

Andrzej Brudniak¹, Marcin Dębowski¹, Marcin Zieliński¹

OCZYSZCZANIE I WZBOGACANIE BIOGAZU W ZAWIESINIE POPIOŁOWO-WODNEJ

Streszczenie. Otrzymywany w procesie fermentacji metanowej biogaz jest mieszaniną gazów, więc niezbędna jest jego tania i skuteczna waloryzacja. Potrzeba badań nad tym procesem wymuszona jest koniecznością zastosowania biogazu jako odnawialnego źródła energii. Celem niniejszej pracy było zaprezentowanie metody oczyszczania i wzbogacania biogazu w zawieszynie popiołowo-wodnej, sporządzonej na bazie popiołów lotnych, powstałych ze spalania węgla kamiennego w energetyce zawodowej. Doświadczenie wykazało, że popioły lotne pochłaniają CO_2 i H_2S nawet w warunkach konwencjonalnych. Sprawność pochłaniania uzależniona jest nie tylko od składu chemicznego popiołów ale również od ich właściwości fizycznych. Zaobserwowano również neutralizację silnie zasadowego odczynu odpadów paleniskowych.

Słowa kluczowe: oczyszczanie biogazu, wzbogacanie biogazu, zawiesina popiołowo-wodna, popiół lotny.

WSTĘP

Biogaz jest ubocznym produktem przemiany materii bakterii beztlenowych. W skład biogazu wchodzi: metan (50–75%), ditlenek węgla (25–45%), wodór (1–5%), para wodna (2–7%), pozostałe domieszki gazowe, tj. azot, tlen, siarkowodór, amoniak, w ilościach śladowych [1, 3, 6].

Biogaz o wysokiej zawartości metanu jest doskonałym paliwem, służącym do produkcji energii elektrycznej oraz ciepłej. W celu polepszenia parametrów opałowych, czyli zwiększenia stężenia metanu w biogazie, przeprowadza się następujące operacje technologiczne: wzbogacanie, oczyszczanie, osuszanie, dezodoryzację [2, 4, 5].

Wzbogacanie biogazu jest to proces mający na celu zmniejszenie ilości ditlenku węgla. Oczyszczenie polega na usunięciu domieszek, stanowiących zagrożenie dla środowiska i człowieka, szczególnie siarkowodoru. Osuszanie jest to eliminacja z biogazu pary wodnej, a dezodoryzacja - zlikwidowanie uciążliwości zapachowej. Ze względu na możliwość efektywnego wykorzystania biogazu najważniejsze jest opracowanie tanich i skutecznych metod wzbogacania i oczyszczania [4, 5].

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117a, 10-720 Olsztyn, email: andrzej.brudniak@uwm.edu.pl; email: marcin.debowski@uwm.edu.pl; email: marcin.zielinski@uwm.edu.pl

CHARAKTERYSTYKA SUBSTRATU

Do badań wykorzystano popioły lotne powstałe ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych z dwóch elektrociepłowni zawodowych. Popioły mają podobny skład chemiczny, różnią się natomiast właściwościami fizycznymi oraz odczynem (tab. 1).

Tabela 1. Skład fizyko-chemiczny popiołów lotnych

Table 1. Physico-chemical composition of fly ashes

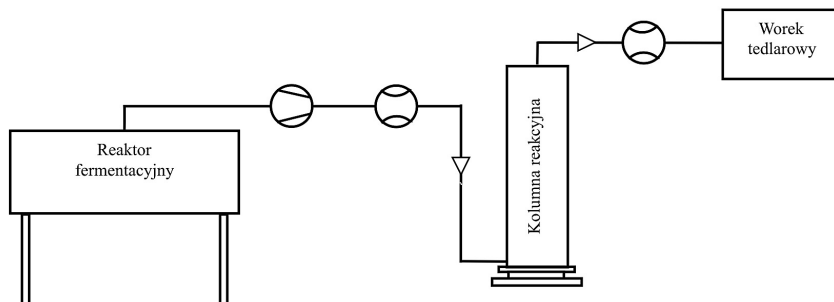
Oznaczenie	Popiół A	Popiół B
SiO ₂	42,86 % wag.	58,80 % wag.
Al ₂ O ₃	20,81 % wag.	23,50 % wag.
Fe ₂ O ₃	6,33 % wag.	9,90 % wag.
CaO	4,31 % wag.	4,50 % wag.
MgO	3,47 % wag.	2,70 % wag.
Na ₂ O	0,64 % wag.	2,00 % wag.
K ₂ O	2,59 % wag.	3,90 % wag.
SO ₃	0,94 % wag.	0,80 % wag.
TiO ₂	0,90 % wag.	0,80 % wag.
P ₂ O ₅	0,48 % wag.	0,40 % wag.
Odczyn	9,62 pH	13,11 pH
Gęstość rzeczywista	2,08 g/cm ³	0,972 g/cm ³
Gęstość nasypowa	667 kg/m ³	1251 kg/m ³

