

KATARZYNA WAWRYNIUK^{1*}
KRZYSZTOF BIERNAT¹

Techniki membranowe w procesach otrzymywania biometanu z biogazu

Summary

Membrane-based techniques for biomethane production from biogas

The enrichment of biogas in methane involves the removal of carbon dioxide, water vapor, and hydrogen sulphide, which contribute to the reduction of thermal parameters of raw biogas. Biogas purification is generally carried out using the following processes: absorption (in water, polyethylene glycol, amines), adsorption (molecular sieves, activated carbon), and low temperature distillation or membrane separation. Compared with these methods, membrane techniques produce the same performance at lower operating costs and significantly lower energy requirements and surface. This technique is also characterized by modular construction, which allows for easy scale-up. In addition, it does not contribute to the production of additional waste streams and the process does not require the use of additional reagents. Enrichment of biogas to methane concentration higher than 70% by volume. CH₄ gives ability to use this gas as an alternative, clean fuel.

Słowa kluczowe: OZE, biogaz, biometan, separacja membranowa

Key words: renewable energy, biogas, biomethane, membrane separation

¹ Przemysłowy Instytut Motoryzacyjny PIMOT, ul. Jagiellońska 55, 03-301 Warszawa, * e-mail: k.wawryniuk@pimot.eu.

1. Wprowadzenie

Problemem wyczerpalności surowców naturalnych, który dotyka całego globu ziemskiego, a jego rozwiązanie wykracza poza możliwości poszczególnych państw, jest zapewnienie ludzkości wystarczającej dla jej rozwoju ilości surowców oraz pochodnej od nich energii. Eksploatacja pierwotnych źródeł energii takich jak węgiel, gaz naturalny, ropa naftowa czy gaz łupkowy prowadzi do progresywnego zanieczyszczenia środowiska. Podczas ich spalania (w przemyśle, energetyce, piecach domowych, silnikach samochodowych) do atmosfery emitowane są duże ilości zanieczyszczeń takich jak: CO₂, SO_x (SO₂, SO₃), NO_x (NO₂, NO, N₂O), pył lotny (w tym PM 2,5), zanieczyszczenia organiczne (VOCs – lotne związki organiczne), metale ciężkie (np. rtęć) (Chmielewski 2006). Ograniczenie emisji CO₂ można uzyskać przez dekarbonizację gospodarki i szeroko pojętą oszczędność energii. Polega to na stopniowym zastępowaniu paliw kopalnianych bogatych w węgiel pierwiastkowy (węgiel kamienny i ropa naftowa) ich mniej bogatym w ten składnik odpowiednikiem – gazem ziemnym, oraz na powolnym zastępowaniu paliw kopalnianych – alternatywnymi, odnawialnymi źródłami energii (OZE), takimi jak energia wodna, jądrowa, słoneczna, wiatrowa, biomasa itp. (Łucki, Misiak 2010). Rzeczywistą rolę w produkcji energii opartej o zasoby energii odnawialnej odgrywa wyłącznie energia wodna i przetwarzanie biomasy (Sadowski et al. 2008).

Potencjał OZE jest duży, jednak to jak szybko będzie rósł udział alternatywnej energii w bilansie energetycznym świata, zależy od wsparcia rządowego (stymulacja postępu technologicznego, bardziej konkurencyjne ceny dla OZE w porównaniu z innymi źródłami energii). Podstawowym instrumentem wsparcia dla producentów czystej energii jest system świadectw pochodzenia dla wytworzonej energii elektrycznej (ROCs – Renewable Obligation Certificates), wydawanych przez prezesa Urzędu Regulacji Energetyki. Certyfikaty to swoiste papiery wartościowe, których sprzedaż na wyznaczonym do tego rynku (od 2005 r.) gwarantuje Towarowa Giełda Energii.

Biomasa wykorzystywana w energetyce to przede wszystkim biomasa roślinna, która jest produktem procesu fotosyntezy – asymilacji przez rośliny CO_2 z powietrza z wykorzystaniem promieniowania słonecznego. Energia zawarta w biomase jest najmniej kapitałochłonnym, najstarszym i najszerzej współcześnie wykorzystywanym odnawialnym źródłem energii. Wykorzystanie biomasy wiąże się z uwzględnieniem ograniczeń związanych z eksploatacją gruntów uprawnych i wpływu zużycia pewnych produktów roślinnych na ceny żywności. Z drugiej strony stosowanie biomasy do celów energetycznych przyczynia się do zmniejszenia ilości składowanych odpadów komunalnych. W zakresie stosowanych w praktyce technologii energetycznego wykorzystania biomasy obserwuje się następujące rozwiązania: współspalanie węgla z biomasą (co-firing), bezpośrednie spalanie biomasy (m. in. słomy w balotach, drewna w formie zrębków, osadów ściekowych w formie granulatu, trocin w formie brykietów), zgazowanie biomasy, przetwarzanie na biogaz na drodze fermentacji metanowej oraz przetwarzanie biomasy w procesach termicznych i biochemicznych na płynne nośniki energii (proces BtL – Biomass to Liquid) (Popczyk 2008).

Biogaz powstający w kontrolowanej fermentacji metanowej zawiera (45...70)% CH_4 pozostałe składniki to inert (25...55)% CO_2 , (0...10)% H_2O , (0,01...5)% N_2 , (0...2,1)% CO , (0,01...2)% O_2 , (0...1)% H_2 , (0,01...2,5) mg/m^3 NH_3 , (10...30000) ppm H_2S , (0...50) mg/m^3 siloksany, merkaptany, cząstki stałe oraz śladowe ilości innych związków chemicznych (Masebinu et al. 2014). W efekcie wartość opałowa biogazu (ok. 23 MJ/m^3) jest znacznie niższa niż gazu ziemnego (39,2 MJ/m^3). Z tego powodu surowy biogaz musi być poddany oczyszczaniu (cleaning), a następnie procesowi konwersji do biometanu (upgrading), po którym zakłada się osiągnięcia odpowiednich parametrów kalorycznych (ciepło spalania, liczba Wobbego) np. zgodnych z normami gazu sieciowego. Proces konwersji realizowany jest w oparciu o wodną absorpcję ditlenku węgla, zmiennociśnieniową adsorpcję (PSA – Pressure Swing Adsorption), separację kriogeniczną lub procesy membranowe (Biernat, Samson-Bręk 2011). W każdym przypadku uszlachetnianie biogazu niesie ze sobą wysokie koszty.

