försök för pelletsaska. Behållaren med aska från försök 8 har inte öppnats mellan försöken och på så sätt undviks att luft aktivt tillförs systemet. Den andra behållaren laddas med färsk aska, behållarna kopplas i serie och gasflödet släpps på. I tabell 9 redovisas resultaten från 2-steps-försöket. För att förenkla redovisningen numreras varje behållare, första behållaren benämns som försök 9 och andra behållaren som försök 10. Det totala koldioxidupptaget i första behållaren fås genom att summera försök 8 och 9 och uppgår till 0,20 g CO₂/g torr aska.

Tabell 9. 2-steps-försök utfört på pelletsaska. Askan i den första av de två askbehållarna har behandlats tidigare under försök 8 och fungerar som ett förfilter till den fräska askan i 2-steps-försökets sista behållare.

Försök		Fukt-kvot	Flöde	Tid till genombrott	CO ₂ -upptag fram till genombrott	CO ₂ -upptag totalt	CH ₄	
nr	Beskrivning	L/S	L/h/kg aska*	h	g CO ₂ /g torr aska		max (%)**	medel (%)***
8	1-steg. Färsk askblandning	0,43	3,7	35	0,122	0,134	99,5	98,1
9	2-steg. 1:a behållaren. Aska efter försök 8		3,9			0,068	86,6	
10	2-steg. 2:a behållaren. Färsk askblandning	0,25	3,9	51	0,112	0,12	96,9	93,1

* Flödet är justerat till 20 °C

** Anges som medelvärdet av de tre högsta mätvärdena

*** Metanhalten anges även som ett medelvärde för försök som har behandlat färsk aska. Medelvärdet gäller metanhalten fram till genombrott av koldioxid

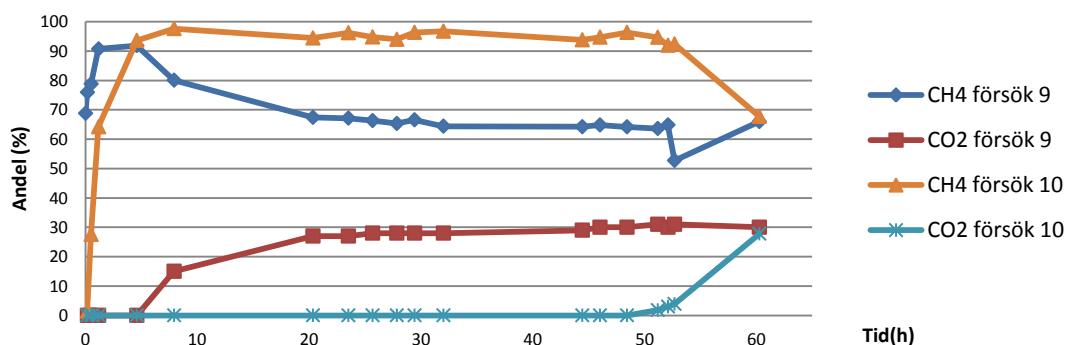
Upptaget i den andra behållaren är 0,12 g CO₂/g torr aska, vilket är lägre jämfört med liknande försök där färsk pelletsaska behandlas en omgång (försök 1 och 8). Den låga fukthalten kan vara en anledning till att försök 10 ger sämre resultat. Vid utvägning av försök 10 visar det sig att askans fukthalt varierar där fuktig aska påträffas i kantzonen medan askan i mitten är extra torr, se figur 15. Analys av askan visar att fukthalten är 20 % i kantzonen och 9 % i mitten av behållaren. Den genomsnittliga fukthalten uppgår till 14 %. Uttorkningen i mitten kan bero på att temperaturen är som högst i det området och att gasen som passerar där innehåller mer vattenånga än kallare områden i behållaren. Askan i ytterzonen kyls av behållarens mantel på grund av den låga

rumstemperaturen (16 °C vid försöket) och det innebär att en del vattenånga kondenserar, vilket ger upphov den fuktiga kantzonen. Varierande fukthalt i askbäddarna har endast observerats visuellt efter försök 10. Det som särskiljer försök 10 jämfört med andra pelletsförsök (1, 2 och 8) är att omgivningstemperaturen är låg och att fuktkvoten på den inväga askan är betydligt lägre, 0,25 jämfört med 0,43 som var fallet för försök 1 och 8.



Figur 15. Vid öppnande av askbehållaren efter försök 10 observerades tydligt att askan i mitten av behållaren torkat ut.

Koldioxid- och metanhaltarna för 2-steps-försöket redovisas i figur 16. Metanhalten i den första behållaren ställer snabbt in sig på sin högsta nivå kring 90 %. Därefter avtar metanhalten och efter ungefär 20 timmar är nivån nere kring 65 %. Summan av metan och koldioxid i första behållaren är endast 90 % under försökets inledande timmar. Den resterande delen består troligen av luft och vattenånga. Även om första behållaren inte har öppnats efter försök 8 kan luft ha kommit in på grund av otätheter och undertryck i behållaren. Efter det att ett försök avslutats och gaskranarna stängts är det nämligen troligt att en viss karbonatisering kan fortsätta i behållaren och att den mängd koldioxid som finns i porvolymen fastläggs som karbonat. Fastläggningen medför att det bildas ett undertryck i behållaren, vilket även har observerats då kranarna till behållaren har öppnats.



Figur 16. Resultatet från 2-steps-försök med pelletsaska. Koldioxid detekteras tidigt i den utgående gasen från den första behållaren. Efter 51 timmar detekteras även koldioxid ut från den andra askbehållaren.

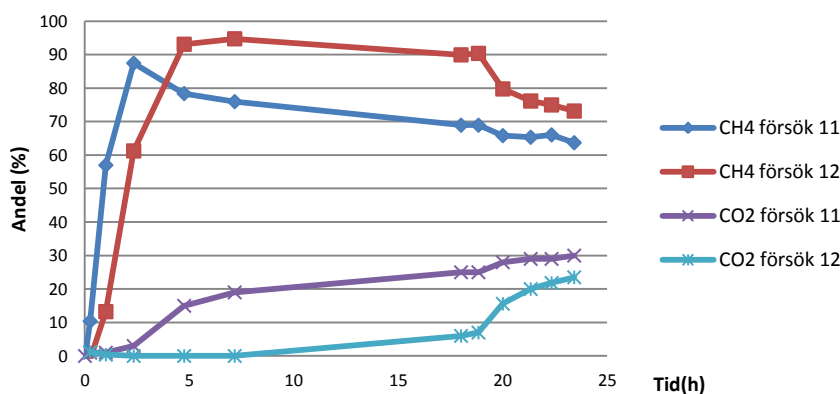
Uttorkningen som påvisades i behållaren efter försök 10 kan ha inneburit att karbonatiseringen avstannat i förtid. För att se om det fanns mer potential samt om uttorkningen skulle upprepas gjordes ytterligare ett 2-steps-försök där omblandad aska från försök 9 och 10 användes, se tabell 10. Omblandningen medför att det initialt finns luft i båda behållarna, vilket tydligt påverkar metanhalten i utgående gas vid uppstart av försöket, se figur 17.

Tabell 10. Det första 2-steps-försöket med pelletsaska följdes av ytterligare ett 2-steps-försök, vars resultat redovisas i tabellen. Vid detta 2-steps-försök användes omblandad aska från försök 9 och 10.

Försök		Fukt-kvot	Flöde	Tid till genombrott	CO ₂ -upptag totalt	CH ₄
nr	Beskrivning	L/S	L/h/kg aska*	h	g CO ₂ /g torr aska	max (%)**
11	2-steg. 1:a behållaren. Försök 9 omblandad	0,33	3,6	0	0,033	80,6
12	2-steg. 2:a behållaren. Försök 10 omblandad	0,17	3,8	18	0,028	92,8

* Flödet är justerat till 20 °C

** Anges som medelvärdet av de tre högsta mätvärdena



Figur 17. Det andra 2-steps-försöket på pelletsaska. Omblandningen har god effekt på koldioxidupptaget, vilket visas av att koldioxidhalten stiger betydligt långsammare jämfört med vad fallet var för försök 9 och 10.

Koldioxiden bryter direkt igenom första behållaren och redan efter sju timmar är halten uppe i 20 %. Därefter stiger koldioxidhalten långsamt och når upp mot 30 % vid försökets avslut. Upptaget i första behållaren är 0,033 g CO₂/g torr aska, vilket är högt med tanke på att askan tidigare genomgått två behandlingar (försök 8 och 9). Det totala upptaget i askan efter tre behandlingar är 0,24 g CO₂/g torr aska.

Metanhalten i utgående gas från andra behållaren stiger inledningsvis till 95 % och avtar därefter långsamt. När väl koldioxid börjar detekteras i utgående gas, stiger halten snabbt till drygt 20 % under loppet av några timmar. Koldioxidupptaget i andra behållaren är 0,028 g CO₂/g torr aska. Denna aska har genomgått en tidigare behandling (försök 10) och askans totala upptag uppgår till 0,15 g CO₂/g torr aska.

