

Julita Piskowska-Wasiak

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Uzdatnianie biogazu do parametrów gazu wysokometanowego

W artykule przedstawiono metody usuwania dwutlenku węgla z gazu biologicznego oraz możliwości realizacji procesu uzdatniania biogazu łączącego usuwanie dwutlenku węgla i związków siarki. Dokonano także analizy możliwości opracowania kompleksowej metody uzdatniania biogazu do biometanu z wykorzystaniem metody chelatowej w etapie odsiarczania.

Słowa kluczowe: biogaz, biometan, usuwanie dwutlenku węgla, uzdatnianie biogazu do biometanu, odsiarczanie, chelatowa metoda odsiarczania.

The biogas to biomethane upgrading technologies

The paper presents methods of removing carbon dioxide from biological gas and the feasibility of combining the biogas upgrading process by removing carbon dioxide using the desulfurization methods. An analysis of the possible development of a comprehensive method for biogas upgrading to biomethane using the chelate method in the desulfurization stage was performed.

Key words: biogas, biomethane, carbon dioxide removal, biogas to biomethane upgrading, desulfurization, chelate method of desulfurization.

Wprowadzenie

Gaz pochodzenia biologicznego powstaje na drodze fermentacji metanowej substancji biorozkładalnych. Głównymi surowcami w procesie fermentacji są odpady i ścieki z ferm hodowlanych, osady ściekowe z oczyszczalni ścieków komunalnych i z przemysłu spożywczego oraz odpady organiczne składowane na wysypiskach, a także rośliny energetyczne, przede wszystkim kukurydza, uprawiane w celu stosowania ich jako substratu w tzw. biogazowniach typu NaWaRo (*Nachwachsende Rohstoffe*). Użytkowanie biogazu wymaga jego odpowiedniego przygotowania w zależności od planowanego wykorzystania i składu początkowego (składników głównych i zanieczyszczeń). Oprócz usunięcia zanieczyszczeń, takich jak związki siarki, których zawartość znacznie

zmienia się w zależności od źródła pochodzenia biogazu, ważnym problemem jest obecność dwutlenku węgla. Stężenie dwutlenku węgla zależy od etapu procesu fermentacji i w procesie ustabilizowanym zmienia się w granicach od 30% do 45% objętościowych. O ile w przypadku wykorzystania biogazu do produkcji energii cieplnej w kotłach czy wytwarzania energii elektrycznej bardziej opłacalne – choć okupione mniejszą sprawnością procesu – jest tylko usunięcie związków siarki i innych zanieczyszczeń szkodliwych dla pracy urządzeń, bez separacji dwutlenku węgla, o tyle w przypadku planowanego wprowadzania gazu do sieci lub zastosowania go jako paliwa transportowego konieczne jest uzdatnienie biogazu do biometanu, czyli usunięcie także dwutlenku węgla.

Przegląd metod usuwania dwutlenku węgla z biogazu

Głównymi składnikami biogazu są palny metan oraz niepalny dwutlenek węgla, a w przypadku gazu wysypisko-

wego możliwa jest także pewna zawartość azotu. Oprócz nich w biogazie znajdują się niewielkie ilości siarkowodoru

i innych zanieczyszczeń, takich jak siloksany (w gazie wysypiskowym i z oczyszczalni ścieków). Zawarta w biogazie para wodna tworzy z siarkowodorem związki o charakterze korozyjnym. Siloksany w procesie spalania tworzą krzemionkę, która wpływa niszcząco na części maszyn, dlatego konieczne jest usunięcie tych zanieczyszczeń.

W przypadku wprowadzania gazu do sieci gazowej konieczne jest zapewnienie jego parametrów zgodnych z przepisami. W tabelicy 1 przedstawiono wymagania dla biogazu rolniczego rozprowadzanego siecią zgodnie z *Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 24 sierpnia 2011 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązku potwierdzania danych dotyczących wytwarzanego biogazu rolniczego wprowadzonego do sieci dystrybucyjnej gazowej* [7, 14].

Brak specjalnych uregulowań dla gazu biologicznego pochodzącego z fermentacji osadów ściekowych lub odpadów komunalnych, w przypadku przewidywanego zasilania odbiorców uzdatnionym biogazem tego rodzaju (biometanem), wprowadzonym do sieci dystrybucyjnej, uzasadnia przyjęcie wartości dla gazu wysokometanowego zgodnie z *Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego* (Dz.U. z 2010 r. Nr 133, poz. 891) [13] oraz z PN-EN-04753:2011 [11]. Wartości zawarte w przedmiotowym rozporządzeniu są tożsame z podanymi w tabelicy 1, jedyna różnica w normie PN-EN-04753:2011 dotyczy górnej granicy liczby Wobbego, ustanowionej na poziomie 56,9 MJ/m³. Określone są również wymagania co do maksymalnej zawartości pyłu o średnicy cząstek większej niż 5 μm – na poziomie 1 mg/m³.

W sytuacji braku europejskiej normy dla biometanu stosowanego w transporcie, mimo trwających w Komitecie Technicznym CEN/TC 408 prac nad jej ustanowieniem,

wymagania jakościowe dla niego przyjmowane są przez analogię do wymogów dla gazu ziemnego, co oznacza konieczność spełnienia określonych w *Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 28 grudnia 2006 r. w sprawie wymagań jakościowych dla sprężonego gazu ziemnego (CNG)* (Dz.U. z 2006 r. Nr 251, poz. 1850) [15] i w PN-EN-ISO 15403-2:2010 [12] wymogów w zakresie zawartości związków siarki i cząstek stałych ze względu na wymagania pracy silników. Wartości te, jak i wartości energetyczne gazu, są takie same jak wyspecyfikowane w tabelicy 1. Dopuszczalna zawartość wody jest określona na poziomie 30 mg/m³.

Jak widać z powyższych zestawień parametrów surowego biogazu oraz wymagań w stosunku do biometanu stosowanego jako gaz sieciowy bądź paliwo transportowe, oprócz usunięcia zanieczyszczeń, przede wszystkim związków siarki, konieczne jest także usunięcie dwutlenku węgla, stanowiącego balast energetyczny. Ocena ekonomicznej zasadności wybranego wariantu zależy od warunków lokalnych, z których najistotniejsze są skład i wielkość strumienia uzdatnianego biogazu.

Z trzech rodzajów gazu biologicznego, tzn.: biogazu z fermentacji odpadów pochodzenia rolniczego, z fermentacji osadów ściekowych i gazu wysypiskowego, najmniejsze strumienie są produkowane w sektorze rolniczym. Jednak ostatnio w krajach, gdzie wytwarzanie biogazu z biomasy pochodzenia rolniczego jest popularne, np. w Niemczech, odchodzi się od rozwiązań, w których jedno urządzenie pracuje na potrzeby pojedynczego gospodarstwa, a nawet od takich, gdy w dużej biogazowni przetwarzana jest biomasa (substrat) z okolicznych gospodarstw. Coraz częściej stosowane jest natomiast rozwiązanie polegające na tym, że biogaz wytwarzany w kilku lub kilkunastu biogazowniach

Tablica 1. Parametry jakościowe biogazu rolniczego wprowadzonego do dystrybucyjnej sieci gazowej zgodnie z rozporządzeniem ministra gospodarki z dnia 24.08.2011 r.