Innym rozwiązaniem jest koncepcja polegająca na bezpośrednim wprowadzeniu biogazu do gazu ziemnego. W tym przypadku konieczne jest usunięcie z biogazu składników niebezpiecznych bądź niepożądanych w systemie gazowym (związki siarki, tlenek węgla, para wodna, tlen), rezygnuje się natomiast z „upgradingu”, tzn. nie usuwa się ditlenku węgla i azotu. Parametry cieplne oczyszczonego biogazu są zatem gorsze niż gazu sieciowego. W celu wprowadzenia biogazu do sieci gazowej stosuje się mieszanie biometanu z gazem ziemnym wysokometanowym z uwzględnieniem wymaganej jakości gazu sieciowego. W zależności od zawartych w biogazie domieszek innych substancji lub stosowanej technologii (np. ogniwa paliwowe) korzystania biogazu może okazać się konieczne przeprowadzenie dalszego uzdatniania.

2. Wytwarzanie biogazu

Perspektywicznym przetwarzaniem biomasy jest produkcja biogazu, który powstaje w wyniku aktywności metanogennych, anaerobowych bakterii, powodujących przekształcenie złożonych substancji organicznych głównie w CH_4 i CO_2 . Proces ten zachodzi zarówno w ekosystemach naturalnych (w dnach zbiorników wodnych, w przewodach pokarmowych przeżuwaczy i termitów) jak i sztucznie wytworzonych przez człowieka (biogazownie rolnicze, oczyszczalnie ścieków, składowiska odpadów komunalnych). Ilość i jakość biogazu uzyskiwanego z substratu poddanego fermentacji zależy od zawartości białek, tłuszczu i węglowodanów w podłożu. O stabilnym przebiegu procesu decyduje również odpowiedni stosunek C:N w substracie, który powinien mieścić się w przedziale 10-30. Jeśli ten stosunek jest za wysoki, azot będzie szybko zużywany przez bakterie metanogenne do zaspokojenia ich białkowych potrzeb i nie będzie możliwa całkowita przemiana węgla, a tym samym uzyskanie możliwego potencjału metanu. W odwrotnym przypadku, przy nadmiarze azotu może dojść do powstania amoniaku, co powoduje podwyższenie pH środowiska (przy $\text{pH} > 8,5$ może ujawnić się toksyczny wpływ amoniaku na bakterie metanogenne, który może

doprowadzić nawet do zniszczenia całej populacji mikroorganizmów). Aby bakterie otrzymały dostateczną porcję substancji pokarmowych, stosunek C:N:P:S powinien wynosić 600:15:5:1. Wyrażając zawartość węgla organicznego jako ChZT, wartość ChZT:N powinna mieścić się w zakresie od ok. 400:7 do 1000:7. Oprócz tego, istotne jest występowanie w biomase fermentacyjnej pierwiastków śladowych takich jak: Fe, Ni, Co, Se, Mo, W, niezbędnych do wzrostu i przetrwania oraz rozpuszczalnych form K, Na, Fe i Ca. Typowe substraty takie jak: odpady rolnicze, biomasa z upraw dedykowanych (wierzba, kukurydza), osady ściekowe i bioodpady zwykle zawierają odpowiednie ilości wymienionych pierwiastków (Kaltschmitt 2009).

Fermentacja metanowa jest złożonym procesem, przebiegającym w czterech podstawowych etapach: hydroliza (rozpad pod wpływem wody wielkocząsteczkowych, spolimeryzowanych, w większości nierozpuszczalnych cząsteczek na związki o prostszej budowie); acidogeneza (przetwarzanie przez bakterie rozpuszczonych w wodzie substancji, w tym produktów hydrolizy do krótkołańcuchowych kwasów karboksylowych (C1-C6)); octanogeneza (produkcja kwasu etanowego (octowego) z wyższych kwasów organicznych (C3-C6)); metanogeneza (etap, w którym powstaje metan z kwasu octowego, wodoru i ditlenku węgla, metanianów (mrówczanów), metanolu, metyloaminy, siarczku dimetylowego) (Jędrczak 2007).

Każde rozwiązanie technologiczne procesu fermentacji metanowej charakteryzowane jest przez parametry, wynikające głównie z mechanizmu powstawania metanu oraz z wymogów prowadzenia procesów biologicznych w skali technicznej. Do parametrów tych zalicza się:

- wilgotność substratu – fermentacja sucha (20...40)% s.m.) lub mokra (< 20% s.m.);
- temperatura fermentacji – fermentacja psychrofilowa (10...25)°C, mezofilowa (32...42)°C, termofilowa (50...57)°C;
- przepływ substancji – proces okresowy, półokresowy, ciągły;
- liczba stopni procesu – prowadzenie fermentacji w jednym aparacie lub rozdzielenie procesu produkcji biogazu na etapy (technologia jedno lub wielostopniowa);

- wydajność wytwarzania biogazu (instalacja małej, średniej lub dużej mocy);
- sposób mieszania masy fermentacyjnej (mechaniczne, pneumatyczne, hydrauliczne).

Parametrem określającym ilość substratu potrzebnego do uzyskania odpowiedniej ilości biometanu jest zawartość suchej masy organicznej (s.m.o.) w pożywce. Wydajność biogazowa ($\text{m}^3\text{CH}_4/\text{kg}$ s.m.o.) to parametr określający, jaką ilość biogazu można wytworzyć w fermentacji z s.m.o. danego substratu. Aktualna wydajność substratu spowodowana jest wieloma czynnikami: biodegradowalnością substratu możliwą dzięki adsorpcji na powierzchni enzymów hydrolytycznych, inhibicją mikroorganizmów spowodowaną wysokim stężeniem w substracie amoniaku, siarkowodoru, długołańcuchowych kwasów tłuszczowych lub braku istotnych składników odżywczych. Z technologicznej strony, nie jest możliwe przetworzenie w 100% substratu na biogaz, ponieważ część substratu wychodzi z reaktora w strumieniu wypływającym (ograniczony czas przebywania lub niewłaściwa konstrukcja fermentora) i niewielka część substratu zostaje zużyta do syntezy masy mikroorganizmów (Kaltschmitt 2009). W przypadku obornika uzysk biogazu wynosi $30 \text{ m}^3/\text{Mg}$ s.m., dla kiszonki kukurydzy wartość ta kształtuje się na poziomie ok. $200 \text{ m}^3/\text{Mg}$ s.m.