6.3.2 ENA-aska

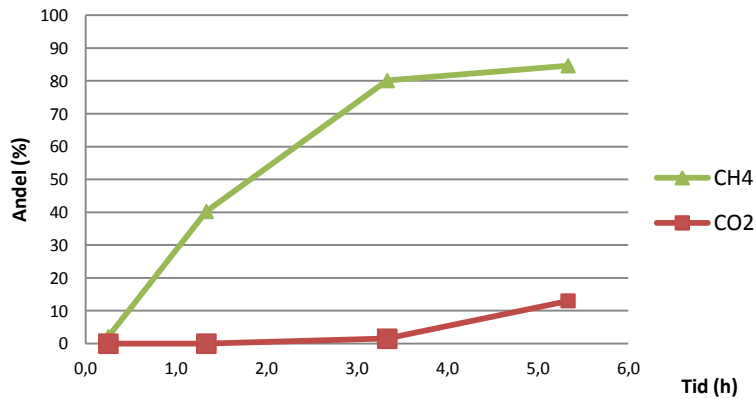
Askan från ENA Energi i Enköping har behandlats genom två försök, se tabell 11. Under det inledande försök 3 detekterades koldioxid redan efter tre timmar, se figur 18. Det tidiga genombrottet gav misstankar om att askbädden var för porös och att kanalbildning bidragit till att koldioxid kunde detekteras redan efter några timmar. Därför avbröts försöket efter drygt fem timmar, askan togs ut, blandades om och vägdes åter in. Vid denna invägning placeras askan i tunna lager och varje lager kompakteras ordentligt. Behållaren förslöts och försök 4 kunde därmed starta. Omblandningen och packningen hade emellertid ingen effekt utan koldioxid kunde detekteras redan vid uppstart, se figur 19. Därefter steg koldioxidhalten snabbt upp till drygt 30 %, vilket är i nivå med halten på ingående gas (35 %). Det totala upptaget i askan var 0,012 g CO₂/g torr aska och det är till exempel 20 gånger sämre än upptaget för pelletsaskan.

Tabell 11. Resultat från försök med ENA-aska.

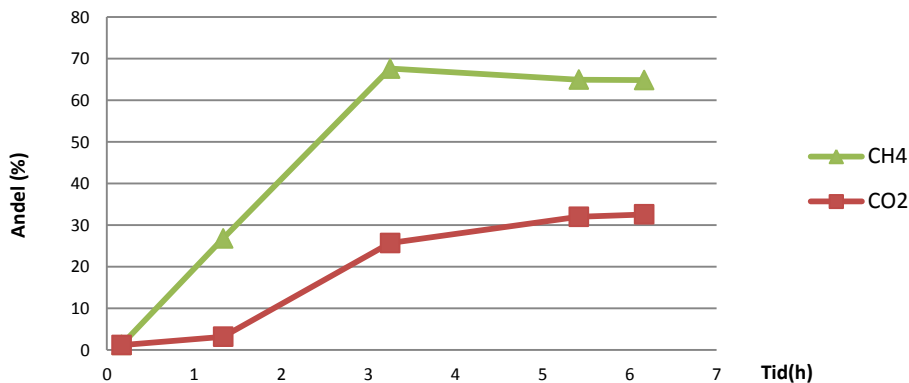
Försök		Fuktkvot	Flöde	Tid till genombrott	CO ₂ -upptag totalt	CH ₄
nr	Beskrivning	L/S	L/h/kg aska*	h	g CO ₂ /g torr aska	Max (%)**
3	1-steg. Färsk askblandning	0,43	1,5	3	0,007	82,4
4	1-steg. Försök 3 ompackad		2,1	0	0,005	67,3

* Flödet är justerat till 20 °C

** Anges som medelvärde av de två högsta mätvärdena



Figur 18. Första försöket med ENA-aska. Koldioxid detekterades i utgående gas redan efter tre timmar samtidigt som metanhalten bara nådde upp till 80 %.



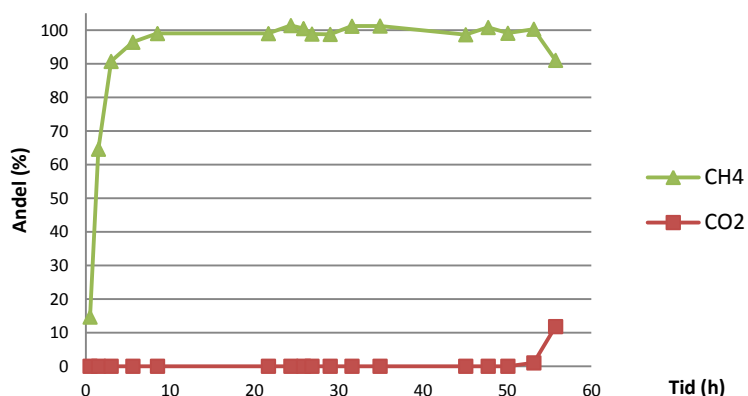
Figur 19. Resultat från försök 4. Askan från försök 3 togs ut och vägdes in på nytt. Den här gången komprimerades askan betydligt för att inte riskera att askbädden skulle vara för lucker. Det framgår av figuren att detta emellertid inte hade någon positiv effekt på koldioxidupptaget.

6.3.3 Flisaska

1-steps-försök

Ett försök har genomförts på flisaska i försöksuppställningen med en behållare (försök 5). Gasanalyserna med gaskromatograf visar att metanhalten är mycket hög fram till dess att koldioxid bryter igenom askbädden, se figur 20 och tabell 12. Flisaskan är den aska som ger högst metanhalt under drift jämfört med övriga 1-steps-försök.

Koldioxiden bryter igenom efter 53 timmar och kort därefter avslutas försöket. Behållaren öppnas inte utan askan används istället vid det efterföljande 2-steps-försöket. Det totala upptaget av koldioxid för försök 5 uppgår till 0,11 g CO₂/g torr aska.



Figur 20. Resultat från 1-steps-försök med flisaska (försök 5). Försöket hade en genomgående hög och jämn nivå på metanhalten.

2-steps-försök

Askans från försök 5 används som förfiltret i detta 2-steps-försök. Den andra behållaren innehåller färsk flisaska som inte har fuktats aktivt innan försöket. Det innebär att askans fuktkvot endast är 0,12 och det är alltså den fuktkvot askan har vid inhämtningstillfället. Resultatet från 2-steps-försöket är sammanställt i tabell 12 och figur 21.

Tabell 12. Resultaten från flisförsöken.

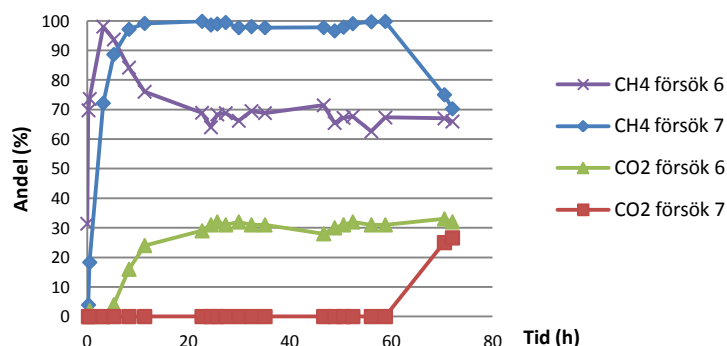
Försök		Fukt-kvot	Flöde	Tid till genombrott	CO ₂ -upptag fram till genombrott	CO ₂ -upptag totalt	CH ₄	
nr	Beskrivning	L/S	L/h/kg aska*	h	g CO ₂ /g torr aska		max (%)**	medel (%)***
5	1-steg. Färsk askblandning	0,34	2,0	53	0,100	0,105	101,3	99,6
6	2-steg. 1:a behållaren. Aska från försök 5		1,7	5		0,031	92,0	
7	2-steg. 2:a behållaren. Färsk askblandning	0,12	2,0	59	0,061	0,074	99,8	96,4

* Flödet är justerat till 20 °C

** Anges som medelvärdet av de tre högsta mätvärdena

*** Metanhalten anges även som ett medelvärde för försök som har behandlat färsk aska. Medelvärdet gäller metanhalten fram till genombrott av koldioxid

Metanhalten i förfiltret stiger inledningsvis till drygt 90 % men avtar därefter snabbt till 65-70 %. En förklaring till att gasen som lämnar förfiltret innehåller höga halter metan under de första timmarna är att det pågått en karbonatisering av gasen i askbehållaren efter att försök 5 avslutats. När väl 2-steps-försöket startas innehåller askans gasvolym därför till största del metan, se figur 21.



Figur 21. Resultat från 2-steps-försök med flisaska.

Upptaget av koldioxid i förfiltret uppgår till 0,031 g CO₂/g torr aska och tillsammans med den tidigare behandlingen under försök 5 är askans totala upptag 0,14 g CO₂/g torr aska. Upptaget i den andra behållaren är 0,074 g CO₂/g torr aska, vilket är lågt med tanke på att det är färsk aska som behandlas (jämför med försök 5). En förklaring till det låga resultatet är att askan var för torr för att det skulle uppstå effektiv karbonatisering. Vid utvågning av askan förekom dammbildning och askan upplevdes som torrare än vad fallet var för den invägda askan. Analysvärdet för fukthalten på den behandlade askan visade sig dock vara likvärdet med fukthalten på invägd aska, 89 %.