OPIS STANOWISKA BADAWCZEGO

W skład stanowiska badawczego wchodziły następujące urządzenia:

1. Jednosekcyjny reaktor fermentacyjny produkujący biogaz w temperaturze 35 °C. Wsad stanowiła kiszonka kukurydziana i okresowo dodawany substytut ścieków mleczarskich, sporządzony na bazie mleka w proszku.
2. Dwa cyfrowe mierniki przepływu masowego XFM firmy AALBORG mierzące objętość oraz natężenie przepływu biogazu surowego oraz wzbogaconego.
3. Pompa perystaltyczna ELPAN typ 372.1 zapewniająca stały przepływ biogazu w instalacji.
4. Mieszadło magnetyczne MS 11 HS utrzymujące zawiesinę popiołowo-wodną w stanie dyspersji.
5. Jednostopniowa kolumna absorpcyjna o wznosnym przepływie barbotażowym pracująca w układzie trójfazowym: gaz - ciecz - ciało stałe.
6. Worki tedlarowe firmy CEL Scientific Corporation o pojemności 5 dm³, w których gromadzono oczyszczony i wzbogacony biogaz.
7. Analizator biogazu GasData GFM 416.

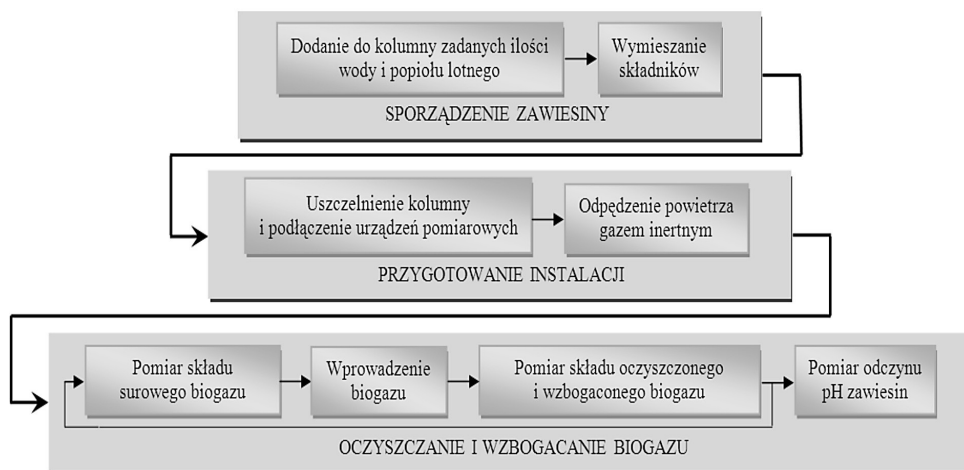
Wymienione urządzenia zostały połączone szeregowo co przedstawia poniższy schemat (rys. 1).



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego
Fig. 1. Schematic of the research station

METODYKA BADAŃ

Doświadczenie przeprowadzono w skali laboratoryjnej w temperaturze 18°C, w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Sporządzono zawiesinę popiołowo-wodną w dwóch stosunkach wagowych p/w tj. 1/2, 2/3, jednakowo dla obydwu próbek popiołu. Proces waloryzacji badano przepuszczając biogaz przez złoża o wysokości 15 cm, co dało objętość 0,36 dm³. Eksperyment przebiegał w trzech etapach (rys. 2).



