

ÚPRAVA BIOPLYNU MEMBRÁNOVOU SEPARACÍ

Kristýna Hádková

VŠCHT Praha, FTOP, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: kristyna.hadkova@vscht.cz

Příspěvek se věnuje úpravě bioplynu na biomethan a zaměřuje se především na membránovou separaci. Jsou zde uvedeny technologie používané pro čištění plynu, které se používají v praxi, a dále technologie používané pro odstraňování CO₂ z bioplynu, tedy tzv. upgrading na biomethan.

Klíčová slova: bioplyn, membránová separace

ÚVOD

Bioplyn je jednou z významných možností, jak získat energii z obnovitelných zdrojů. Bioplyn vzniká aerobním rozkladem organických látek, buď přirozeně např. na skládkách odpadů, nebo cíleně v reaktorech zemědělské bioplynové stanice. Cílem je energii obsaženou v bioplynu zužitkovat. Prozatím se největšího uplatnění při zpracování bioplynu dočkaly kogenerační jednotky, které dokáží produkovat teplo a elektrickou energii. Pro spalování bioplynu v kogeneračních jednotkách je však třeba bioplyn vyčistit, aby nedocházelo k poškození zařízení a produkci nežádoucích plynů. Bioplyn je také možné upravit na biomethan a zvýšit tak využití energie obsažené v plynu. V obou případech existuje několik způsobů odstraňování nežádoucích složek. Výsledně lze získat biomethan, tedy bioplyn o kvalitě zemního plynu. Lze ho tedy také používat jako zemní plyn, který je široce používaným zdrojem energie.

Bioplynem se v technické praxi rozumí plyn vznikající anaerobní fermentací organických látek. Jedná se o směs především methanu a oxidu uhličitého, která obsahuje také řadu minoritních složek. [[1]] Minoritními složkami jsou např. dusík, kyslík nebo argon, sulfan, oxid dusný, kyanovodík, uhlovodíky a jejich kyslíkaté a sirmé deriváty. Množství a poměr methanu a oxidu uhličitého nelze přesně specifikovat, protože záleží, stejně jako obsahy minoritních složek, na mnoha podmínkách ovlivňujících proces anaerobní fermentace. Patří mezi ně především použitý substrát, skladba bakterií, pH, typ reaktoru, zatížení reaktoru a mnoho dalších. [[2]]

TEORETICKÁ ČÁST

Bioplyn

Podle způsobu vzniku lze typy bioplynů rozdělit na plyn skládkový, nebo-li LFG (Landfill Gas), a reaktorový plyn. Ten vzniká anaerobním rozkladem čistírenských kalů, nebo fermentací biomasy a zemědělských odpadů. [[2]] Bioplyn vzniká v průběhu 4 fází, hydrolyzy, acidogeneze, acetogeneze a methanogeneze. [[3]] Při anaerobní fermentaci organických materiálů vzniká energeticky bohatý bioplyn. Při stabilizaci kalů vznikají také další produkty jako anaerobně stabilizovaný kal, případně kalová voda a další semiprodukty. [[3]] Výsledná kvalita bioplynu je dána především poměrem hořlavého methanu k nehořlavému oxidu uhličitému. Čistírenský bioplyn je tvořen především jako směs methanu a oxidu uhličitého v různých poměrech, které závisí na kvalitě substrátu a podmínkách fermentace. Rozdíl mezi reaktorovými plyny, jak z čističek odpadních vod, tak ze zemědělských BPS, a mezi plyny z těles komunálních skládek je především v minoritních složkách. Celkově bylo v bioplynech identifikováno více než 140 látek, které dosahují koncentrace až 15 % obj. [[2]]

Za majoritní složky se v bioplynu rozumí především methan a oxid uhličitý. U skládkového plynu koncentrace závisí na množství a kvalitě uloženého odpadu. Pokud má těleso dobře rozvinutou methanogenezi, lze odsávat bioplyn s obsahem methanu 50 – 65 % obj. [[2]] Reaktorový plyn vzniká většinou v suspenzních reaktorech, nebo v uzavřených nádržích. Reaktory je nutné temperovat do definované teploty, aby zde byly vhodné podmínky pro mezofilní bakterie, které jsou neaktivnější při 32 – 37 °C, nebo pro termofilní bakterie, pro které jsou optimální podmínky až při teplotě kolem 55 °C. Obsah methanu z reaktorů se pak pohybuje v rozmezí 60 – 65 % obj. [[2]] Mezi další významné složky bioplynu patří také amoniak, sulfan a vodík. S rostoucí teplotou významně klesá rozpustnost plynů v kapalně fázi, takže jsou tyto plyny snadněji stripovány do bioplynu. [[3]] Při srovnání složení složek reaktorových a skládkových plynů jsou často značné rozdíly. Skládka odpadů není plynotěsným

tělesem a vznikající bioplyn tak může být nařazený vzduchem. Skládkový bioplyn tedy může obsahovat vzdušný dusík, nezreagovaný kyslík nebo argon. [[3]]