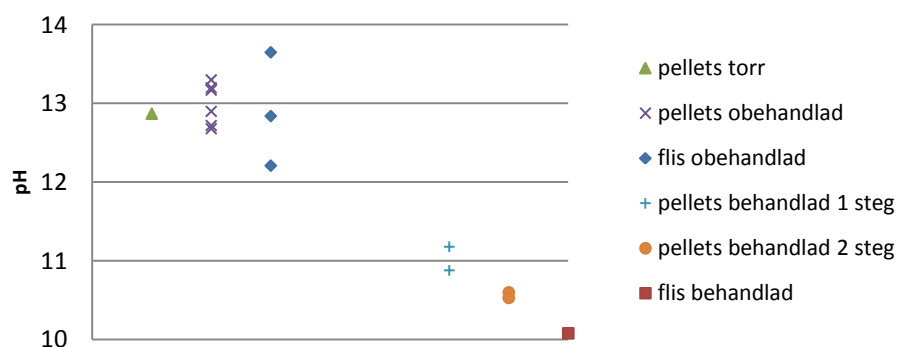
Det finns en tröghet för gasflödet genom askbädden och det är först efter fyra till åtta timmar från det att försöken startats som den ingående gasen ger fullt utslag på sammansättningen i den utgående gasen. Detta har iakttagits under samtliga försök oavsett asktyp och illustreras genom metanhalten under de inledande timmarna. Även om koldioxidhalten är noll från början tar det fyra respektive åtta timmar beroende på ingående flöde innan metanhalten uppnår sin högsta nivå.

6.3.4 Sammanställning koldioxidupptag

De genomförda försöken visar att pelletsaskan är den aska som har bäst förmåga att binda upp koldioxid. Den är nästan dubbelt så effektiv som flisaskan och 20 gånger effektivare än ENA-askan. Omblandning av behandlad aska följt av en andra behandling visar sig ge ytterligare upptag av koldioxid. Försök där det inte förekommit omblandning mellan försöken visar på sämre effektivitet jämfört med omblandad aska. Metanhalten håller över lag en hög nivå (95-100 %) fram till dess att koldioxid bryter igenom.

6.4 Titring

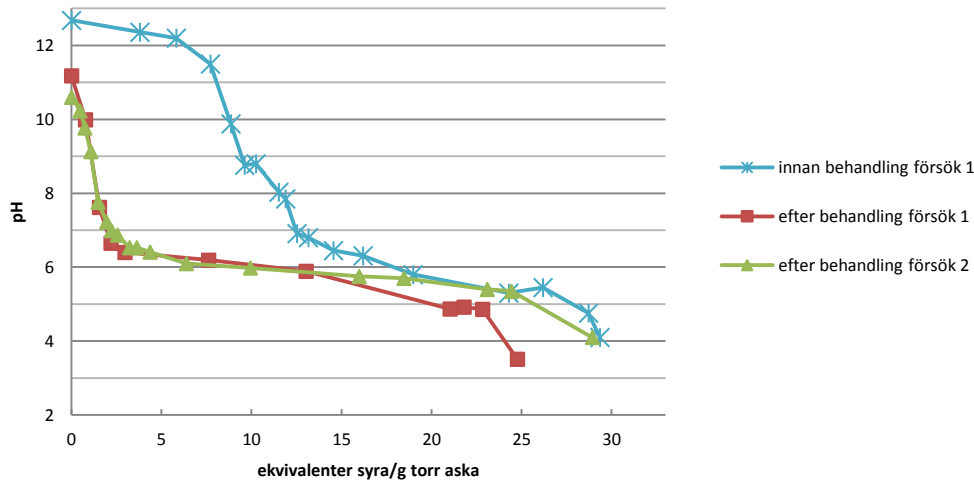
Obehandlad aska har generellt högt pH, se figur 22. Karbonatiseringen medför att vätejoner frisätts, vilket är förklaringen till att pH på behandlad aska är 2-3 enheter lägre jämfört med obehandlad. Flis- och pelletsaska har undersökts med titring. ENA-askans förmåga att binda upp koldioxid visade sig vara blygsam och därför har inga resurser lagts på att titrera denna aska.



Figur 22. Värdet på pH före respektive efter att askan genomströmmats av gas.

Figur 23 visar titreringen av pelletsaska före respektive efter behandling. Den obehandlade askan uppvisar inledningsvis god buffrande kapacitet vid pH kring 12 och det har att göra med dess betydande innehåll av hydroxider. Hydroxiderna frisätts då kalciumoxiden i den färska askan reagerar med det tillförda vattnet (se kapitel 3). Den tillförda syran neutraliserar hydroxiden och när den senare är förbrukad sjunker pH snabbt. Vid pH 8,5 syns en liten plattå, vilket indikerar att kalciumkarbonater buffrar lösningen. Upplösningen av kalciumkarbonater är emellertid långsam vid

högt pH (>7) och därför sjunker pH snabbt ner till 5-6 vid fortsatt tillsats av syra. Kring detta pH är upplösningen av kalciumkarbonater effektivare, vilket förklarar askans buffrande egenskaper i området. När pH stabiliserats under 4,5 kan all det tillgängliga kalciumkarbonatet anses vara upplöst (se figur 2, kapitel 3 för ingående förklaring).

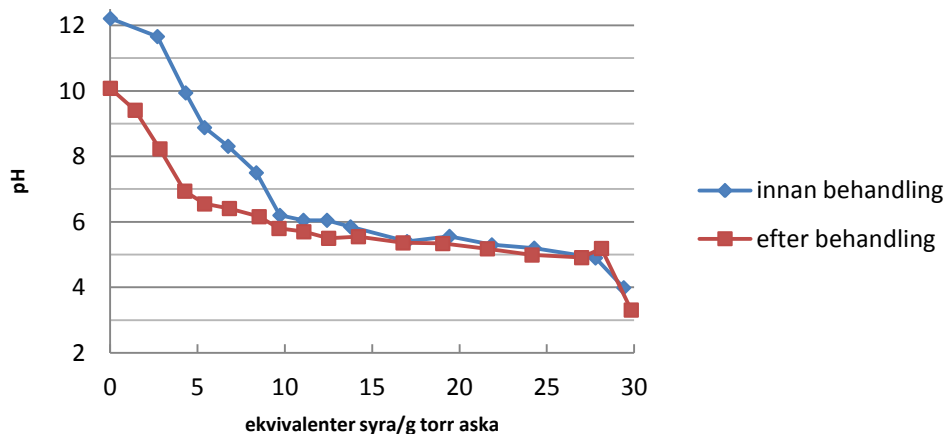


Figur 23. Resultat från titrering av pelletsaska före respektive efter behandling.

Den behandlade askan har inte någon buffrande kapacitet kring pH 12 eftersom hydroxidjonerna neutraliserats av vätejoner under karbonatiseringen, se figur 23. Vid titrering av den behandlade askan sjunker pH snabbt till 5-6. Det framgår av figuren att behandlad aska har högre buffringskapacitet kring pH 6 jämfört med obehandlad aska och det är väntat med tanke på att behandlad aska innehåller mer kalciumkarbonater än obehandlad (på grund av upptag av koldioxid). Titreringen av den behandlade askan i försök 2 (behandlad i två omgångar med omblandning mellan försöken) visar högre buffringskapacitet än den behandlade askan från försök 1 (en behandling). Även detta var väntat då askan i försök 2 bundit upp mer koldioxid än askan från försök 1.

Titrering av flisaskan uppvisar liknande beteende som pelletsaskan. Skillnaden är att obehandlad flisaska inte buffrar lika effektivt vid pH 12, se figur 24. Obehandlad flisaska buffrar däremot effektivt kring pH 6 och det tyder på att askan har en hög andel kalciumkarbonater även innan behandling.

Obehandlad pelletsaska buffrar jämförelsevis sämre i samma intervall, vilket tyder på att pelletsaskan innehåller av kalciumkarbonater i obehandlad aska är lägre jämfört med obehandlad flisaska. Det kan vara en anledning till att försöken med flisaska inte gav lika högt upptag av koldioxid som försöken med pelletsaska.



Figur 24. Titring av flisaska före respektive efter behandling.

6.5 Glödförlust aska

Glödförlusten vid 550 °C är negativ för pelletsaskan, vilket innebär att askans vikt har ökat då provet hettas upp från 105 till 550 °C (se kapitel 5.1, tabell 5 för analysresultat). Det kan förklaras genom att provet ursprungligen innehåller oorganiska föreningar som inte är fullständigt oxiderade och som därför kan oxideras vid upphettning. Det gäller till exempel krom(III)oxid (Cr_2O_3) och magnetit (Fe_3O_4) som kan oxideras till krom(IV)oxid (CrO_2) och hematit (Fe_2O_3) [36]. För flis- och ENA-askan är glödförlusten 5,5 respektive 7,5 % och det är troligt att huvuddelen av förlusten är i form av organiskt material.

Glödförlusten vid 1 000 °C för obehandlad aska är högst för flisaska (31 %) följt av pelletsaska (14 %) och ENA-aska, se även tabell 5. Dessa analyser är utförda av ackrediterat företag. Genom att ta differensen mellan glödförlusten vid 1 000 °C och vid 550 °C erhålls hur mycket av askans vikt som avgår mellan de olika temperaturerna. För pelletsaskan är förlusten 15 %, för flisaskan 25 % och för ENA-askan 2 %. Denna förlust kan användas som ett grovt mått på hur mycket kalciumkarbonat det fanns i askan innan den behandlades. Det innebär i så fall att flisaskan har karbonatiserats i högre utsträckning under lagring jämfört med övriga två och på så sätt tappat potential.