Wielkość biogazowni określa się najczęściej mocą zainstalowaną układu kogeneracyjnego, czyli mocą maksymalną, wyrażoną w kW. Typowa moc zainstalowana to (100...400) kW, ostatnio coraz częściej jest to ok. 500 kW. Duża biogazownia o mocy elektrycznej 5 MW zdolna jest wyprodukować w ciągu roku ok. 40 GWh energii elektrycznej. Rozwój biogazowni w Polsce można ocenić jako powolny, ale stabilny. Obecnie w Polsce pracują biogazownie o łącznej mocy 188,5 MW. Trzy największe biogazownie rolnicze o mocy 2,126 MW znajdują się w Liszkowie, w Koczale oraz w Gorzesławiu). Planowane jest wybudowanie do 2017 roku biogazowni o mocy 3 MW w Starachowicach.

Najczęściej eksploatowanymi biogazowniami są instalacje działające w zakresie temperatur mezofilowych, a substraty (przeważnie

jest to kofermentacja – przetwarzanie beztlenowe jednocześnie kilku, odpowiednio dobranych substratów) fermentują w bioreaktorze około 15-30 dni.

3. Sposoby oczyszczania biogazu w zależności od jego zastosowania

Biogaz można nie tylko spalać, ale również oczyszczać i sprężać, a następnie wykorzystywać, jako paliwo napędowe środków transportu. Wskaźnik EROEI (Energy Returned On Energy Invested) jest dla biogazu wyraźnie wyższy niż dla biopaliw, więc z punktu widzenia rachunku energetycznego produkcja biogazu jest technologią bardziej perspektywiczną niż biodiesela.

Wzbogacanie biogazu w metan polega na usunięciu ditlenku węgla, pary wodnej oraz siarkowodoru, które przyczyniają się do obniżenia właściwości kalorycznych biogazu. Proces ten prowadzi się powszechnie na drodze absorpcji, adsorpcji, destylacji niskotemperaturowej lub separacji membranowej (Tab. 1).

Tab. 1. Parametry wybranych procesów oczyszczania biogazu.

Źródło: Masebinu et al. 2015

Parametr	Absorpcja wodna	Absorpcja w glikolu	Absorpcja w aminach	PSA	Technologie membranowe
Zawartość metanu w oczyszczonym biogazie [% obj.]	95,0...99,0	95,0...99,0	> 99,0	95,0...99,0	95,0...99,0
Odzysk metanu [%]	98,0	96,0	99,96	98,0	80...99,5
Ciśnienie procesowe [bar(g)]	4...8	4...8	0	4...7	4...7

Parametr	Absorpcja wodna	Absorpcja w glikolu	Absorpcja w aminach	PSA	Technologie membranowe
Zapotrzebowanie na energię elektryczną [kWh/m ³ biometanu]	0,46	0,49...0,67	0,27	0,46	0,25...0,43
Temperatura pracy	ok. 25°C	70...80°C	120...160°C	ok. 25°C	ok. 25°C
Odsiarczanie	zależne od dalszego procesu	wymagane	wymagane	wymagane	wymagane
Wymagania eksploatacyjne	przeciwdziałanie zarastaniu urządzeń kamiennym, wymagane dalsze osuszenie	wymagane użycie rozpuszczalnika organicznego (nietoksyczny)	wymagane użycie rozpuszczalnika aminowego (toksyczny, korozyjny)	wymagane użycie węgla aktywnego (nietoksyczny)	-
Koszty inwestycyjne [€/m ³ /h biometanu]					
dla 100 m ³ /h biometanu	10100	9500	9500	10400	7300...7600
dla 250 m ³ /h biometanu	5500	5500	5000	5400	4700...4900
dla 500 m ³ /h biometanu	3500	3500	3500	3700	3500...3700

Parametr	Absorpcja wodna	Absorpcja w glikolu	Absorpcja w aminach	PSA	Technologie membranowe
Koszty operacyjne [€/m ³ biometanu]	14,0	13,8	14,4	12,8	10,8...15,8
dla 100 m ³ /h biometanu	10,3	10,2	12,0	10,1	7,7...11,6
dla 250 m ³ /h biometanu	9,1	9,0	11,2	9,2	6,5...10,1
dla 500 m ³ /h biometanu					

W metodzie absorpcji fizycznej, której najczęściej stosowanym przykładem jest płuczka wodna, wykorzystuje się różnicę rozpuszczalności CO₂ i CH₄ w rozpuszczalnikach polarnych. Biogaz podawany jest do płuczki pod wysokim ciśnieniem, ok. 10 barów, co zwiększa jego rozpuszczalność w wodzie. W celu zapewnienia dużej powierzchni wymiany masy gaz–ciecz stosuje się kolumnę z wypełnieniem. Główną zaletą procesu wysokociśnieniowego w porównaniu z przebiegającym pod ciśnieniem atmosferycznym jest wzrost rozpuszczalności gazu w wodzie ze wzrostem ciśnienia, co oznacza niższe zużycie wody płuczającej. Innym ważnym czynnikiem wpływającym na rozpuszczalność składników w wodzie jest wartość pH, która w tym przypadku zależy od ilości H₂S i CO₂ rozpuszczonej w wodzie. Najlepsza wartość pH dla efektywnego prowadzenia procesu wynosi 7. Jako rozpuszczalniki w procesie absorpcji fizycznej mogą być wykorzystywane również inne absorbenty: metanol (Rectisol), eter dimetylowy polietylenoglikolu (Selexol, Genosorb), węgiel propylenowy (Fluor), sulfolan (Sulfinol). Rozpuszczalność CO₂ w wymienionych wyżej roztworach jest wyższa niż w wodzie, co oznacza niższe zużycie rozpuszczalnika oraz mniejsze zapotrzebowanie na energię do zasilania pomp. Ponadto w tym procesie absorpcji usuwana jest wilgoć i chlorowcowęgłowodory. W procesie z użyciem

absorbentów organicznych zawsze zachodzi recyrkulacja rozpuszczalnika (Piskowska-Wasiak 2014).