Wielkość charakteryzująca jakość gazu	Jednostka	Wymagane wartości					grupa E
		podgrupa					
		Lm	Ln	Ls	Lw		
Liczba Wobbego	MJ/m ³	23,0÷27,0	27,0÷32,5	32,5÷37,5	37,5÷45,0	45,0÷54,0	
Ciepło spalania nie mniejsze niż	MJ/m ³	18,0	22,0	26,0	30,0	34,0	
Zawartość siarkowodoru nie większa niż	mg/m ³	7	7	7	7	7	
Zawartość siarki merkaptanowej nie większa niż	mg/m ³	16	16	16	16	16	
Zawartość siarki całkowitej większa niż	mg/m ³	40	40	40	40	40	
Zawartość par rtęci nie większa niż	μg/m ³	30	30	30	30	30	
Temperatura punktu rosy wody przy ciśnieniu 5,5 MPa: – od 1.04 do 30.09 – od 1.10 do 31.03	°C	≤ +3,7 ≤ -5,0	≤ +3,7 ≤ -5,0	≤ +3,7 ≤ -5,0	≤ +3,7 ≤ -5,0	≤ +3,7 ≤ -5,0	

(komorach fermentacyjnych) zostaje przesłany do centralnej instalacji oczyszczania i uzdatniania. W ten sposób bardziej opłacalne jest uzdatnianie dużego strumienia. Wydajność biogazu z oczyszczalni ścieków czy składowisk odpadów jest większa i może sięgać nawet tysięcy m³/h.

Bodźcem do wprowadzania kompleksowego uzdatniania biogazu do biometanu jest często konieczność gruntownych remontów bądź wymiany urządzeń grzewczych lub agregatów kogeneracyjnych, które od lat są eksploatowane przy instalacjach wytwarzania biogazu. Zamiast ponosić nakłady na ich odtworzenie, coraz częściej rozważa się alternatywne rozwiązanie doprowadzenia biogazu z różnych jednostek wytwórczych, poddanie go procesom uzdatnienia w jednostce centralnej i wprowadzenie do sieci gazu ziemnego. W centralnej jednostce uzdatniania możliwe byłoby także połączenie różnych strumieni biogazu wytwarzanego w okolicy (np. z odpadów pochodzenia rolnego i komunalnego).

Uzyskanie biometanu o parametrach pozwalających na zastosowanie go jako paliwa transportowego lub sieciowego

wymaga przeprowadzenia sekwencji procesów fizycznych lub chemicznych. Kluczowymi etapami procesu uzdatniania są: osuszanie gazu, usuwanie siarkowodoru i innych gazów o właściwościach korozyjnych oraz usuwanie dwutlenku węgla, przy czym kolejność tych procesów może ulegać zmianie.

Wspólne usuwanie siarkowodoru i dwutlenku węgla jest rzadko uzasadnione z przyczyn technicznych, jakkolwiek niektóre metody umożliwiają taką realizację uzdatniania biogazu. Ze względu na wysoką toksyczność i własności korozyjne siarkowodoru oraz produktów jego spalania usuwanie tego związku powinno być zazwyczaj pierwszym etapem w procesie uzdatniania.

Wśród metod uzdatniania biogazu do biometanu poprzez usunięcie dwutlenku węgla można wyróżnić: absorpcję fizyczną z wyodrębnieniem płuczki wodnej i wymywania w innych rozpuszczalnikach – np.: proces Selexol, absorpcję chemiczną, adsorpcję zmiennościśnieniową (PSA), separację membranową i separację kriogeniczną [9, 10].

Absorpcja fizyczna

W metodzie absorpcji fizycznej, której najczęściej stosowanym przykładem jest płuczka wodna, wykorzystuje się różnice rozpuszczalności dwutlenku węgla i metanu w rozpuszczalnikach polarnych [8]. Biogaz podawany jest do płuczki pod wysokim ciśnieniem, ok. 10 barów, co zwiększa jego rozpuszczalność w wodzie. Woda rozpylana od góry kolumny spływa w dół w przeciwnym kierunku do gazu. W celu zapewnienia dużej powierzchni wymiany masy gaz–ciecz stosuje się kolumnę z wypełnieniem. W zbiorniku odgazującym pod zmniejszonym ciśnieniem odzyskuje się śladowe ilości CH₄. W kolumnie odpędowej następuje regeneracja wody płuczającej, a CO₂ i H₂S są odpędzane za pomocą powietrza. Po etapie suszenia zawartość CH₄ w strumieniu otrzymanego gazu może osiągnąć 98%, a odzysk metanu może sięgać do 94%. Proces wymywania w płuczce zasadniczo prowadzony jest z regeneracją wody płuczającej. Nawet w tym rozwiązaniu wymagana jest duża ilość wody, dlatego proces jednokrotnego mycia jest praktycznie niemożliwy. 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.

Wymywanie w wodzie jest bardzo prostą technologią, zarówno ze względu na tani absorbent, jak i nieskompli-

kowaną aparaturę. W procesie usuwania CO₂ za pomocą płuczki wodnej powstają dwa główne strumienie odpadowe. Pierwszy to strumień odlotowy powietrza, które zostało użyte do odpędzania wody płuczającej. Powietrze odlotowe zawiera niewielkie ilości CO₂ i śladowe ilości H₂S, co ze względu na toksyczny charakter H₂S może oznaczać konieczność uzdatniania tego strumienia. Drugi strumień odpadów stanowi woda. Z uwagi na konieczność utrzymania wysokiej zdolności pochłaniania CO₂ przez wodę płuczającą jej część jest odprowadzana z instalacji i uzupełniana czystą wodą. W ten sposób stężenie CO₂ i H₂S w wodzie pozostaje na niskim poziomie. Jako że większość CO₂ i H₂S przechodzi do fazy gazowej w kolumnie odpędowej, strumień wody nie musi być uzdatniany [1].

Jako rozpuszczalniki w procesie absorpcji fizycznej mogą być wykorzystywane również inne absorbenty: metanol (Rectisol), eter dimetylowy polietylenoglikolu (Selexol, Genosorb), węgiel propylenowy (Fluor), sulfolan (Sulfinol) [16]. Podobnie jak w przypadku wody rozpuszczalność dwutlenku węgla i siarkowodoru w tych absorbentach jest wyższa niż w wodzie. Rozpuszczalność dwutlenku węgla 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 (obecne w biogazie ze składowisk odpadów). Biogaz jest sprężany do ciśnienia ok. 7 barów, schładzany do temperatury 10÷20°C i wprowadzany do kolumny z prze-

ciwprądowym strumieniem rozpuszczalnika. Odbierany na szczycie kolumny produkt gazowy zawiera 94÷98% metanu.

W procesie z użyciem adsorbentów organicznych zawsze zachodzi recyrkulacja rozpuszczalnika.

Absorpcja chemiczna

Przykładem tej technologii jest absorpcja dwutlenku węgla w wodnych roztworach aminy. Ciecżą absorpcyjną jest alkanoamina (mono-, di- lub trietanolamina, diizopropanolamina). Dużą skuteczność procesu osiąga się przy stosowaniu 30-proc. roztworu monoetanolaminy (MEA) lub metylo dietanolaminy (MDEA). W instalacji absorpcji dwutlenku węgla metodą aminową biogaz w kolumnie absorpcyjnej przepływa od dołu do góry, a roztwór pochłaniający – z góry na dół. Korzystne jest zastosowanie przepływu przeciwnoobrotowego, ponieważ wymaga mniejszej ilości rozpuszczalnika. Oprócz strumienia uzdatnianego biogazu, drugim strumieniem opuszczającym kolumnę absorpcyjną jest wodny roztwór aminowy. Po opuszczeniu kolumny absorpcyjnej roztwór bogaty zostaje regenerowany w kolumnie regeneracyjnej, z której odpędzony CO₂ jest emitowany do atmosfery w strumieniu odpadowym. Regeneracja roztworu pochłaniającego to proces wysoko-

temperaturowy (temperatura ponad 120°C), wymagający dostarczenia dużej ilości ciepła. Roztwór zregenerowany jest zwracany na kolumnę do ponownego procesu absorpcji. Wymiana roztworu absorpcyjnego następuje kilka razy w roku. Stężenie metanu w otrzymanym gazie wynosi około 98%. Odzysk metanu jest rzędu 90%.

W tej metodzie możliwe jest także usunięcie siarkowodoru z biogazu, ale zawartość siarkowodoru 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 adsorbenty w procesie absorpcji chemicznej dwutlenku węgla mogą być wykorzystywane inne rozpuszczalniki, np. wodne roztwory amoniaku lub węglany metali alkalicznych.