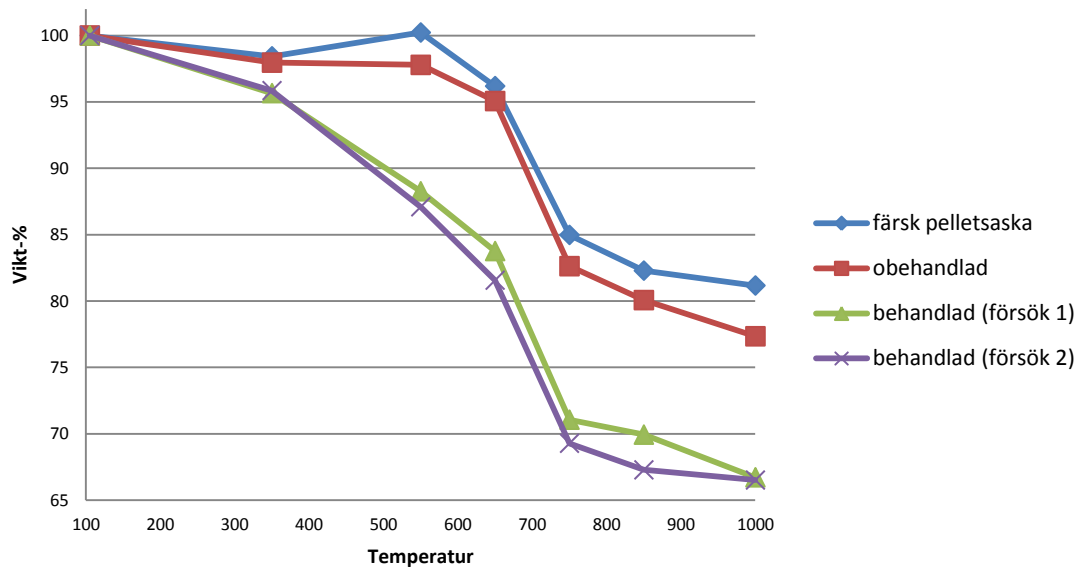
En del litteratur anger att kalciumkarbonater upplöses till CaO (s) och CO_2 (g) vid temperaturer över 550 °C, se kapitel 5.5.1. Om detta gäller kan glödförlusten mellan 550 och 1 000 °C anses vara ett mått på hur mycket koldioxid som avgått under upphettning. Genom att jämföra denna differens i glödförlust för obehandlad och behandlad aska fås ett mått på hur mycket koldioxid askan bundit under behandling. Denna metod för att bestämma upptaget av koldioxid är emellertid endast korrekt om följande gäller:

- Ingen upplösning av kalciumkarbonater vid $T \leq 550$ °C
- Glödförlusten mellan 550 och 1 000 °C består endast av koldioxid från upplösning av kalciumkarbonater

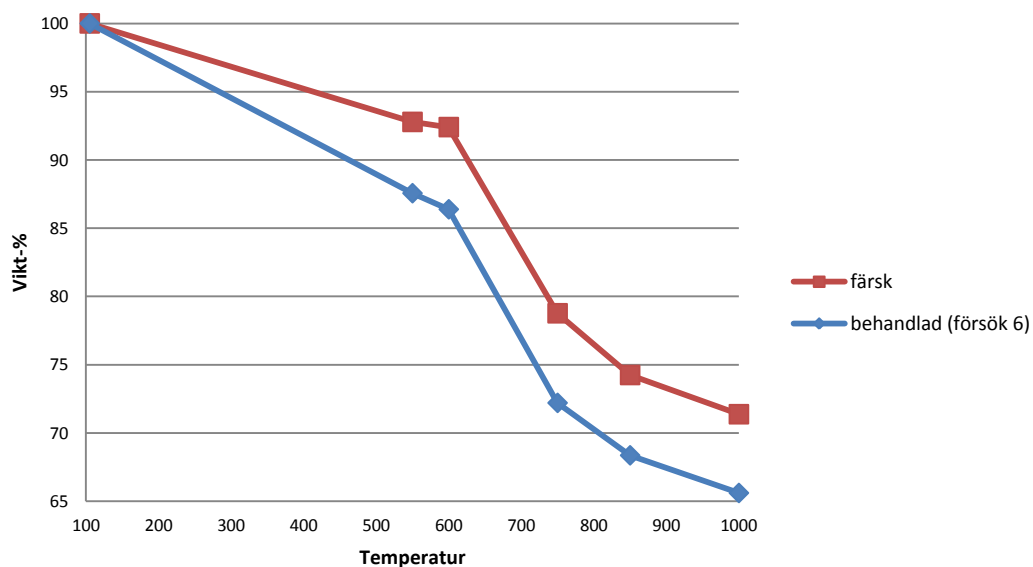
Det finns dock litteratur som visar att kalciumkarbonater kan börja upplösas vid lägre temperaturer än 550 °C, se kapitel 5.5.1. När det gäller glödförlusten mellan 550 och 1 000 °C kan den även bestå av bundet vatten som avgår då till exempel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ löses upp till CaO och H_2O [19]. Det är således ingen bra metod och den har inte använts i detta examensarbete för att bestämma upptaget av koldioxid i askan.

Glödförlusten för behandlad och obehandlad pellets- respektive flisaska har undersökts inom temperaturintervallet 105-1 000 °C, se figur 25-26. De båda asktyperna visar liknande mönster där behandlad aska har större glödförlust än obehandlad. Figurerna visar att det sker en avsevärd viktminskning redan vid 550 °C för behandlad aska. Vid högre temperaturer visar sig behandlad respektive obehandlad aska ge likvärdiga viktminskningar.

Differensen i glödförlust mellan obehandlad och behandlad aska är större för pelletsaska jämfört med flisaska. Detta är rimligt med tanke på att koldioxidupptaget varit större i pelletsaskan.



Figur 25. Glödförlusten för pelletsaska. Från figuren framgår det att glödförlusten för behandlad aska är avsevärt större mellan 350-650 °C. Därefter är skillnaden i glödförlust mellan behandlad och obehandlad marginell. Det tyder på att mycket av upplösningen av kalciumkarbonat sker vid så låga temperaturer som 400-600 °C.



Figur 26. Glödförlusten för flisaska vid olika temperaturer.

6.6 Askförbrukning småskalig uppgradering

Det högsta koldioxidupptaget från askförsöken är 0,24 g CO₂/g aska och det åstadkoms från pelletsaska som behandlats i tre omgångar. Denna potential har använts i följande beräkningar av hur mycket aska som behövs för att uppgradera gas från en småskalig anläggning.

Biogasanläggningen antas i basfallet producera 1 GWh biogas per år med sammansättningen 65 % metan och 35 % koldioxid. Produktionen motsvarar ett genomsnittligt gasflöde på 18 nm³/h. Askan antas transporteras i torrt tillstånd och tillsats av vatten sker först vid uppgraderingsanläggningen. Varje container bedöms rymma en nettolast av åtta ton torr aska. Med angivna antaganden innebär det att det förbrukas aska motsvarande en container i veckan för basfallet, se tabell 13. Tabellen innehåller även motsvarande uppgifter för anläggning med 0,5 respektive 1,5 GWh årlig gasproduktion.

En hypotes är att uppgradering med aska integreras med någon annan typ av uppgraderingsteknik, till exempel processintern metananrikning eller första steget i Bioslings uppgraderingssystem ("pumpen Biosling") [37] [38]. Det är två tekniker som inte uppnår tillräckligt hög metanhalt på egen hand för att gasen ska klassas som fordonsgas. De skulle däremot kunna fungera som ett förbehandlingssteg där biogasens metanhalt ökas till ca 90 %. Därefter tar uppgradering med aska vid och ökar metanhalten till fordonsgaskvalité. Fördelen med detta upplägg är att det krävs mindre askmängder och att gasflödet till askanläggningen är lägre jämfört med om biogas med 65 % metan förs direkt till askanläggningen. Nackdelen är uppgraderingsanläggningen blir mer komplicerad genom att innefatta två olika tekniker. Som framgår av tabell 13 kan upplägget med två uppgraderingstekniker medföra att askförbrukningen minskar från 52 till 11 containrar per år för basfallet.

Tabell 13. Askförbrukning vid småskalig uppgradering. För basfallet vid årsproduktionen 1 GWh biogas förbrukas det motsvarande en container per vecka. Om biogasen uppgraderas från 90 % metan är åtgången ungefär en container per månad.