Przykładem absorpcji chemicznej jest absorpcja CO_2 w wodnych roztworach amin. Ciecżą absorpcyjną jest alkanoamina (mono-, di- lub trietanolamina, diizopropanoloamina). Dużą skuteczność procesu osiąga się przy stosowaniu 30% roztworu monoetanolaminy (MEA) lub metylodietanolaminy (MDEA). Korzystne jest zastosowanie przepływu przeciwprądowego, ponieważ wymaga mniejszej ilości rozpuszczalnika. W tej metodzie możliwe jest także usunięcie H_2S z biogazu, ale zawartość H_2S w oczyszczonym gazie zazwyczaj jest wyższa od dopuszczalnej dla gazu sieciowego, a regeneracja roztworu absorpcyjnego w tym przypadku wymaga użycia jeszcze wyższych temperatur. Z tego powodu zaleca się i stosuje oddzielne usuwanie siarkowodoru za pomocą metod przeznaczonych do tego celu. Jako absorbenty w procesie absorpcji chemicznej ditlenku węgla mogą być wykorzystywane inne rozpuszczalniki, np. wodne roztwory amoniaku lub węglany metali alkalicznych.

Metoda rozdziału CH_4 i CO_2 w procesie adsorpcji pod zmiennym ciśnieniem (PSA) jest obecnie jedną z najbardziej powszechnych. Odpowiedni dobór warunków procesu i rodzaju adsorbentu pozwala na selektywną adsorpcję danego rodzaju cząsteczek gazu na powierzchni ciała stałego. W celu zapewnienia ciągłości pracy instalacji stosuje się układy kilku adsorberów, w których zachodzą kolejne fazy procesu – adsorpcja i desorpcja CO_2 . Za główną wadę procesu uważana jest konieczność wstępnego usuwania H_2S . Adsorpcja H_2S na adsorbencie prowadzi bowiem do zatrucia adsorbentu. Podstawowym wymogiem dla opłacalności procesu separacji na drodze adsorpcji jest wystarczająca selektywność, pojemność i żywotność adsorbentu. Do komercyjnych zastosowań wskazane są adsorbenty o wysokiej porowatości, takie jak węgle aktywne, węgiel drzewny, glinki aktywowane, żel krzemionkowy, aktywowany tlenek glinu i krystaliczne zeolity glinokrzemianowe.

Wykorzystując zjawisko, że CO_2 , CH_4 i wszystkie inne zanieczyszczenia biogazu ulegają skropleniu w różnym zakresie temperatur, możliwe jest uzyskanie biometanu z biogazu przez schłodzenie i kompresję

surowego biogazu w celu wykroplenia CO_2 , który można oddzielić od pozostałego gazu. Separacja kriogeniczna jest prowadzona w niskich temperaturach, około -90°C , i pod wysokim ciśnieniem, około 40 barów. W procesie stopniowego chłodzenia oddzieleniu ulega zawarta w biogazie para wodna, a także, jeżeli są obecne, siloksany.

W porównaniu z wymienionymi metodami, separacja membranowa jest techniką pozwalającą uzyskać tę samą wydajność przy niższych kosztach eksploatacyjnych i znacznie mniejszym zapotrzebowaniu energetycznym i powierzchni. Technika ta charakteryzuje się również modułową budową, pozwalającą – w razie konieczności, na szybkie i proste powiększanie skali. Dodatkowo nie przyczynia się do produkcji dodatkowych strumieni odpadów procesowych i nie wymaga użycia dodatkowych reagentów. Uzyskanie wzbogacenia biogazu do stężeń wyższych od 70% obj. CH_4 daje możliwość wykorzystania tego surowca jako alternatywnego paliwa.

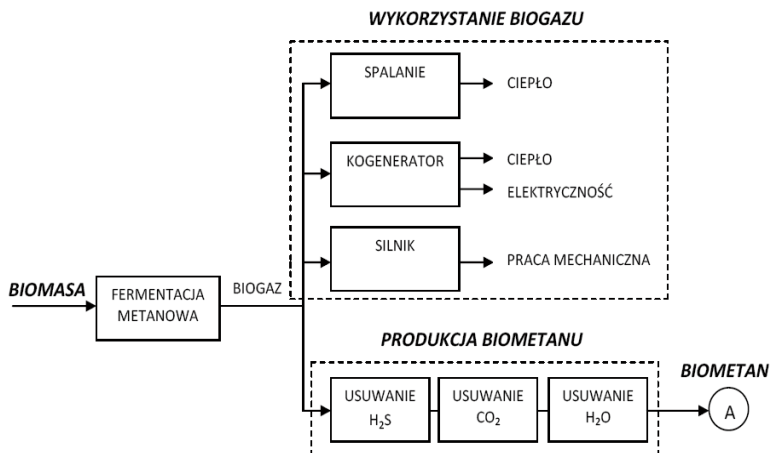
Jednym z głównych etapów wytwarzania biometanu z biogazu jest usunięcie również pary wodnej. Względna zawartość pary wodnej w surowym biogazie wynosi 100% co oznacza, że jest on nasycony parą wodną. Najprostszą metodą stosowaną w tym celu jest chłodzenie i wykroplenie wody. Podczas odwadniania biogazu usuwane są również inne zanieczyszczenia rozpuszczalne w wodzie (Biernat, Samoson-Bręk 2011).