Adsorpcja zmiennociśnieniowa

Metoda rozdzielania metanu i dwutlenku węgla w procesie adsorpcji pod zmiennym ciśnieniem (PSA – *pressure swing adsorption*) 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 odwrotnym procesie – desorpcji następuje uwolnienie zaadsorbowanych cząsteczek i ich przejście do fazy gazowej. W celu zapewnienia ciągłości pracy instalacji stosuje się układy kilku adsorbentów, w których zachodzą kolejne fazy procesu – adsorpcja i desorpcja CO₂.

W zależności od ilości przetwarzanego gazu są to zazwyczaj układy 4–12-zbiornikowe. Najprostsza sekwencja składa się z czterech faz: adsorpcji, spadku ciśnienia (rozprężania), regeneracji i ponownego wzrostu ciśnienia (sprężania). W poszczególnych kolumnach fazy procesu są przesunięte w czasie, pod ciśnieniem zmieniającym się w trakcie procesu według zaprogramowanej sekwencji. W sposób ciągły jest monitorowana zawartość CH₄ w produkcie gazowym z kolumny adsorpcyjnej. Jeżeli nie została osiągnięta wymagana liczba Wobbego, gaz jest zwracany do procesu adsorpcji.

Zaletami procesu PSA są: wysokie stężenie metanu w gazie uzdatnionym – ponad 97%, niskie zapotrzebowanie

na energię i niski poziom emisji. Oprócz strumienia wzbogacanego biogazu powstaje strumień odpadowy, zawierający zaadsorbowane na adsorbencie składniki oraz około 3% CH₄. Za główną wadę procesu uważana jest konieczność wstępnego usuwania H₂S. Adsorpcja H₂S 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 [5]. Najbardziej powszechne w procesie usuwania CO₂ z biogazu jest stosowanie procesu adsorpcji z regeneracją poprzez zmianę ciśnienia (PSA), ale regeneracja może być prowadzona również na drodze zmian temperatury (adsorpcja zmiennotemperaturowa (TSA – *temperature swing adsorption*)). Desorpcja zachodzi przez zwiększenie temperatury złoża adsorpcyjnego na drodze doprowadzenia ciepła do złoża lub częściej przez przedmuchiwanie gorącym gazem. Ograniczenia procesu polegają na wydłużeniu czasu adsorpcji wymaganego do schłodzenia złoża. Innymi przeszkodami są wysokie wymagania energetyczne i duże straty ciepła.

Separacja kriogeniczna

Jako 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. Wśród istniejących technik wzbogacania biogazu poprzez usuwanie CO_2 separacja kriogeniczna pozostaje wciąż w początkowej fazie badań i rozwoju. Zasada procesu polega na kolejnym chłodzeniu i sprężaniu, a następnie skierowaniu uzdatnianego biogazu do kolumny destylacyjnej [3]. Chłodzenie gazu wlotowego zachodzi w kilku etapach. W pierwszej fazie osiąga się temperaturę ok. -70°C , wykorzystując jako

czynnik chłodzący gaz wzbogacony. Schłodzony biogaz jest przepuszczany przez kaskadę sprężarek i wymienników ciepła, gdzie następuje jego dalsze schłodzenie i podwyższenie ciśnienia. Po przejściu sekwencji operacji chłodzenia i sprężania ulega on rozdzielaniu w kolumnie destylacyjnej na dwa strumienie – gazu wzbogaconego i zanieczyszczeń. W procesie stopniowego chłodzenia oddzieleniu ulega zawarta w biogazie para wodna, a także, jeżeli są obecne, siloksany. W procesie separacji kriogenicznej nie stosuje się środków chemicznych, co sprawia, że ta technika rozdzielania jest przyjazna dla środowiska. Jedyny strumień odpadowy składa się głównie z CO_2 i zawiera śladowe ilości H_2S oraz CH_4 , i ze względu na toksyczność H_2S może wymagać dalszego uzdatnienia.

Separacja membranowa

Rozdział CH_4 i CO_2 może być przeprowadzony przy użyciu membrany. Jest to filtr, który przepuszcza jedne ze składników mieszaniny, a zatrzymuje inne ze względu na różnicę wielkości cząsteczek lub powinowactwo między materiałem membrany a rozdzielanymi składnikami. Siłą napędową tego procesu jest różnica potencjałów chemicznych po obu stronach membrany, wynikająca z różnicy ciśnienia, stężenia, temperatury lub potencjału elektrycznego. Bardzo małe i dobrze rozpuszczalne cząsteczki (na przykład helu, H_2 , CO_2 i H_2S) przenikają szybciej niż duże cząsteczki (np. N_2 i węglowodory, w tym CH_4). W ten sposób strumień wlotowy biogazu, zawierający CO_2 i metan, wprowadzony pod ciśnieniem do modułu membranowego ulega rozdzieleniu na strumień bogaty w CO_2 (permeat), odbierany pod niższym ciśnieniem, i strumień pozbawiony CO_2 (retentat), odbierany pod wyższym ciśnieniem. W celu poprawy efektywności instalacje separacji membranowej składają się z kilku modułów, a biogaz zasadniczo powinien być wstępnie oczyszczony z siarkowodoru, cząstek stałych i pary wodnej, jakkolwiek wymagany stopień oczyszczenia zależy od rodzaju stosowanej membrany. Do rozdzielania gazu wykorzystywane są membrany wykonane z polimerów i kopolimerów, w postaci płaskiej folii lub wydrążonych włókien. Stosuje się również

membrany poliimidowe. Możliwe jest także użycie membran cieczowych, co pozwala wymienić membranę *in situ* przez cyrkulację cieczy [2]. Również przepuszczalność względem H_2S zależy od wyboru membrany. Jeśli H_2S przenika tylko częściowo, zawierają go oba strumienie wyjściowe. Trzeba poddać oczyszczeniu albo strumień wlotowy, albo strumienie wyjściowe. Najtańszą opcją jest oczyszczenie tylko strumienia bogatego w CH_4 .

Selektywność membrany względem rozdzielanych gazów, przepuszczalność, czas życia, zakres temperatury i wilgotności, koszty utrzymania i wymiany – to czynniki, które determinują opłacalność instalacji wzbogacania biogazu. W związku z tym trudno jest ocenić walory tej technologii, jakkolwiek jest ona sprawdzona w zakresie separacji azotu z powietrza atmosferycznego, stosowana zarówno doświadczalnie, jak również – w mniejszej skali – komercyjnie do wzbogacania biogazu.

Główną wadą technologii membranowej jest niski odzysk metanu. Strumień odpadowy zawiera dość duże ilości silnie zanieczyszczonego CH_4 . Część tego strumienia może być zawrócona i połączona z gazem wlotowym lub w przypadku większej zawartości CH_4 gaz może być spalany w silniku gazowym połączonym z generatorem.

Porównanie technologii usuwania dwutlenku węgla z biogazu

Poniżej porównano pięć różnych technologii usuwania dwutlenku węgla z biogazu, biorąc pod uwagę różne czynniki: wpływ na środowisko, aspekty ekonomiczne – cenę jednostkową uzdatniania biogazu, stopień skomplikowania realizowanego procesu, łatwość konserwacji i możliwości zwiększenia skali instalacji [4].