	Enhet		Basfall	
Årlig gasproduktion	GWh	0,5	1	1,5
Uppgradering från 65 % metan				
Biogas (65 % metan)	nm ³	77 077	154 154	231 232
Flöde biogas	nm ³ /h	9	18	26
Varaktighet container	veckor/container	2,0	1,0	0,7
Förbrukning aska	container/år	26	52	78
Uppgradering från 90 % metan				
Biogas (90 % metan)	nm ³	55 667	111 334	167 001
Flöde biogas	nm ³ /h	6	13	19
Varaktighet container	veckor/container	9,7	4,8	3,2
Förbrukning aska	container/år	5	11	16

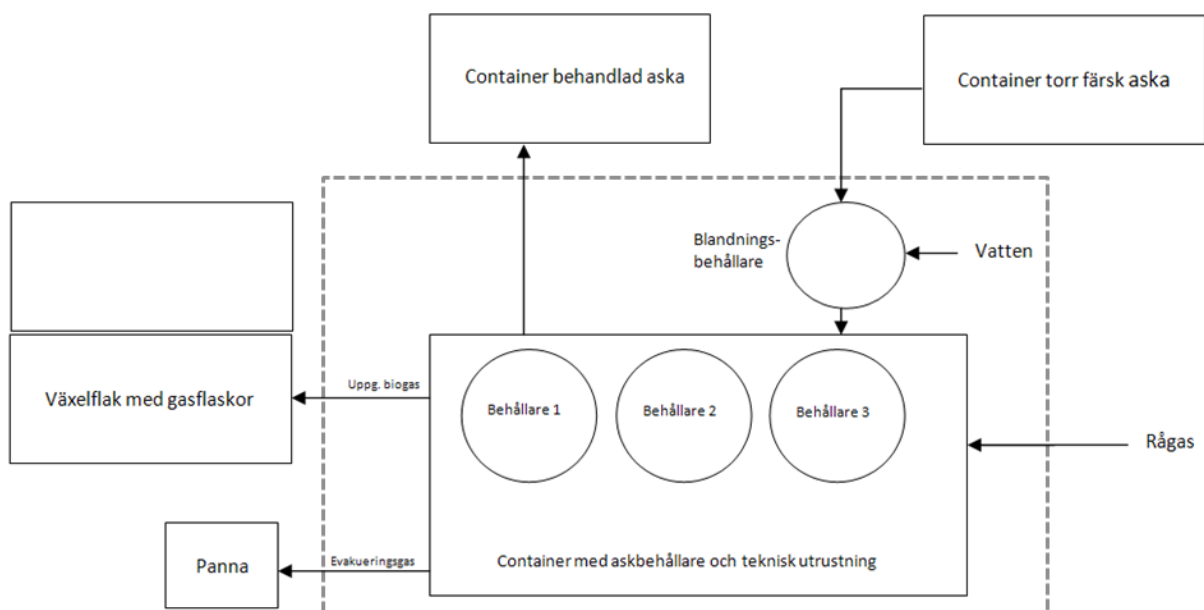
6.7 Systemutformning uppgraderingsanläggning

Ett förslag på hur en uppgraderingsanläggning skulle kunna utformas har tagits fram utifrån erfarenheter och resultat från genomförda askförsök, se figur 27. Askan antas transporteras till och från anläggningen i slutna containrar. Den färska askan bör vara torr vid intransport för att undvika att askan tappar potential genom reaktion med atmosfärens koldioxid. Den torra askan blandas med vatten i en behållare tills önskad fuktkvot uppnås. Därefter matas askan in i någon av de tre behållarna som finns i en teknikcontainer. Denna container innehåller även den utrustning som behövs för att driva och styra processen samt utrustning för att torka och komprimera gasen. De tre

behållarna är kopplade i serie och är anpassade till kontinuerlig drift. När en askbädd är mättad på koldioxid kopplas den bort ifrån de övriga behållarna, töms på aska och laddas på nytt med färsk fuktig aska. Under tiden som en behållare töms och laddas pågår uppgraderingen i de övriga två behållarna.

Innan en behållare öppnas för tömning, evakueras den på sitt gasinnehåll. Detta görs för att minimera eventuella metanemissioner från den behandlade askan under den efterföljande lagringen. Den evakuerade gasen förbränns i en befintlig panna som finns i anslutning till rötningsanläggningen.

Gasvolymen i en nyladdad behållare innehåller luft, vilket bör frånges för att få god kvalitet på den uppgraderade gasen. Därför evakueras inledningsvis den utgående gasen från en nyladdad behållare och den frånges gasen förbränns i pannan.



Figur 27. Förslag på systemutformning för småskalig uppgradering med aska.

När biogasen behandlats i askbehållaren torkas och komprimeras gasen. Därefter kan den lämna containern och avyttras som fordonsgas. Saknas lokal avsättning kan gasen lagras och transporteras på växelflak till tankstationer. Behandlad aska matas ut och lagras i container i väntan på vidare transport.

6.8 Kostnadskalkyl uppgradering

Det streckade området i figur 27 visar systemgränsen för uppgraderingsanläggningen. Systemet innehåller en blandningsbehållare, en teknikcontainer med askbehållare samt rör och ledningssystem för transport av aska och gas. Transporten av aska i containrar till och från anläggningen antas inte belasta kalkylen för uppgraderingsanläggningen utan denna kostnad förläggs istället på förbränningsanläggningen som gett upphov till askan samt den entreprenör som sprider askan i skog och mark.

Förbränningsanläggningar måste ta omhand bildad aska på något sätt och det är förknippat med kostnader. Därmed anses det motiverat att i denna preliminära kostnadsberäkning anta att förbränningsanläggningen står för transportkostnaden av aska. Uppgraderingsanläggningen som

beskrivs i denna rapport har potential att fungera som ett mellansteg i den framtida askhanteringen. Den behandlade askan kan anses stabiliserad och kan därmed spridas i skog och mark. Transportkostnaden från uppgraderingsanläggningen antas belasta den entreprenör som åtar sig att sprida askan.

Uppgraderingssystemet bedöms inte behöva ha en egen panna utan istället används den panna som finns i anslutning till rötningsanläggningen för att förbränna den evakuerade gasen. Växelflaken med gasflaskor ägs av den distributör som upphandlat gasproduktionen. Den kringutrustning som behövs för att trycksätta gasflaskorna belastar däremot uppgraderingsanläggningens kostnadskalkyl.

Aska har ett högt pH och är reaktivt och därför görs bedömningen att askbehållarna bör vara av rostfritt stål. Någon form av omrörningsutrustning bör finnas i behållarna för att uppnå effektiv karbonatisering. Processenergi behövs i form av el för drift av kompressorer, pumpar och skruvar.

6.8.1 Kostnadskalkyl basfall

Följande kostnader är en grov uppskattning baserad på författarens bedömning.

- 1 500 000 kr i anläggningskostnad inklusive markarbete
- 75 000 kr/år för drift, underhåll och service
- Arbetsbehov 2 timmar per vecka, a´ 300 kr/timme

Anläggningens ekonomiska livslängd bedöms vara 20 år. Den årliga kapitalkostnaden för anläggningen är beräknat med annuitetsmetoden och beräkningar har utförts med 6 % kalkylränta. Kostnadskalkylen utgår i basfallet ifrån en biogasanläggning som producerar 1 GWh biogas per år, vilket motsvarar en gårdsanläggning eller mindre reningsverk. Tabell 14 visar vilka årliga kostnader uppgraderingsanläggningen ger upphov till. Uppgraderingskostnaden blir under angivna förutsättningar 0,24 kr/kWh fordonsgas.

Tabell 14. Kostnadskalkyl för basfallet. Kapitalkostnaden är beräknad med annuitetsmetoden.

	kr/år
Kapitalkostnad*	131 000
Drift, underhåll och service	75 000
Arbetskostnad	31 000
Total årlig kostnad	237 000
Uppgraderingskostnad (kr/kWh)	0,24

*Beräknat med annuitetsmetoden

6.8.2 Känslighetsanalys

I känslighetsanalysen undersöks vilken effekt olika parametrar har på uppgraderingskostnaden. Tre parametrar har studerats, investeringskostnaden, gasproduktionen och kostnaden för drift, underhåll och service. Värdet på respektive parameter i basfallet har justerats upp och ner med 30 respektive 50 % och för varje parametervärde har nya beräkningar gjorts för att få fram uppgraderingskostnaden. De olika parametrarna har studerats var för sig, vilket till exempel innebär att när investeringskostnaden justeras antar värdena för de övriga två parametrarna samma värden som de hade i basfallet.

Resultatet från känslighetsanalysen redovisas i tabell 15 och i figur 28. Investeringskostnaden för anläggningen har förstås en väsentlig effekt på uppgraderingskostnaden. Inom

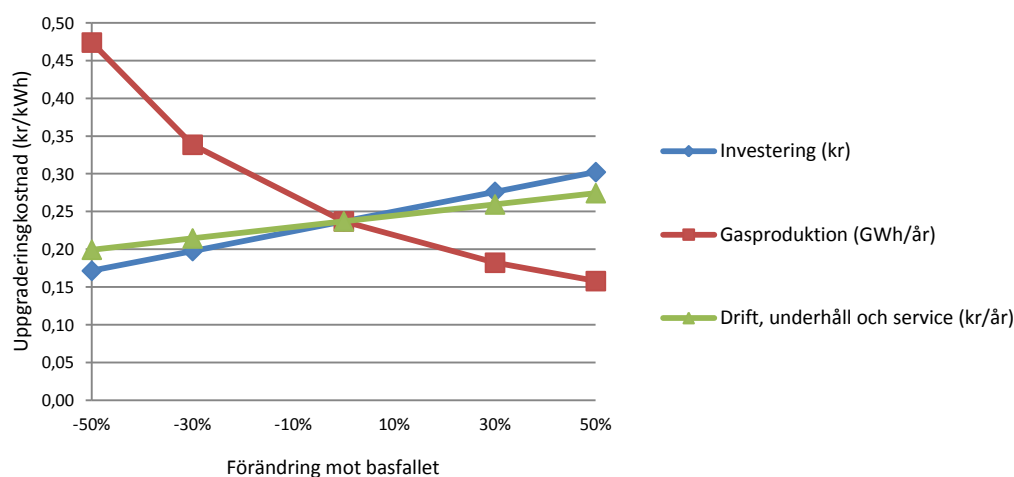
Landsbygdsprogrammet finns det ett investeringsstöd för biogasanläggningar där 30 % av investeringskostnaden utgår som stöd [39]. Om uppgraderingsanläggningen uppförs med hjälp av detta stöd innebär det att kostnaden minskar med fyra öre per kWh jämfört med basfallet.