Kolejnym etapem uzdatniania biogazu jest jego odsiarczanie. Odsiarczanie prowadzi się metodami biologicznymi, chemicznymi i fizycznymi. Odsiarczanie biologiczne może być prowadzone bezpośrednio w fermentorze. W tym celu do komory fermentacyjnej musi być dostarczony tlen i specjalny gatunek bakterii. Bakterie te, w obecności tlenu, zamieniają siarkowodór w proste związki siarki. Odsiarczanie biologiczne może także odbywać się poza fermentorem. Odsiarczanie chemiczne prowadzi się bezpośrednio w fermentorze dodając do substratu związki chemiczne wiążące się chemicznie z siarką. Takimi związkami są sole żelaza (FeCl_3), a także ruda darniowa. Odsiarczanie chemiczne poza fermentorem, w zbiorniku gazu, przeprowadza się przy użyciu NaOH . Odsiarczanie fizyczne przebiega w filtrach ceramicznych.

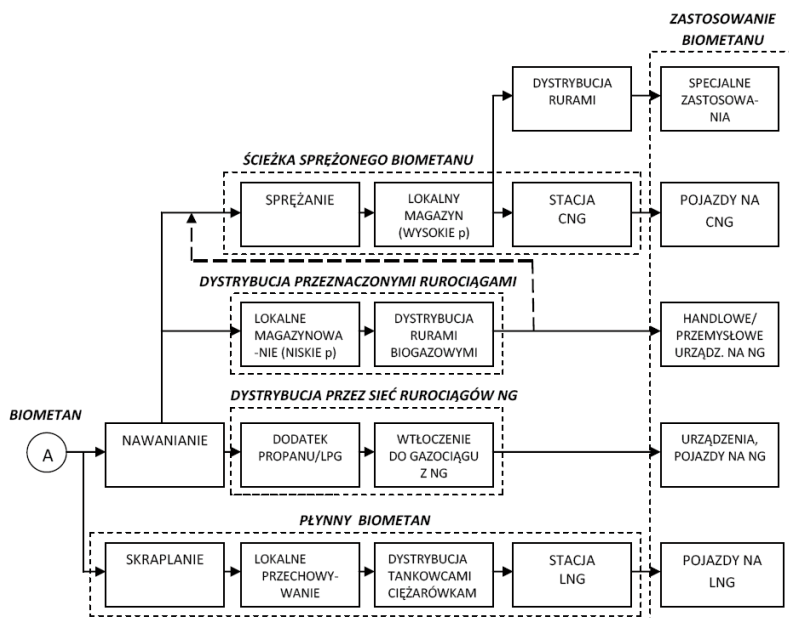
Usuwanie siloksanów z biogazu (szczególnie wysypiskowego) jest absolutnie niezbędne do zapewnienia dobrej wydajności często używanych urządzeń, w których stosuje się biogaz, takich jak: silniki spalinowe o spalaniu wewnętrznym, kotły, turbiny gazowe, ogniwa paliwowe, itp. Osady z SiO_2 (krzemionki) lub krzemianów mogą powodować zużycie tych maszyn, zaburzać równowagę pracy, zatykać przewody i wywoływać inne problemy. Z uwagi na swoją budowę i właściwości siloksany doskonale adsorbują się na węglach aktywnych.

W zależności od stopnia oczyszczenia (Rys. 1, 2) biogaz znajduje zastosowanie w:

- produkcji energii elektrycznej i ciepła w kogeneracji (CHP – Combined Heat and Power) – energia elektryczna wytwarzana przez agregaty kogeneracyjne jest przekazywana do sieci energetycznej a ciepło powstające jako produkt uboczny, stosowane jest do celów grzewczych;
- produkcji ciepła – biometan może być wykorzystywany do celów grzewczych w przemyśle czy budownictwie mieszkalnym;
- transport – biogaz oczyszczony do jakości gazu ziemnego może być paliwem dla pojazdów.



Rys. 1. Możliwości wykorzystania biogazu. Źródło: Chan et al. 2010



Rys. 2. Przetwarzanie, dystrybucja i wykorzystanie biometanu. Źródło: Chan et al. 2010

W Tab. 2 przedstawiono wymagania dotyczące czystości biogazu w zależności od dalszego jego wykorzystania.

Tab. 2. Wymagania dotyczące czystości biogazu w zależności od stosowanej technologii.

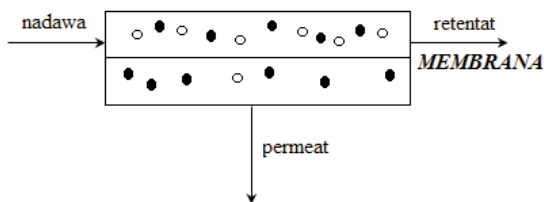
Źródło: Zicari 2003

Technologia	Wymagania dotyczące czystości biogazu
Ogrzewanie (kotły)	$H_2S < 1000$ ppm, ciśnienie (0,8...2,5) kPa, wymagane usunięcie kondensatu (kuchenki: $H_2S < 10$ ppm)
Silnik z wewnętrznym spalaniem	$H_2S < 100$ ppm, ciśnienie (0,8...2,5) kPa, wymagane usunięcie kondensatu i siloksanów (silniki o zapłonie iskrowym bardziej podatne na H_2S niż silniki wysokoprężne)
Mikroturbiny	Tolerancja H_2S do 70000 ppm, > 350 BTU/scf, ciśnienie 520 kPa, wymagane usunięcie kondensatu i siloksanów
Ogniwa paliwowe	PEM ^a : $CO < 10$ ppm, wymagane usunięcie H_2S PAFC ^b : $H_2S < 20$ ppm, $CO < 10$ ppm, halogenki < 4 ppm MCFC ^c : $H_2S < 10$ ppm w paliwie ($H_2S < 0,5$ ppm dla stosu ogniów), halogenki < 1 ppm SOFC ^d : $H_2S < 1$ ppm, halogenki < 1 ppm
Silniki Stirlinga	Wytyczne podobnie do kotłów dla H_2S , ciśnienie (1...14) kPa
Gaz ziemny	$H_2S < 4$ ppm, $CH_4 > 95\%$, $CO_2 < 2\%$ obj., $H_2O < (1 \cdot 10^{-4})$ kg/MMscf, wymagane usunięcie siloksanów i cząstek stałych, ciśnienie > 3000 kPa

- a) PEM – proton exchange membrane (ogniwa paliwowe z membraną do wymiany protonów)
- b) PAFC – phosphoric acid fuel cell (ogniwa paliwowe z elektrolitem z kwasu fosforowego)
- c) MCFC – molten carbonate fuel cell (ogniwa z elektrolitem ze stopionych węglanów)
- d) SOFC – solid oxide fuel cell (ogniwa ze stałym tlenkiem)

4. Separacja membranowa biogazu

Membrana separacyjna to cienkowsarstwowa przegroda zdolna do selektywnego lub preferencyjnego przenoszenia składników mieszanin. W trakcie rozdziału składników na membranie strumień roztworu zasilającego (nadawa) ulega rozdziałowi na strumień koncentratu (retentatu) i strumień filtratu (permeatu) (Rys. 3). Produktem procesu może być zarówno permeat jak i retentat. Parametry strumienia permeatu i retentatu zależą przede wszystkim od rodzaju zastosowanej membrany, warunków hydrodynamicznych przepływu w module oraz od natężenia przepływu i składu mieszaniny zasilającej.