Wpływ na środowisko

Porównując ilość odpadów generowanych w poszczególnych procesach, można zauważyć, że w procesach PSA i separacji membranowej powstaje tylko jeden strumień odpadów, a w absorpcji chemicznej i absorpcji ciśnieniowej w wodzie – dwa strumienie odpadowe. Nie oznacza to

automatycznie, że absorpcja chemiczna i płuczka wodna są technologiami wysoko obciążającymi środowisko, ponieważ należy wziąć pod uwagę nie tylko liczbę strumieni odpadowych, lecz również ich wielkość i skład. Strumień odpadowy w procesie absorpcji chemicznej to strumień gazowy zawierający CO₂ i okresowo odprowadzany strumień zawierający absorbent. W instalacji płuczki wodnej odbierany jest gazowy strumień odpadowy zawierający CO₂ i ślady H₂S, który ze względu na obecność H₂S może wymagać oczyszczania, oraz strumień wody zawierającej CO₂ i H₂S. Ze względu na niewielką ilość CO₂ nie przewiduje się uzdatniania tego strumienia. W procesie separacji kriogenicznej powstaje jeden strumień odpadowy o dużym stężeniu CO₂ i śladowych ilościach H₂S i CH₄, który może wymagać dalszego uzdatniania.

Łatwość obsługi

Omawiane technologie różnią się wielkością kosztów konserwacji, zużycia materiałów, środków chemicznych i obsługi. W metodzie absorpcji chemicznej istotne są koszty absorbentu stosowanego w celu pochłaniania CO₂ i H₂S, który powinien być wymieniany dwa razy w roku. To samo w pewnym stopniu dotyczy procesu PSA. Płuczka wodna to prosta technologia – jedynym parametrem, który należy kontrolować, jest wymagane ciśnienie, co w rezultacie oznacza możliwość obniżenia kosztów obsługi. Kolejną zaletą jest nieużywanie specjalnych środków chemicznych lub katalizatora, co sprawia, że proces ten może być prowadzony w sposób ciągły, bez okresowego wyłączania instalacji. Jako że w separacji membranowej wykorzystuje się tylko kilka urządzeń i nie stosuje się substancji chemicznych, nie jest potrzebna ciągła obsługa, jakkolwiek niezbędny jest nadzór w trakcie uruchomienia instalacji. W procesie separacji kriogenicznej ze względu na dużą ilość aparatury, wysokie ciśnienie i bardzo niską temperaturę wymagana jest ciągła kontrola, co oznacza konieczność zwiększenia liczby personelu.

Aspekty ekonomiczne

Trudno jest oszacować jednoznacznie koszty poszczególnych technologii ze względu na różnice składowych kosztów, zależnych zarówno od przyjętej metody, cen stosowanych materiałów i mediów, jak i warunków lokalnych.

Poniżej przedstawiono obliczenia dotyczące warunków holenderskich, na podstawie których można określić tendencje, natomiast różnią się one w zakresie wartości bezwzględnych od wartości podawanych dla innych warunków [4]. Jednostkową cenę uzdatniania biogazu obliczono ze wzoru zamieszczonego na sąsiedniej stronie, zakładając stopę odsetkową kredytu inwestycyjnego na poziomie 6%.

$$\text{koszt } 1 \text{ m}^3 = (\text{koszty inwestycyjne})/(\text{okres amortyzacji}) + \text{koszty inwestycyjne} \cdot \text{stopa proc. kredytu} + \text{koszty roczne})/ \text{roczna produkcja uzdatnionego gazu } \text{m}^3$$

W obliczeniach założono, że wielkość strumienia wlotowego wynosi 250 m³/h i zawiera on 60% metanu. Wielkość strumienia uzdatnionego biogazu wyznaczano według wzoru:

$$\text{strumień wylotowy} = \text{strumień wlotowy} \cdot \% \text{CH}_4 \cdot \text{odzysk metanu}$$

Koszty roczne zależą od kosztów operacyjnych, kosztów energii elektrycznej i wody. Koszty energii elektrycznej przyjęto jako 0,10 €/kWh, a wody: 0,92 €/m³. Koszty obsługi dla instalacji tej wielkości założono na poziomie 50 000 €/rok. Okres amortyzacji instalacji przyjęto jako 10 lat.

Dla płuczki wodnej ciśnieniowej założono wydajność: 1 215 200 m³ rocznie, odzysk CH₄: 94%, stężenie metanu w strumieniu wyjściowym: 98%. Koszty inwestycyjne instalacji składającej się ze sprężarki (10 barów, 250 m³/h biogazu), kolumn, wymienników ciepła, pomp i dmuchaw oszacowano na 265 000 €, a koszty bieżące eksploatacji – na poziomie 110 000 €. Koszt uzyskania 1 m³ uzdatnionego biogazu obliczono jako 0,13 €.

Powyżej obliczona wartość jest zgodna z kosztami uzdatniania biogazu w Tilburgu przez SMB Stortgas BV (gaz wysypiskowy). W tej instalacji koszt jednostkowy uzyskania uzdatnionego biogazu o zawartości 98% CH₄ wahał się w granicach 0,11÷0,12 €/m³.

Dla procesu absorpcji chemicznej obliczono koszty dwóch procesów: pochłaniania CO₂ z zastosowaniem absorpcji chemicznej w roztworze aminowym i absorpcji H₂S z wykorzystaniem absorpcyjnej metody redox. Wyznaczono także łączny koszt uzyskania 1 m³ uzdatnionego biogazu o zawartości metanu 98% spełniającego wymagania dla gazu sieciowego (dopuszczalna zawartość: 5 mg H₂S/m³ w Holandii, w Polsce: 7 mg/m³). Założono wydajność: 1 127 000 m³ rocznie, odzysk CH₄: 90%, stężenie CH₄ w strumieniu wylotowym: 98%. Całkowite koszty inwestycyjne (kolumna absorpcyjna, pompa, wymiennik ciepła, chłodziak, kolumna regeneracyjna) oszacowano na 353 000 €, a koszty bieżące eksploatacji – na 134 500 €. Obliczony przy powyższych założeniach koszt uzyskania 1 m³ biometanu z biogazu bez usuwania H₂S wyniósł 0,17 €. Koszty inwestycyjne absorpcji chemicznej H₂S w roztworze FeEDTA oszacowano na 516 000 €, koszty bieżące eksploatacji na 99 500 €, a obliczony koszt usuwania H₂S z 1 m³ biogazu wyniósł 0,16 €. Przy obliczaniu kosztu całkowitego procesu uzdatniania biogazu (usuwanie CO₂ i H₂S) otrzymano wartość 0,28 €/m³ uzdatnionego biogazu, co wynika z następujących wartości: koszty inwestycyjne: 869 000 €, koszty bieżące: 179 500 €. Do obliczeń

przyjęto, że kwota kosztów bieżących łącznego procesu nie jest sumą kosztów bieżących obu procesów – została ona pomniejszona o kwotę 54 500 €, odpowiadającą kosztom obsługi i konserwacji instalacji odsiarczania przy założeniu, że koszt ten jest już ujęty w kosztach bieżących instalacji absorpcji w roztworze aminowym. Na wysokość kosztów inwestycyjnych metody PSA wpływa przede wszystkim cena materiału pochłaniającego stosowanego w kolumnach oraz liczba wykorzystywanych kolumn. Na koszty operacyjne ma wpływ ciśnienie robocze, które z kolei zależy od materiału adsorbentu. Ostatnim elementem, który znacząco przyczynia się do wzrostu kosztów całej instalacji, jest sprężarka potrzebna do wstępnego sprężenia strumienia wlotowego biogazu. Typowym adsorbentem w procesie PSA są węglowe sita molekularne. Żywotność adsorbentu przyjmuje się na

procesu odsiarczania z zastosowaniem roztworu FeEDTA i usuwania dwutlenku węgla metodą absorpcji aminowej – koszty obsługi i konserwacji uwzględniane są w wysokości odpowiadającej tylko jednej instalacji.

W przypadku metod płuczki wodnej, absorpcji chemicznej i PSA, ze względu na wysoką zawartość metanu (98%) w gazie uzdatnionym, koszt jednostkowy odniesiony do objętości czystego metanu, przy założonej dokładności obliczeń do 1 eurocenta, jest taki sam jak odniesiony do objętości gazu uzdatnionego. Dla metody separacji kriogenicznej koszt odniesiony do strumienia czystego metanu wynosi 0,48 €/m³ (w porównaniu z 0,44 €/m³ uzdatnionego biogazu), a dla metody separacji membranowej z usunięciem H₂S: 0,27 €/m³ (w porównaniu z 0,24 €/m³ uzdatnionego biogazu).