Kostnaden för drift, underhåll och service är den av de studerade parametrarna som påverka uppgraderingskostnaden minst. När parametern ökas med till exempel 50 % ger det ett påslag på 3 öre för den totala kostnaden.

Basfallet utgår ifrån att anläggningen producerar 1 GWh fordonsgas per år. En hypotes är att den förslagna uppgraderingsanläggningen i basfallet även skulle kunna fungera vid högre gasflöden utan att storleken på anläggningen behöver förändras. Känslighetsanalysen visar att förändrad gasproduktion är den parameter som har störst inverkan på uppgraderingskostnaden. Kan exempelvis uppgraderingsanläggningen hantera 1,5 GWh biogas istället för 1 GWh per år sjunker kostnaden till 0,16 kr/kWh.

Tabell 15. Känslighetsanalys. Utifrån basfallet har tre parametrar justerats upp och ner 30 respektive 50 %. Vid beräkningarna har en parameter i taget justerats. Gasproduktionen visar sig vara den parameter som påverkar uppgraderingskostnaden mest. Resultatet som finns redovisat i tabellen illustreras även i figur 28.

Förändring	-50 %	-30 %	Basfall	30 %	50 %
Investering (kr)	750 000	1 050 000	1 500 000	1 950 000	2 250 000
Uppgraderingskostnad (kr/kWh)	0,17	0,20	0,24	0,28	0,30
Drift, underhåll och service (kr/år)	37 500	52 500	75 000	97 500	112 500
Uppgraderingskostnad (kr/kWh)	0,20	0,21	0,24	0,26	0,27
Gasproduktion (GWh/år)	0,5	0,7	1	1,3	1,5
Uppgraderingskostnad (kr/kWh)	0,47	0,34	0,24	0,18	0,16



Figur 28. Känslighetsanalys. Investeringskostnad och kostnaden för drift, underhåll och service uppvisar liknande beteende vid analysen. Gasproduktionen är den mest betydelsefulla av de tre studerade parametrarna.

7 Diskussion

Laboratorieförsöken visar att pellets- och flisaska effektivt tar bort koldioxid från biogas medan ENA-askan uppvisar avsevärt sämre prestanda. Det högsta upptaget uppgick till 0,24 g CO₂/g torr aska och åstadkoms med pelletsaska som behandlats i tre omgångar. Vid en jämförelse med liknande studier är detta resultat anmärkningsvärt bra. Tabell 2 redovisar koldioxidupptaget från de studier som påträffats i litteraturgenomgången och upptagen är där i storleksordningen 20-40 gånger lägre än de bästa resultaten i detta examensarbete.

Upptaget av koldioxid i flisaskan var som högst 0,14 g CO₂/g torr aska. Resultaten från titreringen indikerar dock att det fanns relativt mycket kalciumkarbonat i askan redan innan försöken startades. Det kan förklaras genom att askan var fuktig redan vid inhämtning och att karbonatiseringen därför redan påbörjats. För framtida studier kan det vara intressant att undersöka helt färsk flisaska som inte kommit i kontakt med vatten under lagring.

Det är förmodligen stor skillnad när det gäller olika flisaskors prestanda att ta upp koldioxid. I denna studie används aska från förbränning av sågverksflis. Den består av kapbitar från sågverk som flisats och är en relativt ren produkt till skillnad från till exempel flis från grenar och toppar (GROT). Sågverksflis är precis som pellet en produkt från stamved. Från figur 6 går det att utläsa att aska från förbränning av stamved eller bark är den aska som innehåller förhållandevis högst andel kalciumoxid. Denna aska är alltså att föredra för att nå effektiv karbonatisering.

ENA-askan har sitt ursprung från förbränning av olika flissortiment och askans sammansättning och struktur skiljer sig en hel del från pellets- och flisaskan. Koldioxidupptaget i ENA-askan uppgick endast till 0,012 g CO₂/g torr aska. För framtida studier kan det vara intressant att undersöka om askans prestanda förbättras genom att den mals ner till finare partikelstorlek. Det kan även vara intressant att fraktionera askan innan försöket och endast använda den finkorniga delen för karbonatisering. På så sätt separeras stora slaggprodukter rika på kisel samtidigt som den finare fraktionen får ett relativt högt innehåll av kalcium.

Fram tills det att koldioxid detekteras i utgående gas är metanhalten mycket hög, överlag 95-100 % och det är i nivå med vad som krävs för att uppnå standarden för fordonsgas (97 ± 2 %). Den utgående gasen som analyserats har dock inte torkats och kan därför innehålla 2-3 % vattenånga under förutsättningen att gasen är vattenmättad. Eftersom det förekommit kondensbildning i gasledningen för utgående gas är det rimligt att anta att utgående gas har en hög relativ fuktighet. Om gasen torkas innan analys kan det innebära att metanhalten stiger med ungefär 2 %. Framtida studier bör undersöka vidare hur mycket vattenånga det finns i utgående gas samt om det finns andra spårgaser till följd av sidoreaktioner i askbädden.

Metanhalten har analyserats med gaskromatograf. Vid varje provtagningstillfälle samlas två milliliter gas upp med en spruta och gasen placeras därefter direkt i en vial (provflaska i glas för analys i gaskromatograf). Den manuella avläsningen av upptagen gasvolym (2 ml) är dock förenat med en viss osäkerhet. Vidare finns det en osäkerhet kring vilken temperatur gasprovet har då det sprutas in i vialen. När provet tas har gasen samma temperatur som temperaturen i askbehållaren. Det är dock rimligt att anta att en viss nedkylning av gasen sker i sprutan från det att provet tas tills det har sprutats in i vialen till följd av den lägre rumstemperaturen. Temperaturen på gasen som sprutas in i vialen används för att justera analysresultaten från gaskromatografen och är därför av stor betydelse. Det är emellertid omöjligt att veta vad gasens exakta temperatur är just i det ögonblick

gasen sprutas in i vialen. Därför har resultatet från gaskromatografen justerats mot den kända temperaturen i askbehållaren. Detta anses vara rimligt då provtagningsförloppet görs skyndsamt.

På grund av ovannämnda anledningar är analysresultaten från gaskromatografen behäftade med en viss osäkerhet. Det är till exempel anledningen till att en del analysvärden under försök 5 uppgick till över 100 % metan.

För flis- och pelletsaskan gjordes även försök där det ingående gasflödet fördubblades och det hade ingen negativ påverkan på askbäddens prestanda (fortfarande ingen koldioxid i utgående gas). Klarar askan höga flöden utan att koldioxid detekteras i utgående gas kan storleken på askbehållaren göras relativt liten. Det är förmodligen fördelaktigt ur ett kostnadsperspektiv om storleken på askbehållaren medger att den ryms i en container eftersom anläggningen då skulle kunna prefabriceras i större omfattning.

Fuktkvoten har varierat en del mellan försöken. De högsta upptagen av koldioxid åstadkoms när fuktkvoten (L/S) var 0,42. Den lägsta fuktkvoten som förekom under försöken var 0,12 och det visade sig vara för lågt för att ge effektiv karbonatisering. Fuktkvoten 0,25 för ett av pelletsförsöken gav däremot ett anmärkningsvärt resultat. Vid utvägning visade det sig att askan i behållarens ytterzon var extra fuktig jämfört med askan i mitten av behållaren, se även kapitel 6.3.1. Uttorkningen i mitten av askbädden indikerar att det varit relativt hög aktivitet med mycket värmebildning (karbonatisering är en exoterm process), vilket föranlett att askan torkat ut. Vid brist på fritt vatten i askan avstannar karbonatiseringen. Det är rimligt att anta att karbonatiseringen vid försöket med L/S 0,25 avstannat i förtid och att det därmed fanns mer karbonatiseringspotential kvar i askan då försöket avbröts. Det är alltså möjligt att 0,25 är en effektiv nivå på fukthalten och därför bör fler försök göras för att få fram vilken fuktkvot karbonatiseringen är som mest effektiv. Genom att förse askbehållaren med omrörningsutrustning kan framtida problem med skiftande fuktkvot i askbädden undvikas.

Vid en del försök behandlas askan i två omgångar. Då askan blandas om mellan försöken uppvisar den högre upptag av koldioxid jämfört med aska som inte blandas om. Detta förklaras med att porvolymen ökas vid omblandning. Under karbonatisering bildas kalciumkarbonat som successivt fyller ut porvolymen i askan [10]. Minskad porvolym medför att inkommande gas i botten av behållaren snabbare tar sig igenom askbädden (förutsatt att trycket i behållaren är konstant) och därmed sker det ett snabbare genombrott av koldioxid.

För att utnyttja askans förmåga på bästa sätt bör alltså askbehållaren förse med omrörningsutrustning. Detta gör dock designen av askbehållaren mer komplicerad och dyrare jämfört med en oblandad behållare. Framtida studier bör undersöka saken vidare och ta reda på mer ingående vilken effekt omrörning har på askans prestanda. Vidare bör kostnaden för behållare med respektive utan omrörning i fullskala undersökas. Därefter kan slutsats dras om huruvida det är motiverat med omrörning eller inte.