Využití bioplynu

Bioplyn má ve srovnání s fosilními palivy relativně neomezenou perspektivu v budoucnosti. Vznikající bioplyn je silně vázán na lidskou populaci, protože suroviny pro fermentaci pocházejí především z lidské činnosti, ať už v zemědělství, nebo v menším zastoupení ze skládek odpadů. Počet bioplynových stanic za posledních 10 let prudce vzrostl z původních 6 na 327 (stav k 15.2.2012). [[2] ; 4]V případě bioplynu ze skládek komunálního odpadu rostl počet zařízení s využití skládkového plynu od roku 2002 do roku 2009 a dále už jejich počet stagnoval. V současnosti je jich asi 60. [[2]]V současnosti se bioplyn v České republice využívá pouze jako palivo pro kogenerační jednotky. Kogenerační jednotky slouží k současné výrobě elektrické a tepelné energie. Důvodem je především podpora výroby elektřiny z obnovitelných zdrojů. Nevýhodou je však umístění bioplynových stanic tak, že vyrobené teplo nenachází využití a není tak zhodnoceno.[5]Bioplyn je možné po úpravách také využít jako náhrada místo zemního plynu. Bioplyn je zbaven většiny oxidu uhličitého, čímž je zvýšen obsah methanu. Snižuje se také obsah sulfanu a vlhkosti. Takto upravený bioplyn s obsahem methanu vyšším než 95 % obj. se nazývá biomethan a lze ho použít pro pohon motorových vozidel jako bioCNG nebo ho vtlačet do plynárenské sítě. [5]Pro pohon vozidel se využívá např. ve Švédsku, Německu, Švýcarsku a dalších zemích. [[2]] Vtláčení biomethanu do plynárenské sítě je běžnou praxí v Německu, Rakousku, Švýcarsku, Holandsku, Švédsku, Francii a Lucembursku. [6]

Metody upgradingu bioplynu

Absorpční odstraňování CO₂

Při absorpci dochází k selektivnímu pohlcování plynů nebo par v rozpouštějících kapalinách za vzniku chemických, nebo fyzikálních vazeb. Absorpce probíhá nejlépe za nižší teploty, vyššího tlaku, při kontinuálním protiproudým vedením plynu a rozpouštědla. Desorpce pak probíhá za opačných podmínek. [7]Fyzikální absorpční odstraňování CO₂ je možné realizovat několika vhodnými kapalinami. Nejjednodušší z nich je fyzikální vypírka vodou pod tlakem, nebo – li DWW. Jedná se o jednu z nejrozšířenějších metod, ve Švédsku je tímto způsobem upravováno až 90 % bioplynu. Při té se využívá vyšší fyzikální rozpustnost CO₂, H₂S a NH₃ ve vodě oproti CH₄. Rozpustnost je možné dále zvýšit vyšším tlakem a nižší teplotou. Při použití vodní vypírky jsou pouze minimální požadavky na předčištění plynu. Naopak, při vodní vypírce ještě dochází k odstraňování některých dalších nečistot jako H₂S a NH₃. Dusík a kyslík však odstraňovány nejsou a zůstávají v plynu. Výsledný podíl methanu je tedy limitován obsahem O₂ a N₂ v plynu. Plyn je stlačen a absorpční kolonou proudí protiproudě proti skrápějící vodě. Při regeneraci je zdola do absorbéru přiváděn vzduch a z vody se desorbují NH₃, H₂S, CO₂ a CH₄. [5] Odpadní plyn je pak kvůli obsahu methanu možné vypouštět do atmosféry až po termickém nebo katalytickém dospálení. [7] Touto metodou lze dosáhnout čistoty produkovaného biomethanu až 98,5 %. Předností tlakové vodní vypírky je především možnost velkého množství čištěného plynu, velké množství absorbovaného CO₂, kontinuální provoz a lehká údržba. Nevýhodou je však potřeba velkého množství vody a vysoká spotřeba energie. [5] Fyzikální vypírku je možné provést i dalšími procesy, např. Purisol, Rectisol, Selexol, nebo Genosorb. [7]