Zestawienie obliczonych wartości zawarto w tablicy 2.

Tablica 2. Koszty technologii usuwania dwutlenku węgla [4]

Rodzaj technologii	Płuczka wodna	PSA	Absorpcja chemiczna	Separacja membranowa	Separacja kriogeniczna
Koszty jednostkowe, €/m ³ uzdatnionego biogazu	0,13	0,25	0,28	0,24	0,44
Koszty jednostkowe, €/m ³ metanu	0,13	0,25	0,28	0,27	0,48

3÷4 lata. Do obliczeń założono, że w skład instalacji wchodzi cztery zbiorniki adsorpcyjne, sprężarka i pompa próżniowa. Wydajność instalacji przyjęto jako 1 176 000 m³ rocznie, odzysk CH₄: 91%, stężenie metanu w strumieniu wyjściowym: 98%. Całkowite koszty inwestycyjne oszacowano na poziomie 680 000 €, roczne bieżące koszty eksploatacji na 187 250 €, a koszt uzyskania 1 m³ uzdatnionego biogazu o zawartości 98% metanu obliczono jako 0,25 €.

W metodzie separacji kriogenicznej założono wydajność 1 228 500 m³ rocznie, odzysk CH₄: 98%, stężenie metanu w strumieniu wyjściowym: 91%. Koszty inwestycyjne oszacowano na 908 000 €, koszty eksploatacji na 397 500 €, a koszt 1 m³ uzdatnionego biogazu na 0,44 €. W metodzie separacji membranowej, aby zapobiec uszkodzeniu membrany, może być konieczny rozbudowany etap przygotowania wstępnego biogazu, czego nie uwzględniono jednak w niniejszej analizie kosztów. Założono wydajność 1 002 400 m³ rocznie, odzysk CH₄: 78%, stężenie metanu w strumieniu wyjściowym: 89,5%. Określono koszty inwestycyjne jako 233 000 €, koszty eksploatacji jako 81 750 €, a koszt uzyskania 1 m³ uzdatnionego biogazu o zawartości 89,5% metanu jako 0,12 €. Przy przewidzianym usuwaniu H₂S w procesie absorpcji chemicznej określono łączny koszt uzyskania 1 m³ uzdatnionego biogazu na poziomie 0,24 €/m³. Koszt ten obliczono z następujących wartości: koszty inwestycyjne oszacowano na kwotę 749 000 €, koszty bieżące eksploatacji na 126 750 €, przy analogicznym założeniu, jak przyjęto przy obliczaniu kosztów łącznego

Według powyższych obliczeń, biorąc pod uwagę cenę jednostkową uzyskania wzbogaconego biogazu, można stwierdzić, że najtańszy jest proces z ciśnieniową płuczka wodną, co wynika przede wszystkim z najniższych kosztów inwestycyjnych. Separacja kriogeniczna jest uważana za najdroższą, przy najwyższych kosztach inwestycyjnych – koszt jednostkowy wynosi 0,48 €/m³ metanu. Przyjęcie dość niskich kosztów jednostkowych w metodzie membranowej jest nieprecyzyjne, bo nie uwzględnia wszystkich procesów wstępnego przygotowania biogazu, które mogą okazać się niezbędne.

Koszt uzdatniania biogazu do biometanu w najbardziej 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. Analiza kosztów inwestycyjnych, eksploatacyjnych i całkowitych przetwarzania biogazu do biometanu zebranych przez niemiecki Instytut Fraunhofera [17] od pięciu producentów urządzeń uzdatniania biogazu w latach 2007–2008, tj. firm Carbotech (PSA), Crimac (PSA, absorpcja chemiczna), Malmberg (płuczka wodna), Flotech (płuczka wodna) oraz MTEnergie (absorpcja chemiczna), wykazała, że koszty inwestycyjne w przypadku instalacji o wydajności około 500 m³/h są zbliżone dla wszystkich technologii i producentów, przy czym dla kosztu większe znaczenie może mieć wybór producenta niż technologii. Również koszty operacyjne dla instalacji średniej skali są zbliżone dla wszystkich technologii (najniższe dla PSA Carbotech).

Na podstawie dostępnych informacji trudne jest jednoznaczne oszacowanie opłacalności poszczególnych technologii. Według opracowania De Hullu i in. [4] najtańszą technologią jest płuczka wodna; zbliżonymi kosztami jednostkowymi charakteryzują się PSA, absorpcja chemiczna i separacja membranowa, a najdroższa jest separacja kriogeniczna. Jednak według analiz Instytutu Fraunhofera [17] opłacalność stosowania poszczególnych technologii jest związana ze skalą instalacji i dla małych instalacji (< 250 Nm³/h) najtańsza jest technologia absorpcji chemicznej (MTEnergie), a następnie w kolejności pod względem opłacalności są: płuczka wodna (Malmberg), PSA (Carbotech) i płuczka wodna (Flotech). Dla instalacji o średniej skali (251÷500 Nm³/h) za najtańszy proces uznano płuczkę wodną (Malmberg), kolejne pod względem opłacalności są: absorpcja chemiczna (MTEnergie), PSA (Carbotech i Cirmac), absorpcja chemiczna (Cirmac) i płuczka wodna (Flotech). Dla instalacji o dużej skali, ponad 1000 Nm³/h, uszeregowano opłacalność technologii w kolejności: płuczka wodna (Malmberg), PSA (Carbotech), absorpcja chemiczna (MTEnergie) i płuczka wodna (Flotech).

Istnieją duże różnice wskaźników ekonomicznych pomiędzy procesami technologicznymi tego samego typu dostarczonymi przez różnych producentów. Natomiast zachowana jest tendencja, że całkowite koszty uzyskania uzdatnionego

biogazu (€/kWh biometanu) zmniejszają się wraz ze wzrostem wydajności instalacji. Całkowity koszt uzdatniania biogazu w instalacji o wydajności 250 m³ biogazu/h wynosi średnio 2,23 €/kWh biometanu, a dla instalacji o wydajności 2000 m³ biogazu/h jest to około 1,20 €/kWh biometanu. Założenie szacowania obejmuje koszt 15-letniego kredytu inwestycyjnego o oprocentowaniu 6%.

W tablicy 3 porównano koszty jednostkowe różnych metod separacji dwutlenku węgla.

Wybór technologii uzdatniania biogazu poprzez usuwanie dwutlenku węgla nie jest jednoznacznie zdeterminowany ani wielkością instalacji (jako małe traktuje się instalacje < 100 m³/h, jako średnie 100÷500 m³/h, a jako duże – o skali powyżej 500 m³/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 10 000 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, jakkolwiek w Stanach Zjednoczonych pracują instalacje (w tym instalacja w Cincinnati, od kilkunastu lat) usuwania dwutlenku węgla z biogazu metodą PSA o wydajności 10 000 m³/h.

Tablica 3. Porównanie kosztów technologii usuwania dwutlenku węgla [17]

Rodzaj technologii	Koszt jednostkowy [eurocent/kWh]				
	Wydajność instalacji [m ³ /h]				
	250	500	1000	1500	2000
PSA – Carbotech	2,26*	1,64	1,31	1,24*	1,2
PSA – Cirmac	b.d.	1,65	b.d.	b.d.	b.d.
Płuczka wodna – Malmberg	2,19	1,56	1,25	1,23*	1,18*
Płuczka wodna – Flotech	2,52	1,79	1,55	b.d.	b.d.
Absorpcja chemiczna – amina – Cirmac	b.d.	1,72	b.d.	b.d.	b.d.
Absorpcja chemiczna – amina – MTEnergie	1,96	1,58	1,35	1,27*	1,23*

b.d. – brak danych

* szacunkowo

Wymagania dotyczące usuwania związków siarki w procesach usuwania dwutlenku węgla z gazu biologicznego

Określenie dopuszczalnej zawartości zanieczyszczeń w gazie kierowanym do procesu usuwania dwutlenku węgla nie zawsze może być jednoznaczne w odniesieniu do danego typu metody, ponieważ firmy opracowujące i wdrażające technologie podają różne możliwości ich realizacji.