Kostnaden för det föreslagna uppgraderingssystemet (kapitel 6.7-6.8) har tagits fram av författaren i samråd med personal på JTI – Institutet för jordbruks- och miljöteknik. Uppgraderingskostnaden för det föreslagna systemet uppgår i basfallet till 0,24 kr/kWh fordonsgas. Känslighetsanalysen visar att årsproduktionen är den parameter som påverkar produktionskostnaden mest. Skulle den föreslagna anläggningen klara ett 50 % högre gasflöde innebär det att produktionskostnaden sjunker till 0,16 kr/kWh.

Produktionskostnaden 0,24 kr/kWh står sig väl vid jämförelse med småskaliga kommersiella uppgraderingstekniker. Vid liknande gasproduktion som i basfallet anger Blom et al. [4] att uppgraderingskostnaden uppgår till 0,50 kr/kWh för vattenskrubber, PSA och membranteknik.

Förslag till framtida studier

Under examensarbetets gång har det uppkommit frågeställningar som kan vara lämpliga att belysa i framtida studier.

- Utföra försök på fler asktyper för att få en bättre uppfattning om vilka askor som är effektiva att använda vid upptag av koldioxid. Det skulle till exempel vara intressant att ta reda på om aska med bäddsand från fluidiserade bäddar går att använda samt vilken effekt olika typer av flygaska har.
- Undersöka vilken effekt förbehandling i form av malning av askan har. Även fraktionering kan vara en intressant förbehandling där den finare fraktionen används för upptag av koldioxid.
- Utföra försök där askbehållarens dimensioner varieras. Bestämna hur stor bottenarean ska vara i förhållande till höjden.
- Göra fler försök där askans fuktkvot varieras.
- Göra mer detaljerade analyser av utgående gas för att undersöka hur mycket vattenånga det finns i utgående gas samt om det finns andra spårgaser till följd av sidoreaktioner i askbädden.
- Använda biogas från en rötningsprocess istället för en förbestämd gasblandning (här användes 65 % metan, 35 % koldioxid).
- Undersöka hur spårgaser som ammoniak och svavelväte reagerar i askbädden.
- Undersöka mer ingående vilken effekt omrörning har på askans prestanda.

8 Slutsatser

- Aska från förbränning av pellets- eller sågverksflis har god förmåga att binda upp koldioxid.
- Metanhalten i utgående gas har uppgått till 95-100 % under genomförda försök. Om gasen dessutom torkas stiger metanhalten ytterligare.
- Omrörning av aska har en positiv effekt på koldioxidupptaget.
- Fuktkvot ner mot 0,1 ger dåligt koldioxidupptag. Bäst resultat vid 0,4.
- Efter avslutade försök hade askans pH sjunkit med 2-3 enheter.
- För att uppgradera biogas från en anläggning som producerar 1 GWh gas per år förbrukas det motsvarande en container aska i veckan (8 ton torr aska per container).
- Uppgraderingskostnaden är enligt preliminära beräkningar 0,24 kr/kWh fordonsgas. Det är ungefär halva kostnaden jämfört med dagens kommersiella teknik för småskalig uppgradering.

9 Referenser

- [1] Energimyndigheten. 2012. *Produktion och användning av biogas år 2011*. Rapport ES 2012:08
- [2] Lantz M, och Börjesson P. 2010. *Kostnader och potential för biogas i Sverige*. (Underlagsrapport till utredningen *Förslag till sektorsövergripande biogasstrategi*, rapport ER 2010). Lunds universitet.
- [3] Persson M. 2003. *Utvärdering av uppgraderingstekniker för biogas*. Rapport SGC 142. Svenskt Gastekniskt Centrum AB, Malmö.
- [4] Blom H, Mccann M och Westman J. 2012. *Småskalig uppgradering och förädling av biogas*. Pöyry SwedPower AB.
- [5] Regeringen. 2008. *En sammanhållen klimat- och energipolitik*. Regeringens proposition 2008/09:162.
- [6] Börjesson P, Tufvesson L och Lantz M. 2010. *Livscykelanalys av svenska Biodrivmedel*. Rapport 70. LTH, Lund.
- [7] Thorning E, Persson J, Andersson J et.al. 2010. *Utredning biogasproduktion från gödsel på mjölkgården Rosdala i sydöstra Skåne*. Rapport ES-10-15/G-12. SLU. Uppsala.
- [8] Persson M, Jönsson O och Wellinger A. 2006. *Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection*. IEA Bioenergy. Task 37 – Energy from Biogas and Landfill Gas
- [9] Svensson M. 2011. *Utvärdering av svensk biogasstandard – underlag för en framtida revision*. Rapport SGC 229. Svenskt Gastekniskt Centrum AB, Malmö.
- [10] Fernández Bertos M, Simons S.J.R, Hills C.D, Carey P.J. 2004. *A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂*. Journal of Hazardous Materials B112, p 193-205.
- [11] Jones L, Atkins P. 1999. *Chemistry: molecules matter and change*. 4th ed. W.H. Freeman and Company. New York.
- [12] Pool water treatment advisory group. *Carbon dioxide in water equilibrium*. Tillgänglig 2012-01-05.
<http://www.pwtag.org/researchdocs/Used%20Ref%20docs/52%20Carbondioxide%20in%20water%20equilibrium.pdf>
- [13] Baciocchi R, Costa G, Lategano E, Marini C, Polletini A, Postorino P och Rocca S. 2010. *Accelerated carbonation of different size fractions of bottom ash from RDF incineration*. Waste Management 30, p 1310-1317.
- [14] Baciocchi R, Corti A, Costa G, Lombardi L och Zingaretti D. 2011. *Storage of carbon dioxide captured in a pilot-scale biogas upgrading plant by accelerated carbonation of industrial residues*. Energy Procedia 4, p 4985-4992.
- [15] Baciocchi R, Costa G, Gavasci R, Lombardi L och Zingaretti D. 2012. *Regeneration of a spent alkaline solution from a biogas upgrading unit by carbonation of APC residues*. Chemical Engineering Journal 179, p 63-71.
- [16] Fernández Bertos M, Li X, Simons S.J.R, Hills C.D och Carey P.J. 2004. *Investigation of accelerated carbonation for the stabilization of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂*. Green Chemistry 6, p 428-436.
- [17] Gunning P.J, Hills C.D, Carey P.J. 2010. *Accelerated carbonation treatment of industrial wastes*. Waste Management 30, p 1081-1090.
- [18] Sun J, Fernández Bertos M och Simons S.J.R. 2008. *Kinetic study of accelerated carbonation of municipal solid waste incinerator air pollution control residues for sequestration of flue gas CO₂*. Energy and Environmental Science 1, p 370-377.
- [19] Baciocchi R, Costa G, Bartolomeo E, Polletini A och Pomi R. 2009. *The effect of accelerated carbonation on CO₂ uptake and metal release from incineration APC residues*. Waste Management 29, p 2994-3003.
- [20] Li, X, Fernández Bertos M, Hills C.D, Carey P.J. och Simons S.J.R. 2007. *Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes*. Waste Management 27, 1200-1206.
- [21] Mostbauer P, Olivieri T, Lombardi L och Paradisi A. 2012. *Pilot-scale upgrading of landfill gas and sequestration of CO₂ by MSWI bottom ash*. Konferensartikel till *Ash Utilisation 2012*, Värmeforsk, Stockholm, januari 2012.

- [22] Mostbauer P, Lenz S och Lechner P. 2009. *MSWI bottom ash for upgrading of biogas and landfill gas*. Environmental Technology 29:7, p 757-764.
- [23] Miao C. 2011. *Modeling of landfill gas adsorption with bottom ash for utilization of Renewable Energy*. University of Duisburg-Essen. Tyskland
- [24] Rendek E, Ducom G och Germain P. 2005. *Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash*. Journal of Hazardous Materials B128, p 73-79.
- [25] Lombardi L, Baciocchi R, Carnevale E, Corti A, Costa G, Mostbauer P, Olivieri T, Paradisi A, Zanchi L. 2012. *Innovative processes for biogas upgrading: Results from pilot plant operation*. 20th European Biomass Conference and Exhibition, 18-22 June, Milan, Italy.
- [26] Svenska EnergiAskor. 2011. *Askor i Sverige 2010*. Uppdrag utfört av Tyréns.
- [27] Boström D, Boman C, Fagerström J, Broström M och Backman R. 2011. *Förbränningsteknik och prestanda hos medelstora rosterpannor för biobränslen*. Bulletin 1 (av 6) publicerad på forestpower.net.
- [28] Boström D, Boman C, Fagerström J, Broström M och Backman R. 2011. *De viktigaste askbildande elementen och distributionen av dessa i primär skogsbiomassa*. Bulletin 2 (av 6) publicerad på forestpower.net.
- [29] Boström D, Boman C, Fagerström J, Broström M och Backman R. 2011. *Askbildningsreaktioner och fraktionering av askkomponenter vid förbränning av primär skogsbiomassa*. Bulletin 3 (av 6) publicerad på forestpower.net.
- [30] Boström D, Skoglund N, Grimm A, Boman C, Öhman M, Broström M och Backman R. 2012. *Ash transformation chemistry during combustion of biomass*. Energy Fuels 26, p 85-93.
- [31] SP. *Fakta om fukt*. Tillgänglig 2012-01-05. <http://www-v2.sp.se/energy/ffi/fukt.asp>
- [32] APHA. 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21st ed. Washington DC, American Public Health Association.
- [33] Naturvårdsverket. 2003. *Oförbränt material i aska*. Rapport 5334.
- [34] Heiri O, Lotter A och Lemcke G. 1999. *Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results*. Journal of Paleolimnology 25, p 101-110.
- [35] Jarvis Å, Nordberg Å, Mathisen B och Svensson, B.H. 1995. Stimulation of conversion rates and bacterial activity in a silage-fed two-phase biogas process by initiating liquid recirculation. *Antonie van Leeuwenhoek* 68, p 317-327.
- [36] Bjurström H och Suér P. 2006. *Vad är oförbränt?* Rapport 951. Värmeforsk, Stockholm.
- [37] Nordberg Å, Edström M, Uusi-Penttilä M och Rasmuson Å.C. 2012. Selective desorption of carbon dioxide from sewage sludge for *in-situ* methane enrichment: Enrichment experiments in pilot scale. *Biomass and Bioenergy* 37, p 196-204. doi:10.1016/j.biombioe.2011.12.012
- [38] Produktblad Biosling. Tillgänglig 2012-01-05. <http://biosling.se/vara-produkter/biosling/>
- [39] Biogasportalen. Tillgänglig 2012-01-05. <http://www.biogasportalen.se/BliProducentAvBiogas/Ekonomi/Stodochstyrmedel>

Bilaga 1 – Askanalyser

Askanalyser utförda av ALS Scandinavia AB.