Chemická vypírka má oproti fyzikální výhodou ve větší selektivitě a rozpustnosti při okolním tlaku. Nejčastěji se používá MEA (monoethanolamin) nařazený vodou na maximální koncentraci 50 %. [5]Společně se záchytem CO₂ dochází také k absorpci H₂S. To však vyžaduje více energie při regeneraci roztoku, je tedy vhodné bioplyn před absorpcí CO₂ odsířit. Amoniak při této chemické vypírce odstraňován není. Pokud je ztráta methanu do odpadního plynu nižší než 0,5 % obj., pak není nutné termické dospalování. [7] Touto metodou lze získat biomethan o čistotě až 99 %. [5]Roztok MEA je pro člověka toxický a je škodlivý pro životní prostředí, je vhodné ho regenerovat. Zároveň je agresivní chemikálií, je tedy třeba postavit zařízení odolné proti korozi. Kromě MEA je možné uskutečnit absorpci CO₂ i pomocí dalších roztoků, např. DEA (2n- 3n diethanolamin) nebo MDEA (N-methyldiethanolamin). [7]

Adsorpční odstraňování CO₂

Adsorpce je jev, při kterém se molekuly plynu, páry nebo kapaliny vážou na povrch pevného sorbentu. Síly, které molekuly plynu poutají k povrchu tuhé látky, mohou mít různou povahu a velikost. Podle těchto sil rozlišujeme adsorpci fyzikální a tzv. chemisorpci. [[8]]

Při adsorpčním odstraňování CO₂ se využívá van der Waalsových sil, které váží CO₂ na povrch pevného sorbentu. Obvykle probíhá adsorpce za zvýšeného tlaku a desorpce za sníženého, metoda je tedy nazývána PSA (pressure swing adsorption). Před adsorpčním odstraňováním CO₂ je třeba plyn odsířit a vysušit, aby nedocházelo k zanášení adsorbentů. Stlačený bioplyn se pak přivede do spodní části adsorbéru a prochází adsorbérem naplněným molekulovým sítem. Při adsorpci CO₂ je také zachytáváno malé množství CH₄, zbytkové stopy H₂O, H₂S a NH₃. Tímto způsobem lze získat biomethan o čistotě až 99 %. [[8]]

V praxi je obvykle zapojeno více adsorbérů, aby byl tak zajištěn kontinuální provoz. Desorpce u regenerovaného adsorbentu je provedena snížením tlaku, při čemž dojde k uvolnění CO₂ a menšího množství CH₄, tzv. odpadního plynu. Tento plyn je třeba likvidovat, buď termicky, nebo katalyticky, aby došlo k přeměně na plyn neobsahující CH₄, který už může být vypuštěn do atmosféry. [7]

Kryogenní separace

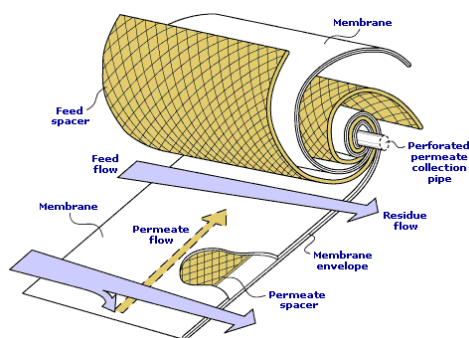
Oxid uhličitý je možné z bioplynu odstranit také v kapalném skupenství za nízké teploty. Mezi methanem, b.v. -161 °C, a oxidem uhličitým, b.v. -78 °C, je dostatečný rozdíl bodů varu, aby byla možnost odstranit CO₂ v kapalném skupenství a získat CH₄ v čistotě až 99,95 % obj. V plynném skupenství zůstává N₂ a O₂, které tak limitují maximální možnou čistotu methanu. Při ochlazení na ještě nižší teplotu je možné získat kapalný methan, který může nahradit LNG (Liquefied Natural Gas). Velkou nevýhodou této technologie jsou velmi vysoké energetické náklady. [5; 7]