Rys. 3. Sposób działania membrany.

Membrana jest fazą ciągłą o budowie symetrycznej lub asymetrycznej. Warstwą rozdzielającą, aktywną w procesie rozdzielania w membranie asymetrycznej stanowi drobno-porowata warstwa pokrywająca makro-porowate podłoże albo mikro-porowata, względnie gęsta (nieporowata) warstewka nieniesiona na oddzielnie formowane porowate podłoże (tzw. membrany kompozytowe). Membrana może mieć kształt płaskiej folii, kapilary albo tzw. włókna kapilarnego (hollow fibre), przypominającego ciekłą, elastyczną kapilarę. Zewnętrzna średnica membran kapilarnych zawiera się zwykle w granicach od ułamków do 2 mm a grubość ścianek wynosi ok. 50 μm . Włókna kapilarne mają znacznie mniejsze średnice zewnętrzne od 25 do ok.

300 μm i grubość ścianek od 5 do 50 μm . Z powodu małych rozmiarów światła (lumenu) włókna ((10...200) μm) wymuszanie przepływu roztworu przez tą membranę wymaga stosowania dosyć wysokich ciśnień. Membrana musi być zatem wytrzymała mechanicznie, bardzo łatwo może dojść do zablokowania kapilarnych kanałów i wtedy koszty prowadzenia procesu są znacznie zwiększone. Membrany rurowe są tworzone przez naniesienie warstewki materiału membranowego na makro-porowate podłoże o kształcie perforowanej rury (Ceynowa 2013). W przypadku materiału, z którego zbudowana jest membrana można je podzielić na membrany organiczne, nieorganiczne oraz mieszane. Do membran organicznych należą membrany polimerowe, otrzymywane z takich materiałów jak etanian (octan) celulozy, polisulfon, poliamid czy poliimid. Tego rodzaju membrany znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu oraz medycynie, jednak ich podstawową wadą jest ograniczona stabilność w agresywnych układach, do których należą roztwory wodne o niskim lub wysokim pH oraz roztwory zawierające rozpuszczalniki organiczne. Alternatywą dla membran polimerowych są membrany z materiałów nieorganicznych (ceramiczne, szklane, węglowe, metaliczne).

Podstawowym kryterium klasyfikacji procesów membranowych jest rodzaj siły napędowej wywołującej transport substancji przez membranę (Tab. 3). Wyróżnia się:

- procesy ciśnieniowe – mikrofiltracja (MF), ultrafiltracja (UF), nanofiltracja (NF), odwrócona osmoza (RO);
- procesy, w których siłą napędową jest różnica stężeń – perwaporacja, separacja gazów, dializa, układy z membranami ciekłymi, układy z membranami katalitycznymi;
- procesy, w których siłą napędową jest różnica temperatur – destylacja membranowa, termoosmoza;
- procesy, w których siłą napędową jest różnica potencjału elektrycznego – elektrodializa, membrany bipolarne, elektroosmoza.

Tab. 3. Zestawienie ważniejszych technik separacji membranowych w zestawieniu z klasycznymi metodami rozdzielania składników. Źródło: Anil 2009

Proces	Siła napędowa	Typ membrany	Mechanizm separacji	Zastosowania
Mikrofiltracja MF	Δp do ok. 5 atm.	Asymetryczne, porowate; φ do 10 μm	Efekt sitowy	Separacja mikroorganizmów
Ultrafiltracja UF	Δp 0,5...10 atm.	Asymetryczne, porowate, φ setki nm	Głównie efekt sitowy	Separacja związków wielkocząsteczkowych
Odwrócona osmoza RO	Δp 50...100 atm.	Asymetryczne, mikroporowate, $\varphi < 1$ nm	Dyfuzja, rozpuszczanie	Separacja związków małych cząsteczkowych, odsalanie
Dializa, hemodializa D, H	Δc	Symetryczne, porowate	Dyfuzja	Separacja związków małocząsteczkowych z mieszanin związków wielkocząsteczkowych
Dializa dyfuzyjna DD	Δc	Anioselektywne	Dyfuzja	Odzyskiwanie kwasów
Elektrodializa ED	ΔU	Jonoselektywne	Efekty oddziaływań elektrostatycznych	Odsalanie
Elektrodializa membranowa EM	ΔU	Kationoselektywne	Migracja jonów	Produkcja chloru i lugu sodowego
Separacja gazów GS	Δc , Δp	Asymetryczne, laminatowe	Dyfuzja, rozpuszczanie	Separacja H_2 , CO_2 , H_2S , NH_3
Perwaporacja PV	Δc	Zwarte, polarne, niepolarne	Dyfuzja, rozpuszczanie	Rozdzielanie mieszanin ciekłych
Nanofiltracja NF	Δp 10...30 atm.	Asymetryczne, mikroporowate, jonowe, $\varphi < 2$ nm	Dyfuzja, hydratacja, oddziaływanie elektrostatyczne	Separacja związków małych cząsteczkowych, odsalanie

W przypadku membran porowatych mechanizm rozdziału opisuje dyfuzja Knudsena. W membranach mikro-porowatych rozdzielanie zachodzi na podstawie różnicy dyfuzji cząsteczek o różnej wielkości i efektów adsorpcyjnych. W przypadku membran nieporowatych o przebiegu transportu masy i separacji decyduje mechanizm rozpuszczalnościowo-dyfuzyjny z wykorzystaniem różnych potencjałów rozpuszczalności i dyfuzji (Grzywna, Strzelewicz 2009).