Analysmetod

	Metod
1	Analys enligt TS enligt SS 02 81 13-1.
2	Provet har torkats vid 105°C. Torrsubstans har utförts enligt svensk standard SS 028113. 0,1 g torkat prov har smälts med 0.375 g LiBO ₂ och upplöstes i HNO ₃ . LOI (loss on ignition) är utförd vid 1000°C. Analys har skett enligt EPA –metoder (modifierade) 200.7 (ICP-AES) och 200.8 (ICP-QMS).
3	Analys enligt LOI 1000°C.

Analys av färsk pelletsaska

Er beteckning		Pellets				
Labnummer		U10775967				
Parameter	Resultat	Mätosäkerhet (±)	Enhet	Metod	Utf	Sign
TS*	99.5		%	1	W	HEAN
SiO ₂	7.82	0.24	% TS	2	H	DKA
Al ₂ O ₃	1.47	0.10	% TS	2	H	DKA
CaO	36.0	0.4	% TS	2	H	DKA
Fe ₂ O ₃	2.06	0.02	% TS	2	H	DKA
K ₂ O	10.1	0.2	% TS	2	H	DKA
MgO	8.52	0.08	% TS	2	H	DKA
MnO	3.54	0.14	% TS	2	H	DKA
Na ₂ O	0.530	0.041	% TS	2	H	DKA
P ₂ O ₅	3.52	0.04	% TS	2	H	DKA
TiO ₂	0.0421	0.0020	% TS	2	H	DKA
Summa*	73.6		% TS	2	I	DKA
LOI 1000°C	14.2	5%	% TS	3	V	HEAN
Ba	2530	410	mg/kg TS	2	H	DKA
Be	<0.5		mg/kg TS	2	H	DKA
Co*	11.0		mg/kg TS	2	S	DKA
Cr	80.0	14.5	mg/kg TS	2	H	DKA
Mo	6.78	1.19	mg/kg TS	2	H	DKA
Nb	<5		mg/kg TS	2	H	DKA
Ni*	23.0		mg/kg TS	2	S	DKA
Sc	<0.9		mg/kg TS	2	H	DKA
Sr	1040	156	mg/kg TS	2	H	DKA
V	8.23	1.12	mg/kg TS	2	H	DKA
W	<50		mg/kg TS	2	H	DKA
Y	3.12	0.45	mg/kg TS	2	H	DKA
Zr	19.9	5.0	mg/kg TS	2	H	DKA

Analys av färsk ENA-aska

Analys: G6

Er beteckning	ENA					
Labnummer	U10775968					
Parameter	Resultat	Mätosäkerhet (±)	Enhet	Metod	Utf	Sign
TS*	48.2		%	1	W	HEAN
SiO ₂	53.7	3.9	% TS	2	H	DKA
Al ₂ O ₃	9.63	0.94	% TS	2	H	DKA
CaO	8.97	0.20	% TS	2	H	DKA
Fe ₂ O ₃	4.24	0.07	% TS	2	H	DKA
K ₂ O	4.55	0.18	% TS	2	H	DKA
MgO	2.76	0.05	% TS	2	H	DKA
MnO	0.277	0.008	% TS	2	H	DKA
Na ₂ O	1.96	0.16	% TS	2	H	DKA
P ₂ O ₅	0.928	0.016	% TS	2	H	DKA
TiO ₂	0.920	0.059	% TS	2	H	DKA
Summa*	87.9		% TS	2	I	DKA
LOI 1000°C	9.6	5%	% TS	3	V	HEAN
Ba	1630	264	mg/kg TS	2	H	DKA
Be	1.27	0.27	mg/kg TS	2	H	DKA
Co*	10.2		mg/kg TS	2	S	DKA
Cr	120	22	mg/kg TS	2	H	DKA
Mo	<5		mg/kg TS	2	H	DKA
Nb	8.84	1.27	mg/kg TS	2	H	DKA
Ni*	28.4		mg/kg TS	2	S	DKA
Sc	4.93	1.02	mg/kg TS	2	H	DKA
Sr	294	44	mg/kg TS	2	H	DKA
V	32.0	4.2	mg/kg TS	2	H	DKA
W	<50		mg/kg TS	2	H	DKA
Y	44.0	6.3	mg/kg TS	2	H	DKA
Zr	79.0	19.9	mg/kg TS	2	H	DKA
Provtagare: Johnny Ascue Provtagningsdatum: 2012-07-07 Provtyp: Aska						

Analys av färsk flisaska

Analys: MG2-AM

Er beteckning	1.Försök 10.Innanförsök 100% flis 15/10					
Labnummer	U10821313					
Parameter	Resultat	Mätosäkerhet (±)	Enhet	Metod	Utf	Sign
TS*	72.8		%	1	W	JOZA
SiO ₂	7.94	0.43	% TS	2	H	BLHO
Al ₂ O ₃	1.20	0.09	% TS	2	H	BLHO
CaO	31.2	0.8	% TS	2	H	BLHO
Fe ₂ O ₃	0.595	0.016	% TS	2	H	BLHO
K ₂ O	14.1	0.3	% TS	2	H	BLHO
MgO	6.98	0.15	% TS	2	H	BLHO
MnO	1.94	0.03	% TS	2	H	BLHO
Na ₂ O	0.302	0.036	% TS	2	H	BLHO
P ₂ O ₅	2.82	0.11	% TS	2	H	BLHO
TiO ₂	0.0411	0.0026	% TS	2	H	BLHO
Summa*	67.1		% TS	2	I	BLHO
LOI 1000°C	30.4	5%	% TS	3	V	MARH
As	<3		mg/kg TS	2	H	BLHO
Ba	930	151	mg/kg TS	2	H	BLHO
Be	<0.5		mg/kg TS	2	H	BLHO
Cd	5.57	0.97	mg/kg TS	2	H	BLHO
Co	4.80	1.18	mg/kg TS	2	H	BLHO
Cr	11.7	2.5	mg/kg TS	2	H	BLHO
Cu	127	29	mg/kg TS	2	H	BLHO
Hg	<0.01		mg/kg TS	2	F	TALA
Mo*	5.57		mg/kg TS	2	S	BLHO
Nb	<5		mg/kg TS	2	H	BLHO
Ni	11.7	2.9	mg/kg TS	2	H	BLHO
Pb	6.41	2.00	mg/kg TS	2	H	BLHO
S*	3100		mg/kg TS	2	S	BLHO
Sc	<1		mg/kg TS	2	H	BLHO
Sn*	0.505		mg/kg TS	2	S	BLHO
Sr	645	97	mg/kg TS	2	H	BLHO
V	6.47	0.90	mg/kg TS	2	H	BLHO
W	<50		mg/kg TS	2	H	BLHO
Y	3.14	0.45	mg/kg TS	2	H	BLHO
Zn	394	77	mg/kg TS	2	H	BLHO
Zr	13.0	3.2	mg/kg TS	2	H	BLHO

Bilaga 2 – Analyismetoder

Referens: Johnny Ascue , JTI

1. Gaskromatograf

Gaskromatograf (PerkinElmer ARNEL, Clarus 500; kolonn: 7' HayeSep N 60/80, 1/8" SF; FID detector 250 °C; bärgas: helium, flöde 31 mL/min; injektortemperatur: 60 °C; injektion med hjälp av Headspace sampler Turbo Matrix 110).

2. Gas Analyser 2000 (GA 2000) Geotechnical Instruments (UK) Ltd

Range

CH ₄	0 - 70% to specification, 0-100% reading
CO ₂	0 - 40% to specification, 0-100% reading
O ₂	0 - 25%
CO	0 – 500ppm
H ₂ S	0 - 500ppm

3. Ritter, gasmätare TG05-PVC-PVC

Type:	TG05/5
Mätområde	1-60 L/h
Tryck (max)	50 mbar
Serial-No	0.53C.B95

4. CO₂-mätning

Bilderna visar utrustningen för att bestämma CO₂-halt i biogas med NaOH-lösning.



SLU
Institutionen för energi och teknik
Box 7032
750 07 UPPSALA
Tel. 018-67 10 00
pdf.fil: www.slu.se/energiogteknik

SLU
Department of Energy and Technology
P. O. Box 7032
SE-750 07 UPPSALA
SWEDEN
Phone +46 18 671000