Membránová separace

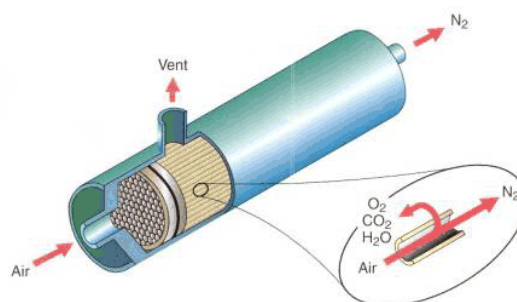
Separční membrána je tenká folie, která je selektivně propustná, tedy některé látky skrz membránu projdou, jiné nikoli. Syntetické membrány lze využít pro separaci plynů, směsí kapalin, zahušťování roztoků atd. Separace může probíhat na základě několika mechanismů, případně jejich kombinací. Jedná se o tzv. síťový mechanismus, který funguje na základě různé velikosti částic směsi, mechanismus rozpouštění – difúze, kdy jsou složky děleny různou afinitou složek směsi k materiálu membrány a jejich různou rychlostí difúze membránou, a mechanismus pracující na základě elektrochemických reakcí mezi složkami směsi a materiálem membrány. [9]

Pro separaci plynů se obvykle používají obvykle polymerní amorfni membrány. Je třeba vybírat membránu s optimální kombinací selektivity a propustnosti, protože membrána a s velkou selektivitou má obvykle malou propustnost, a naopak. Pro separaci plynů jsou vhodnější sklovité polymery, které umožňují použít vyšší tlakové rozdíly na stranách membrány. Navíc mají vysoký síťový efekt a tedy i vyšší selektivitu. [9]

Pro průmyslovou separaci plynů se používají membránové moduly, tedy schránky, uvnitř kterých je separační membrána. Moduly mohou být buď spirálně vinuté, jak ukazuje Obr. 1, nebo s dutými vlákny, podle Obr. 2.



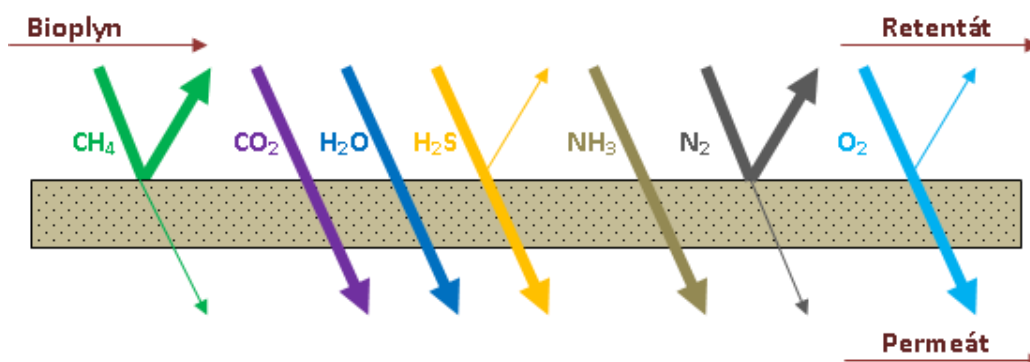
Obr. 1: Spirálně vinutý modul [10]



Obr. 2: Modul s dutými vlákny [11]

Membránová separace bioplynu

V případě bioplynu dochází k separaci složek dle Obr. 3: Separace bioplynu Methan, společně s dusíkem, zůstává na původní, tedy retentátové straně membrány, ostatní složky přechází na permeátovou stranu. Membránovou separací je pak možné získat více než 80 % methanu o čistotě vyšší než 95 %. [9]