Dyfuzja cząsteczek gazu przez gęstą membranę realizowana jest w oparciu o prawo Fick'a, zgodnie z równaniem (1) (Chmielewski et al. 2012):

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

J – strumień gazu przez membranę [cm^3 (STP)/ cm^2 s]

D – współczynnik dyfuzji [cm^2 /s]

dc/dx – siła napędowa procesu, gradient stężenia składnika w membranie.

Zgodnie z prawem Henry'ego stężenie składnika i (c_i) jest równe:

$$c_i = S_i \cdot p_i \quad (2)$$

S_i – współczynnik rozpuszczalności [cm^3 (STP)/ cm^3 cm Hg]

Selektywność membrany względem dwóch składników i oraz j jest miarą wskazującą na praktyczne możliwości rozdzielania tych składników. Wielkość tę określa się zwykle według następującego równania, definiującego tzw. współczynnik separacji (α_{ij}) (Chmielewski et al. 2012: 219-228):

$$\alpha_{ij} = \frac{c_i^{\text{II}} / c_j^{\text{II}}}{c_i^{\text{I}} / c_j^{\text{I}}} \quad (3)$$

c_i^I, c_j^I – stężenia albo prężności cząstkowe składników i oraz j w mieszaninach par i gazów w nadawie

c_i^{II}, c_j^{II} – stężenia albo prężności cząstkowe składników i oraz j w mieszaninach par i gazów w permeacie

Cząsteczka CO_2 ma mniejszą średnicę kinetyczną (3,30 Å) niż CH_4 (3,80 Å) w konsekwencji CO_2 posiada wyższą dyfuzyjność niż CH_4 . Rozpuszczalność CO_2 jest prawie 20 razy większa niż metanu, co wynika z budowy cząsteczkowej wspomnianych związków (Anil et al. 2009).

Stopień wzbogacania biogazu zależy od kilku czynników, m.in. od składu biogazu, długości kapilar, ciśnienia, proporcji między strumieniami permeatu (nisko-metanowy, ubogi) i retentatu (wzbogacony w metan). Zdolność modułu do przetwarzania określonej ilości biogazu zależy od łącznej powierzchni czynnej wiązki kapilar.

Według Kluitersa, optymalna temperatura procesowa dla polimerowych membran wynosi około 373 K. Zaletami tego rodzaju membran są możliwość pracy przy wysokich ciśnieniach i niskie koszty, natomiast wady to: ograniczona wytrzymałość mechaniczna, względnie wysoka czułość na odkształcenia i upakowanie, wrażliwość na związki chemiczne takie jak kwas chlorowodorowy, tlenki siarki (SO_x) i CO_2 . Wysoka zdolność rozdzielcza membran polimerowych wynika z zasady ich działania opartej na mechanizmie rozpuszczalnościowo – dyfuzyjnym (Harasimowicz et al. 2007). Różnice pomiędzy oddziaływaniem różnych związków mieszaniny a materiałem membrany powodują, że prędkości przenikania tych substancji przez przegrodę różnią się.

Techniki membranowe pozwalają uzyskać produkt (powyżej 90% CH_4) zbliżony jakościowo do gazu ziemnego. Strumień permeatu może być wykorzystany do przepuszczenia przez masę fermentacyjną i w ten sposób pozbycia się pęcherzyków powietrza zalegających w biomacie.

Komercyjne rozwiązania membranowej separacji składników biogazu dostępne są od lat 70. XX w. Innowacyjnym osiągnięciem stosowanym powszechnie w sektorze separacji gazów było rozwiązanie zaproponowane przez firmę Permea (obecnie Air

Products) – membrany polimerowe. Obecnie najczęściej stosowanymi membranami do separacji metanu z biogazu są membrany zbudowane z włókien kanalikowych polisulfonowych, octanu celulozy, poliamidu, poliimidu lub poli(dimetylosiloksanu) (PDMS) (Basu et al. 2009). W Tab. 4 zestawiono współczynniki przepuszczalności i selektywność dla membran stosowanych przy rozdziale składników biogazu.

Tab. 4. Zestawienie współczynników przepuszczalności i selektywności dla membran stosowanych przy rozdziale składników biogazu.

Źródło: Harasimowicz et al. 2007

Polimer	Przepuszczalność (Barrer ^a)			Selektywność		
	N ₂	CO ₂	CH ₄	CH ₄ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
polimetylopenten (PMP)	6,7	84,6	14,9	2,22	12,6	5,68
poliimid TMPA-6FDA	35,6	440	28,2	0,79	12,4	15,6
PPO	3,53	65,5	4,1	1,17	18,7	16,0
polisulfon	0,20	4,90	0,21	1,05	24,5	23,3
tri-bromo-di-fenylopoliwęglan A	0,18	4,23	0,12	0,69	23,2	33,6

a) 1 Barrer = 10^{-11} (cm³ O₂) cm cm⁻² s⁻¹ mmHg⁻¹ lub 1 Barrer = 10^{-10} (cm³ O₂) cm cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹

Zastosowanie technik membranowych do wzbogacania biogazu w metan wymaga wcześniejszego oczyszczenia biogazu z cząstek stałych, pary wodnej oraz siarkowodoru. Cząstki stałe usunąć można za pomocą filtrów włókninowych zainstalowanych w rurach przesyłowych. Gaz może być osuszany np. w kolumnach adsorpcyjnych z wypełnieniem (żel krzemionkowy) oraz za pomocą kluczy hydraulicznych, trójników, którymi zbierany jest kondensat w najniższych punktach instalacji. Do usunięcia siarkowodoru można użyć skrubera wodnego, kolumnę adsorpcyjną z wypełnieniem (węgiel aktywny, ruda darniowa, gotowy produkt handlowy, np. Biosulfex).