Zanieczyszczeniem, którego usunięcie ma kluczowe znaczenie dla całego łańcucha uzdatniania biogazu do biometanu, jest siarkowodor. Dopuszczalna zawartość związków siarki

w gazie końcowym musi spełniać wymagania określone normami dla uzdatnionego gazu sieciowego lub wynikać z wymogów ruchowych (biometan dla celów transportowych, biometan do ogniw paliwowych).

Usuwanie siarkowodoru może być etapem wstępnym w procesie uzdatniania biogazu bądź może zachodzić w jednym procesie z usuwaniem dwutlenku węgla (procesy absorpcyjne, płuczka wodna). Niektóre procesy, np. PSA, oparte na

adsorpcji wymagają głębokiego usunięcia związków siarki ze względu na zagrożenie obniżenia pojemności sorpcyjnej adsorbentu. W innych, takich jak płuczka wodna, możliwe jest usuwanie dwutlenku węgla i siarkowodoru w jednym procesie z uwagi na znaczne różnice ich rozpuszczalności w wodzie w porównaniu z rozpuszczalnością metanu. Nie znaczy to jednak, że w procesie usuwania dwutlenku węgla na drodze pochłaniania w wodzie można całkowicie pominąć etap odsiarczania. Pochłonięty w wodzie siarkowodor jest odpędzany wraz z dwutlenkiem węgla i emitowany do atmosfery. W związku z tym konieczne jest usuwanie siarkowodoru, ale w zależności od stężenia tego składnika, może być to wykonywane przed sprężaniem lub w strumieniu powietrza odlotowego.

Podobnie w procesach absorpcji fizycznej w rozpuszczalnikach organicznych (Genosorb, Selexol, Rectisol, Sepasolv, Purisol) siarkowodor jest w pewnym stopniu pochłaniany w roztworze absorpcyjnym, ale powstaje konieczność większego zużycia energii w czasie regeneracji i oczyszczania strumienia gazów odlotowych po regeneracji.

W metodzie absorpcji chemicznej, np. aminowej, możliwe jest usuwanie siarkowodoru we wspólnym procesie z dwutlenkiem węgla, czyli z punktu widzenia wymagań technologicznych nie jest wymagane odsiarczanie jako etap wstępny uzdatniania biogazu, ale skutkuje to zwiększonym zapotrzebowaniem ciepła w etapie regeneracji roztworu absorpcyjnego (temperatura regeneracji powyżej 160°C), co jest nieuzasadnione z punktu widzenia ekonomiki procesu. Dlatego w procesie z absorpcją chemiczną w roztworach aminy usuwanie siarkowodoru ma miejsce przed skierowaniem gazu do etapu absorpcji. Zazwyczaj także stopień pochłonięcia siarkowodoru w roztworze absorpcyjnym nie zapewnia osiągnięcia wymaganego poziomu czystości uzdatnianego gazu.

W procesie PSA przed skierowaniem uzdatnianego gazu do kolumn adsorpcyjnych wymagane jest usunięcie siarkowodoru, a także usunięcie wilgoci. Obecność tych zanieczyszczeń może doprowadzić do zmniejszenia pojemności adsorbentu, co oznaczałoby konieczność jego szybkiej wymiany.

Membrany stosowane w procesie separacji membranowej, przepuszczalne dla dwutlenku węgla, pary wodnej i amoniaku, są w mniejszym stopniu przepuszczalne dla siarkowodoru i azotu, a niemal całkowicie nieprzepuszczalne dla metanu. Dlatego z biogazu wstępnie ochłodzonego w celu usunięcia wilgoci i amoniaku zasadne jest usunięcie siarkowodoru przed skierowaniem gazu do modułu membranowego, ewentualnie odsiarczenie gazu bogatego w metan.

W procesie separacji kriogenicznej, przy zbliżonych temperaturach skraplania siarkowodoru i dwutlenku węgla, jeżeli siarkowodor nie zostanie usunięty w pierwszym etapie, jest odbierany w strumieniu zanieczyszczeń, co oznacza koniecz-

ność oczyszczenia tego strumienia. Obecność siarkowodoru w gazie kierowanym do separacji kriogenicznej zagraża funkcjonowaniu aparatury, w związku z czym zalecane jest stosowanie usuwania siarkowodoru we wstępnym etapie.

Jak widać z powyższych rozważań, etap usuwania siarkowodoru jest wymagany w każdej metodzie. W niektórych z nich powinien być on etapem wstępnym ze względów technologicznych, w innych może być stosowany do uzdatniania strumienia odlotowego, ale z przyczyn ekonomicznych często bardziej celowe jest odsiarczanie wstępne.

W zależności od lokalnych uwarunkowań do usuwania siarkowodoru z biogazu może być zastosowana jedna technologia lub kombinacja dwóch lub więcej metod, tak aby proces był efektywny technicznie i atrakcyjny pod względem ekonomicznym.

Wybór metody usuwania siarkowodoru zależy od jego zawartości początkowej, koniecznego stopnia oczyszczenia, związanego z przewidywanym zastosowaniem, i od wielkości strumienia gazu. W przypadku instalacji o średnich wydajnościach, do których należy zdecydowana większość instalacji wytwarzających biogaz, zwłaszcza biogazowni rolniczych, jako etap wstępnego odsiarczania mogą być stosowane procesy mikrobiologiczne, niewymagające dużych nakładów finansowych. Jako że realizacja procesu mikrobiologicznego nie zapewnia poziomu odsiarczania zalecanego w większości przypadków użytkowania biogazu, w większości instalacji, szczególnie tych, w których uzdatniane są wysoko zasiarzone biogazy pochodzenia rolniczego, stosuje się kombinacje metod biologicznych i chemicznych – adsorpcyjnych i absorpcyjnych. Popularne jest usuwanie siarkowodoru z biogazu w procesie jego adsorpcji przez tlenki żelaza. W takiej kombinacji metod, przy zawartości końcowej siarkowodoru po odsiarczaniu biologicznym wynoszącej około 500 ppm, można po doczyszczaniu adsorpcyjnym osiągnąć zawartość siarkowodoru poniżej 20 ppm. Do końcowego doczyszczania biogazu do zawartości siarkowodoru poniżej 20 ppm stosuje się węgiel aktywny handlowy lub modyfikowany (impregnowany). W tym przypadku możliwe jest osiągnięcie bardzo głębokiego oczyszczenia – rzędu kilku ppm i mniej. Węgiel aktywny usuwa też inne szkodliwe związki z biogazu, np. siloksany, obecne w gazie wysypiskowym.

Metodą umożliwiającą osiągnięcie niskiej zawartości związków siarki, na poziomie wymaganym dla gazu rozprzodzanego siecią, jest metoda chelatowa, zaliczana do grupy metod absorpcyjno-utleniających, określanych też jako metody redox. Została ona opracowana w Instytucie Górnictwa Naftowego i Gazownictwa (obecnie: Instytut Nafty i Gazu – PIB) do oczyszczania gazu ziemnego jako metoda IGNiG-Chelate, a następnie wprowadzona przez firmę ZI Promis do odsiarczania gazów pochodzenia biologicznego jako metoda Biosulfex

i wdrożona w kilkunastu instalacjach odsiarczania gazu biologicznego z fermentacji osadów ściekowych w oczyszczalniach ścieków komunalnych (największa instalacja, składająca się z dwóch ciągów o wydajności 1000 m³/h, została uruchomiona w Oczyszczalni Ścieków „Czajka” w Warszawie) [6]. Związkiem redox stosowanym w technologii IGNiG-Chelate jest sól sodowo-żelazowa kwasu wersenowego (kwasu etylenodwuamino-czterooctowego) – EDTA. Produktami procesu są: oczyszczony gaz, który zależnie od warunków lokalnych kierowany jest do odbiorcy, oraz siarka w postaci placka filtracyjnego, która może być skierowana do utylizacji. Zawartość siarkowodoru, która w gazie surowym mieści się w granicach zmienności od 800 mg/m³ (ok. 500 ppm) do kilku g/m³, w gazie oczyszczonym jest rzędu kilku ppm, co spełnia wymogi dla gazu rozprowadzanego siecią. Metoda może być stosowana w szerokim zakresie wydajności proce-

su: strumienie oczyszczanego gazu wahają się od 300 m³/h do 13 000 m³/h w przypadku gazu ziemnego i od 20 m³/h do 1000 m³/h w przypadku biogazu. W instalacji Biosulfex, według informacji dostawcy technologii, koszt odsiarczania biogazu szacuje się na około 1÷4 gr/m³, co oznacza, że metoda jest bardzo atrakcyjna ekonomicznie.