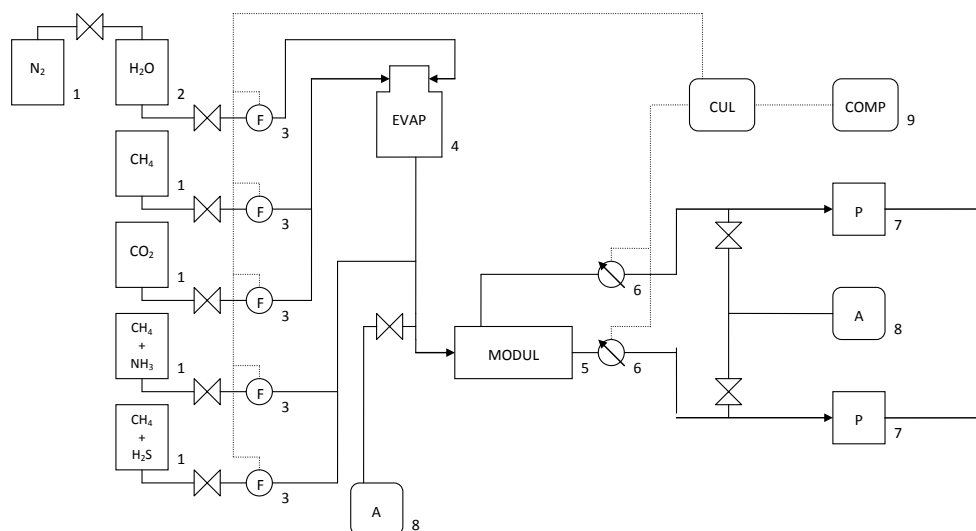


Obr. 3: Separace bioplynu

Mezi výhody membránové separace bioplynu patří především nízká tlaková ztráta, minimální energetická náročnost, minimální požadavky na obsluhu, možnost kontinuální separace a hlavně není třeba pracovat s velkými objemy kapalin a chemikálií. V případě membránové separace je však nevýhodou potřeba předčištění plynu (odsíření, sušení a zbavení částic) a také omezená životnost membrán, která se pohybuje mezi 3 až 5 lety. [12]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro experimenty s komerčně dostupnými membránovými moduly byla postavena laboratorní aparatura, na které bude možné testovat vliv některých parametrů na separační vlastnosti membrán. Schéma laboratorní aparatury ukazuje Obr. 4: Schéma laboratorní aparatury.



Obr. 4: Schéma laboratorní aparatury

K laboratorní jednotce lze připojit nezávisle na sobě tlakové nádoby s CH₄, CO₂, směsí CH₄ a H₂S a směsí CH₄ a NH₃. Je možné také připojit nádobu s vodou, která je do aparatury vtačována pod tlakem pomocí dusíku a následně v evaporátoru zplyňována. Pomocí regulátorů průtoku je možné vytvořit požadovanou směs plynů, která je následně separována na membránovém modulu. Tlak na permeátové a retentátové straně lze nastavit pomocí regulátorů tlaku za membránovým modulem. Na permeátové i retentátové straně je následně zapojen plynměř a oba proudy jsou odvedeny do digestoře.

Na laboratorní aparatuře bude tedy možné sledovat vliv různého složení vstupního plynu, různých průtoků a rozdílných tlaků na stranách membrány.

ZÁVĚR

Membránová separace je velmi zajímavou technologií pro úpravu bioplynu, která zažívá velký rozvoj a pomalu se stává vedle tradičních technologií jako je vodní vypírka nebo adsorpce apod. Pro optimální vystavění a fungování technologie je třeba seznámit se detailně s faktory, které membránovou separaci ovlivňují. Pro získání takových informací a zkušeností s provozem membránové separace v praxi budou v budoucnu probíhat měření na laboratorní a následně i na pilotní jednotce, aby tak bylo výsledně dosaženo optimálního nastavení procesu.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Kolektiv autorů; Plynárenská příručka, 1st ed.; GAS s.r.o.: Praha, 1997.
- [2] Procházková, A. Odstraňování organických sloučenin křemíku z bioplynu. Dizertační práce, VŠCHT Praha, 2012.
- [3] Straka, F.; et al. Bioplyn, 2nd ed.; GAS s.r.o.: Praha, 2006.
- [4] CzBA. <http://www.czba.cz/> (accessed Aug 06, 2012).
- [5] Tenkrát, D.; Čermáková, J. Využití bioplynu a biomethanu. Paliva [Online] 2010, 2, 36-41. <http://paliva.vscht.cz/cz/archiv-clanku/detail/7> (accessed Aug 06, 2012).
- [6] Dvořák, V. Vtláčení biometanu do plynárenských sítí. Plyn 2011, 91, 87–91
- [7] Biogasaufbereitungssysteme zur Einspeisung in das Erdgasnetz – SeV - Studienein Praxisvergleich, 2008. SeV Bayern. <http://www.sev-bayern.de/content/bio-auf.pdf> (accessed July 26, 2012)
- [8] Bureš, M.; Černý, Č.; Chuchvalec, P. Fyzikální chemie II, 1st ed.; VŠCHT: Praha, 1994
- [9] Palatý, Z.; et al. Membránové procesy, 1st ed.; VŠCHT Praha: Praha, 2012.
- [10] <http://www.mtrinc.com/faq.html>
- [11] <http://www.fire.tc.faa.gov/systems/fuel-tank/hfm.stm>
- [12] M. Bobák, J. Křivčík, J. Peter, L. Brožová, Z. Pientka, K. Hádková; Případová studie úpravy bioplynu pomocí membránových technologií; CHISA 2011, Srní, 24.-27.10.2011; řešeno v rámci projektu FR-TI1/437