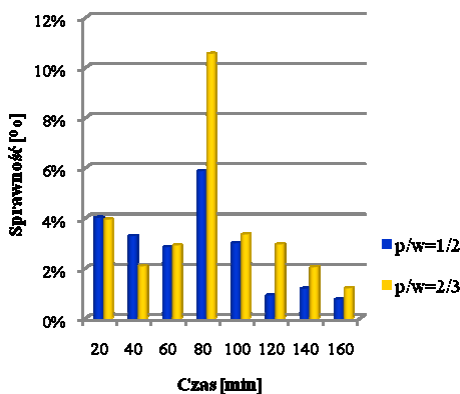
Rys. 2. Etapy eksperymentu
Fig. 2. The stages of the experiment

Zawiesinę sporządzono w kolumnie mieszając zadane ilości wody destylowanej i popiołu za pomocą mieszadła magnetycznego. Maksymalny stosunek wagowy

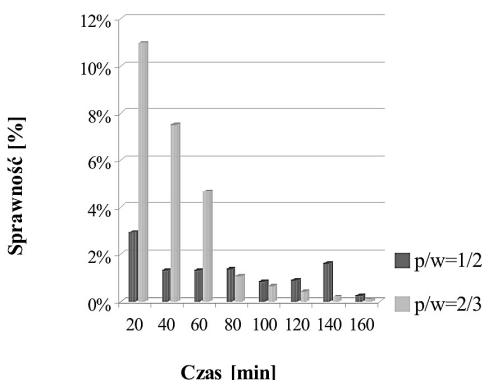
popiołu w stosunku do wody ustalono doświadczalnie na poziomie umożliwiającym pracę dostępnego mieszadła magnetycznego. Wyniósł on $p/w=2/3$ i zdeterminował dobór wariantywnych objętości złoża. Podczas trwania eksperymentu w dwudziestominutowych odstępach dokonywano analizy zarówno surowego jak i oczyszczonego biogazu. O ustalenie całkowitego czasu eksperymentu na poziomie 160 minut zdecydował moment przebiccia złoża.

WYNIKI BADAŃ

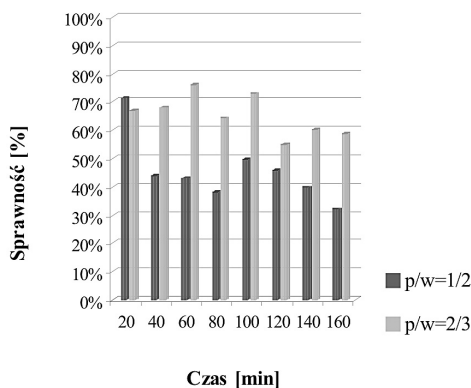
Proces oczyszczania i wzbogacania biogazu w obydwu wariantach wagowych charakteryzował się zadowalającą efektywnością. Sprawność usuwania CO_2 w warunkach niewymagających podwyższonego ciśnienia przekraczała 10%, pomimo bardzo niskiej zawartości tlenków alkalicznych w obydwu popiołach (rys. 3 i 4). Zdecydowanie większą sprawnością cechował się proces usuwania siarkowodoru (rys. 5 i 6).



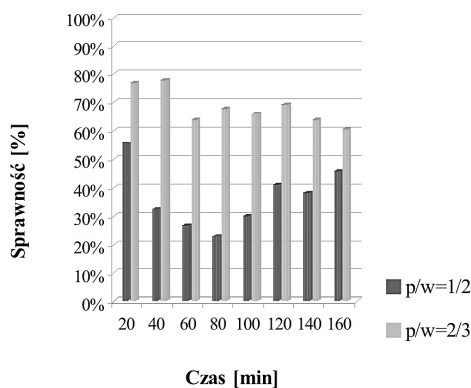
Rys. 3. Średnia sprawność pochłaniania CO_2 przez zawiesinę sporządzoną z popiołu A
 Fig. 3. Average CO_2 absorption efficiency of the mixture made from ash A



Rys. 4. Średnia sprawność pochłaniania CO_2 przez zawiesinę sporządzoną z popiołu B
 Fig. 4. Average CO_2 absorption efficiency of the mixture made from ash B



Rys. 5. Średnia sprawność pochłaniania H₂S przez zawiesinę sporządzoną z popiołu A
Fig. 5. Average H₂S absorption efficiency of the mixture made from ash A



Rys. 6. Średnia sprawność pochłaniania H₂S przez zawiesinę sporządzoną z popiołu B
Fig. 6. Average H₂S absorption efficiency of the mixture made from ash B

Wyniki przedstawione powyżej, ilustrujące sprawność procesu oczyszczania i wzbogacania biogazu poprzez usunięcie ditlenku węgla i siarkowodoru są zadowalające biorąc pod uwagę małą energochłonność, niskie koszty i dużą prostotę zastosowanej metody.