Korzystne doświadczenia w zakresie oczyszczania gazu biologicznego z oczyszczalni ścieków predestynują metodę chelatową Biosulfex do stosowania w biogazowniach rolniczych i do odsiarczania gazu wysypiskowego, przy jej optymalizacji w odniesieniu do szczególnych właściwości odsiarczanego gazu biologicznego. Komercyjne urządzenie Biosulfex wykorzystujące metodę chelatową wyposażone jest w odpylacze: mokry i suchy – oczyszczające biogaz z pyłów i siloksanów, umożliwia także osuszanie gazu na drodze chłodzenia [18].

Możliwości uzdatniania biogazu do biometanu polegające na połączeniu chelatowej metody odsiarczania z różnymi metodami usuwania dwutlenku węgla

Analizując możliwość połączenia metody chelatowej z usuwaniem dwutlenku węgla, należy uwzględnić wymagania poszczególnych metod usuwania dwutlenku węgla co do parametrów gazu poddawanego odsiarczaniu. W metodzie płuczki wodnej wstępne odsiarczanie nie jest wymagane, jakkolwiek w przypadku gazu biologicznego o wysokiej zawartości siarkowodoru, tj. biogazu pochodzenia rolniczego, celowe jest obniżenie zawartości siarkowodoru, przez stosowanie tanich metod biologicznych lub dozowania pochłaniających siarkowodor soli *in situ* w komorze fermentacyjnej, do poziomu kilkuset ppm, w ten sposób minimalizując problemy z dalszym jego odpędzaniem. Usuwanie siarkowodoru, a także innych potencjalnie obecnych zanieczyszczeń (siloksan) zachodzi w płuczce wraz z pochłanianiem dwutlenku węgla. Ze względu na niski koszt rozpuszczalnika regeneracja nie musi zapewniać całkowitego usunięcia H₂S, w związku z czym w strumieniu odlotowym znajdują się śladowe ilości siarkowodoru. Ich usunięcie może być prowadzone za pomocą metod adsorpcyjnych.

Z uwagi na możliwość jednoczesnego usuwania dwutlenku węgla i siarkowodoru nie jest konieczne i celowe głębokie (do kilku ppm) usuwanie siarkowodoru ze strumienia biogazu, np. za pomocą metody chelatowej.

W metodach absorpcji fizycznej z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych konieczne jest usunięcie siarkowodoru przed etapem absorpcji bądź usunięcie go z gazu odlotowego z kolumny regeneracyjnej. Ze względu na problemy przy odpędzaniu pochłoniętego siarkowodoru podobnie jak w przypadku płuczki wodnej zaleca się obniżenie jego zawartości w gazie wlotowym za pomocą tanich metod, np.

biologicznych, i ewentualne adsorpcyjne doczyszczanie strumienia powietrza odpędowego. Umożliwi to łatwiejszą regenerację roztworu absorpcyjnego i oznacza mniejsze zużycie energii na desorpcję siarkowodoru.

Przy zastosowaniu metody absorpcji chemicznej do usuwania dwutlenku węgla nie jest opłacalne pochłanianie siarkowodoru w roztworze absorpcyjnym, ponieważ stężenie siarkowodoru w gazie po absorpcji chemicznej zazwyczaj jest wyższe niż wymagane dla gazu sieciowego i paliwa transportowego. Ponadto konieczne byłoby bardzo duże zużycie energii na regenerację roztworu aminowego w celu odpędzenia siarkowodoru. Dlatego zaleca się wprowadzenie etapu odsiarczania wstępnego, np. przez zastosowanie tanich metod biologicznych.

W metodzie adsorpcji zmiennociśnieniowej konieczne jest dokładne odsiarczenie biogazu, a także jego osuszenie, odpylenie i ewentualne usunięcie siloksanów przed wprowadzeniem do układu kolumn adsorpcyjnych. Metoda chelatowa w połączeniu z odwodnieniem produktu gazowego za pomocą schłodzenia i – o ile efektywność schłodzenia jest niewystarczająca – osuszającej kolumny adsorpcyjnej, a także z ewentualnym zastosowaniem cyklonu i filtra w celu usunięcia pyłów i siloksanów spełnia wymagane przesłanki technologii efektywnej zarówno ekonomicznie, jak i technicznie, zapewniającej usunięcie siarkowodoru do poziomu kilku ppm, wymaganego dla gazu sieciowego i paliwa transportowego.

W metodzie separacji kriogenicznej – jak wspomniano w poprzednim rozdziale – zalecane jest odsiarczanie wstępne za pomocą różnych metod, z których, z uwzględnieniem warunków lokalnych, może być wybrana metoda chelatowa.

W metodzie separacji membranowej nieusunięty siarkowodor może zostać częściowo odebrany w strumieniu ze zwiększoną zawartością metanu, a częściowo w strumieniu dwutlenku węgla przechodzącym przez membranę. Wybór metody odsiarczania zależy od selektywności membrany. Wśród metod odsiarczania ze względu na swą efektywność i niski koszt może być brana pod uwagę również metoda chelatowa.

Jak wynika z powyższych rozważań, metoda chelatowa jest bardzo dobrym rozwiązaniem jako sposób wstępnego odsiarczania, przede wszystkim w technologii wykorzystującej usuwanie dwutlenku węgla z biogazu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej. Połączenie metody chelatowej w procesie odsiarczania, wraz z usuwaniem wilgoci oraz w miarę potrzeby siloksanów i pyłów, z metodą usuwania dwutlenku

węgla w procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej jest obiecującym rozwiązaniem kompleksowej metody uzdatniania biogazu do biometanu.

Metoda PSA jest stosowana do usuwania dwutlenku węgla w kilkudziesięciu instalacjach w Europie i bardziej powszechna jest od niej tylko technologia płuczki wodnej. Charakteryzuje się dużymi możliwościami adaptacji skali instalacji, nie wymaga zużycia wody ani związków chemicznych, nie obciąża środowiska, a w przypadku mniejszych instalacji może być wykonana w formie modułowej. Również elastyczność w dostosowaniu wielkości instalacji i parametrów ruchowych, a także skuteczność odsiarczania i bardzo dobre wskaźniki ekonomiczne stanowią przesłankę do wyboru metody chelatowej jako etapu wstępnego w procesie uzdatniania biogazu do biometanu w połączeniu z metodą PSA.

Podsumowanie

W przypadku planowanego wprowadzenia biogazu do sieci gazowej lub wykorzystania go jako paliwa do silników pojazdów, oprócz usunięcia zanieczyszczeń, konieczne jest usunięcie z niego dwutlenku węgla. Można wyróżnić pięć metod usuwania dwutlenku węgla: absorpcję fizyczną, ze szczególnym uwzględnieniem płuczki wodnej, absorpcję chemiczną, adsorpcję zmiennociśnieniową, separację kriogeniczną i separację membranową.