Zastosowanie kilku modułów membranowych w celu doczyszczenia retentatu powoduje wzrost wydajności procesu. Z technicznego punktu widzenia, ważne jest uzyskanie wysokiego stopnia wzbogacenia biogazu w metan oraz wysokiej wydajności separacji membranowej. Wielkość strumienia permeatu zależy od selektywności oraz przepuszczalności wybranej membrany. Do opisu podziału strumienia nadawy na strumienie permeatu i retentatu zastosowano współczynnik podziału zdefiniowany jako stosunek strumienia permeatu do strumienia nadawy (stage cut) Θ (Chmielewski et al. 2012):

$$\Theta = \frac{Q_p}{Q_n}$$

(4)

Q_p – strumień permeatu, m^3/h

Q_n – strumień nadawy, m^3/h

Uzyskanie wysokiego stężenia metanu w retencie i dużego strumienia objętościowego permeatu jest możliwe przy zastosowaniu niższych wartości Θ .

Właściwości membran takie jak stabilność mechaniczna, termiczna i chemiczna, zdolność do przetwarzania materiału membrany, maksymalny przepływ metanu, przepuszczalność, selektywność, niski koszt membrany, wytrzymałość i długi czas życia są parametrami istotnymi przy wyborze odpowiedniego materiału dla membrany do otrzymywania metanu z biogazu.

5. Podsumowanie

Wybór technologii uzdatniania biogazu poprzez usuwanie ditlenku węgla nie jest jednoznacznie zdeterminowany wielkością instalacji (jako małe traktuje się instalacje $< 100 \text{ m}^3/\text{h}$, jako średnie $(100 \dots 500) \text{ m}^3/\text{h}$, a jako duże – o skali powyżej $500 \text{ m}^3/\text{h}$), ani rodzajem substratów, z jakich powstaje biogaz, ani też jego przeznaczeniem. Z zasady większe instalacje wykorzystują przede wszystkim metody

absorpcyjne – płuczkę wodną i absorpcję chemiczną bądź fizyczną – proces Selexol (o wydajności 10000 m³/h i więcej). Technologia PSA stosowana jest w instalacjach o różnej skali, od 10 m³/h do 2000 m³/h, ale jej wykorzystanie preferuje się raczej w instalacjach o wydajności (1000...2000) m³/h. Koszt uzdatniania biogazu do biometanu w istotny sposób zależy od wielkości instalacji. Dla instalacji małej skali, poniżej 100 m³/h, zarówno koszty jednostkowe produkcji biogazu, jak i koszty inwestycyjne poniżej 20 m³/h są drastycznie wysokie, a w przedziale (20...100) m³/h pozostają na zbliżonym poziomie (Piskowska-Wasiak 2014). Dla dużych instalacji (powyżej 500 m³/h) koszty uzdatniania biogazu w przypadku wymienionych metod jest porównywalny. Koszty operacyjne dla układów membranowych są najniższe w porównaniu z pozostałymi metodami. Technologie separacji membranowej posiadają również inne zalety w porównaniu ze stosowanymi technologiami oczyszczania biogazu, takie jak:

- niższe zużycie energii;
- jest to metoda fizyczna (brak dodatkowych produktów ubocznych);
- mniejsze wymagania odnośnie zajmowanych powierzchni;
- łatwość obsługi instalacji;
- możliwość produkcji biometanu w procesie ciągłym;
- możliwość uzyskania biometanu o dużej czystości bez zastosowania dodatkowych systemów doczyszczających.

Bibliografia

- Anil K. et al., 2009, *Handbook of membrane separations chemical, pharmaceutical, food and biotechnological applications*, wyd. CRC Press Taylor & Francis Group.
- Basu S. et al., 2009, *Membrane-based technologies for biogas separations*, in: "Chemical Society Review", 750-768.
- Biernat K., Samson-Bręk, 2011, *Review of technology for cleaning biogas to natural gas quality*, w: "Chemik", 440-442.
- Chan P., et al., 2010, *Economic Assessment of Biogas and Biomethane Production from Manure*, in: "CALSTART", 1-10.

- Chmielewski A. G., 2006, *Inżynieria procesów ograniczania emisji oraz utylizacji gazów szkodliwych i cieplarnianych*, w: „Energetyka i Środowisko”, praca wykonana w ramach projektu PBZ-MEiN-3/2/2006.
- Chmielewski A. G., et al., 2012, *Membrane enrichment of biogas from two-stage pilot plant using agricultural waste as a substrate*, w: “Biomass and Bioenergy”, 219-228.
- Ceynowa J., *Membrany selektywne i procesy membranowe*, w: „Membrany teoria i praktyka”, 7-29.
- Grzywna Z. J., Strzelewicz A., 2009, *Opis matematyczny i analiza transportu masy gazów i par przez membrany polimerowe lite: czyste składniki i mieszaniny gazów*, w: „Membrany teoria i praktyka”, 5-29.
- Harasimowicz M., et al., 2007, *Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment*, w: “Journal of Hazard Materials”, 696-702.
- Jędrzcak A., 2007, *Biologiczne przetwarzanie odpadów*, wyd. PWN, Warszawa.
- Kaltschmitt et al., 2009, *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren*, wyd. Springer.
- Lucki Z., Misiak W., 2010, *Energetyka a społeczeństwo. Aspekty socjologiczne*, wyd. PWN, Warszawa.
- Masebinu S. et al., 2014, *Enrichment of biogas for use as vehicular fuel: a review of the upgrading techniques*, in: “International Journal of Research in Chemical, Metallurgical and Civil Engineering”, 89-98.
- Masebinu et al., 2015, *Economic Analysis of Biogas Upgrading and Utilization as Vehicular Fuel in South Africa*, in: “Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science”, 1-10.
- Piskowska-Wasiak J., 2014, *Uzdatnianie biogazu do parametrów gazu wysokometanowego*, w: „NAFTA-GAZ”, 94-105.
- Popczyk J., 2008, *Przestrzeń Polska a bezpieczeństwo energetyczne. Ekspertyza dla Ministerstwa Rozwoju Regionalnego*, 67-115.
- Sadowski T. et al., 2008, *Wykorzystanie odnawialnych i nieodnawialnych źródeł energii w Polsce i w krajach EU*, w: „Energetyka i Ekologia”, 289-295.
- Zicari McKinsey S., 2003, *Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost*, Cornell University Graduate School, USA.