Porównując wyżej wymienione techniki wzbogacania biogazu, można stwierdzić, biorąc pod uwagę koszt, że według większości dostępnych danych najlepszym rozwiązaniem jest ciśnieniowa płuczka wodna. Zbliżonymi kosztami jednostkowymi usuwania dwutlenku węgla, według większości dostępnych danych, cechują się metody: PSA, absorpcji chemicznej i separacji membranowej, jednak dostępne w literaturze dane są niejednoznaczne i różnią się bardziej w zależności od producentów urządzeń danej technologii niż od stosowanej technologii. Analizując aspekty środowiskowe, najwyżej można ocenić metody PSA i separacji membranowej, w których powstaje tylko jeden gazowy strumień odpadowy, który może być kierowany do uzdatniania przez spalanie. Stężenie metanu w produkcie w metodach PSA, absorpcji chemicznej i płuczki wodnej jest zbliżone (ok. 97÷98%), a w metodach separacji membranowej i kriogenicznej wynosi około 90%. Odzysk metanu w procesie absorpcji chemicznej, PSA, płuczki wodnej i innych procesach opartych na zasadzie absorpcji fizycznej wynosi ponad 90%, natomiast w separacji membranowej jest to około 78%. Można zwiększyć tę wartość przez użycie zestawu modułów membranowych, ale wiąże się to również ze wzrostem kosztów. Powyższe rozważania uzasadniają popularność stosowania technologii wysokociśnieniowej płuczki wodnej, charakteryzującej się niskimi kosztami

i wysokim uzyskiem produktu o dużej zawartości metanu. Mimo konieczności uzdatniania strumienia odpadów proces może być prowadzony w sposób ciągły. Dużą popularnością ze względu na nieobciążający środowiska przebieg procesu, znaczną możliwość automatyzacji i elastyczność w doborze skali cieszą się także instalacje wykorzystujące metodę PSA. Biogaz kierowany do instalacji usuwania dwutlenku węgla w zależności od stosowanej technologii wymaga wstępnego przygotowania, obejmującego usunięcie zanieczyszczeń, przede wszystkim siarkowodoru. W metodach płuczki wodnej nie jest wymagane wstępne odsiarczanie, w innych przypadkach odsiarczanie jest konieczne lub pożądane ze względu na alternatywną konieczność odsiarczania strumienia odpędzonego. Najdokładniejsze usunięcie siarkowodoru, a także wilgoci i ewentualnie siloksanów jest wymagane w przypadku metody adsorpcji zmiennociśnieniowej. Do usuwania siarkowodoru można stosować różne metody. W przypadku wymaganego głębokiego odsiarczania do poziomu 5 ppm (gaz sieciowy) zazwyczaj stosuje się kombinacje różnych metod – taniego wstępnego odsiarczania, np. metodami biologicznymi, i droższego odsiarczania adsorpcyjnego.

Metodą odsiarczania zapewniającą uzyskanie poziomu do 5 ppm siarkowodoru w oczyszczonym biogazie jest metoda chelatowa, należąca do grupy metod absorpcyjno-utleniających. Elastyczność tej metody pod względem parametrów procesowych stwarza możliwość jej zastosowania jako metody odsiarczania gazu biologicznego o dużej zawartości siarkowodoru i dużym zakresie zmienności strumienia gazu w tych przypadkach, w których wymagane jest odsiarczanie niekosztowne i efektywne.

Największe możliwości, zapewniające zarówno uzyskanie gazu o wymaganych parametrach, jak i niski koszt w porów-

naniu z innymi metodami odsiarczania, stwarza wykorzystanie metody chelatowej w procesie odsiarczania, połączonego z usunięciem wody i ewentualnie siloksanów, we współpracy z metodą usuwania dwutlenku węgla w procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej. Opracowanie i wdrożenie takiej kom-

pleksowej metody uzdatniania biogazu do biometanu byłoby rozwiązaniem bardzo konkurencyjnym ekonomicznie, które ze względu na możliwość łatwej adaptacji znajdowałoby zastosowanie w różnych przypadkach pozyskiwania biogazu i przy ograniczonej dostępności mediów, np. wody płuczającej.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 2, s. 94–105

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Opracowanie założeń metody uzdatniania gazu biologicznego do parametrów gazu wysokometanowego* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr arch. DK-4100-18/13, nr zlec. 18/WO/13.

Literatura

- [1] *Allgemeines zur Biogasaufbereitung und -einspeisung*. www.Energy-21.de/biogaseinspeisung (dostęp: październik 2013 r.).
- [2] Basu S., Khan A. i in.: *Membrane-based technologies for biogas separation*. Chemical Society Reviews 2010, vol. 39, pp. 750–768.
- [3] Biernat K., Gis W., Samson-Brek I.: *Review of technology for cleaning biogas to natural gas quality*. Combustion Engines 2012, vol. 1, pp. 33–39.
- [4] De Hullu J., Massen J. L. W., van Meel P. A., Shazad S., Vaessen J. M. P.: *Comparing Different Biogas Upgrading Techniques*. Eindhoven University of Technology, 2008.
- [5] Ebner A. D., Ritter J. A.: *State of the-art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries*. Separation Science and Technology 2009, vol. 44, pp. 1273–1421.
- [6] Ermich S., Pruszyńska E.: *Kompleksowe oczyszczanie biogazu – urzadzenie BIOSULFEX – wyniki eksploatacyjne*. Gaz, Woda, Technika Sanitarna 2008, nr 4, s. 6–9.
- [7] Holewa J., Kukulska-Zajac E., Pegielska M.: *Analiza mozliwosci wprowadzania metanu do sieci przesylowej*. Nafta-Gaz 2012, nr 8, s. 524–529.
- [8] Mroczkowski P., Seiffert M.: *Oczyszczanie i zatlaczenie biogazu na przykladzie Niemiec. Mozliwosci wdrozenia technologii w Polsce*. www.cire.pl (dostęp: maj 2011 r.).
- [9] Niemczewska J.: *Characteristics of utilization of biogas technology*. Nafta-Gaz 2012, nr 5, s. 293–297.
- [10] Petersson A., Wellinger A.: *Biogas upgrading technologies – development and innovations*. www.iea – biogas.net (dostęp: październik 2009 r.).
- [11] PN-C-04753:2011 *Gaz ziemny. Jakosc gazu dostarczanego odbiorcom z sieci dystrybucyjnej*.
- [12] PN-EN-ISO 15403-2:2010 *Gaz ziemny. Gaz ziemny stosowany jako sprezone paliwo do pojazdow. Czesc 2: Specyfikacja dotyczaca jakosci*.
- [13] *Rozporzadzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegolowych warunkow funkcjonowania systemu gazowego* (Dz. U. z 2010 r. Nr 133, poz. 891).
- [14] *Rozporzadzenie Ministra Gospodarki z dnia 24 sierpnia 2011 r. w sprawie szczegolowego zakresu obowiazku potwierdzania danych dotyczacych wytwarzanego biogazu rolniczego wprowadzonego do sieci dystrybucyjnej gazowej* (Dz. U. z 2011 r. Nr 187, poz. 1117).
- [15] *Rozporzadzenie Ministra Gospodarki z dnia 28 grudnia 2006 r. w sprawie wymagan jakosciowych dla sprezonego gazu ziemnego (CNG)* (Dz. U. z 2006 r. Nr 251, poz. 1850).
- [16] Ryckeboosch E., Drouillon M., Vervaeren H.: *Techniques for Transformation of Biogas to Biomethane*. Biomass and Bioenergy 2011, vol. 35, pp. 1633–1645.
- [17] Urban W., Girod K., Lohmann H.: *Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung*. Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik, 2009.
- [18] *Z. I. PROMIS*, <http://www.zipromis.com.pl> (dostęp: październik 2013 r.).



Mgr inż. Julita PISKOWSKA-WASIAK
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Technologii Oczyszczania i Nawaniania Paliw. Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25A 31-503 Kraków
E-mail: piskowska@inig.pl