Odczyn pH świeżej zawiesiny, sporządzonej z popiołu A wynosił 9,62, zaś popiołu B - 13,11. Stwierdzono, że po przeprowadzonym procesie waloryzacji biogazu nastąpił spadek odczynu. Odczyn zużytego złoża absorpcyjnego mieścił się w granicach:

- 7,27 - 7,30 – popiół A, p/w=1/2,
- 7,12 - 7,22 – popiół A, p/w=2/3,
- 7,39 - 7,46 – popiół B p/w=1/2,
- 7,48 - 7,51 – popiół B p/w=2/3.

Spadek wartości pH jest mniejszy dla popiołu B niż dla popiołu A pomimo, że pochłania on większą ilość kwaśnych gazów. Tłumaczy się to większą zawartością

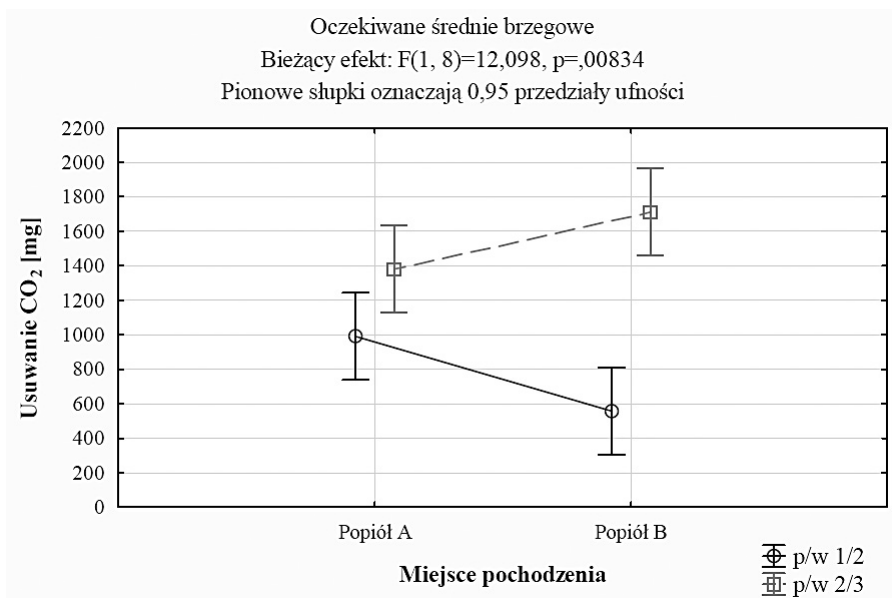
związków alkalicznych w popiele B oraz faktem, że podczas absorpcji zasadowe składniki popiołów nie są całkowicie ługowane przez wodę. Odczyn wyeksploatowanej w procesie waloryzacji biogazu zawiesiny pozwala na bezpieczne składowanie obydwu odpadów w środowisku.

ANALIZA STATYSTYCZNA

Uzyskane dane eksperymentalne zostały poddane analizie statystycznej przy wykorzystaniu programu Statistica. W badaniach wykorzystano analizę wariancji w klasyfikacji dwukierunkowej układu międzygrupowego kompletnego typu 2×2 dla pomiarów powtarzalnych. Analizę statystyczną przeprowadzono oddzielnie dla wyników dotyczących usuwania CO_2 i H_2S .

Z przeprowadzonego testu dla danych dotyczących ditlenku węgla wynika, że:

- nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej dla wierszy; stwierdzono, że rodzaj popiołu lotnego nie wpływa na efektywność usuwania CO_2 , ryzykując przy tym popełnienie błędu I rodzaju z bardzo małym prawdopodobieństwem $P > 0,05$;
- odrzuca się hipotezę zerową dla kolumn, że stosunek wagowy p/w nie ma wpływu na efektywność procesu usuwania CO_2 ($P > 0,001$);
- odrzuca się hipotezę zerową dla interakcji, że nie ma wzajemnego oddziaływania pomiędzy rodzajem a stosunkiem wagowym p/w popiołu lotnego ($0,025 > P > 0,01$), (rys. 7);

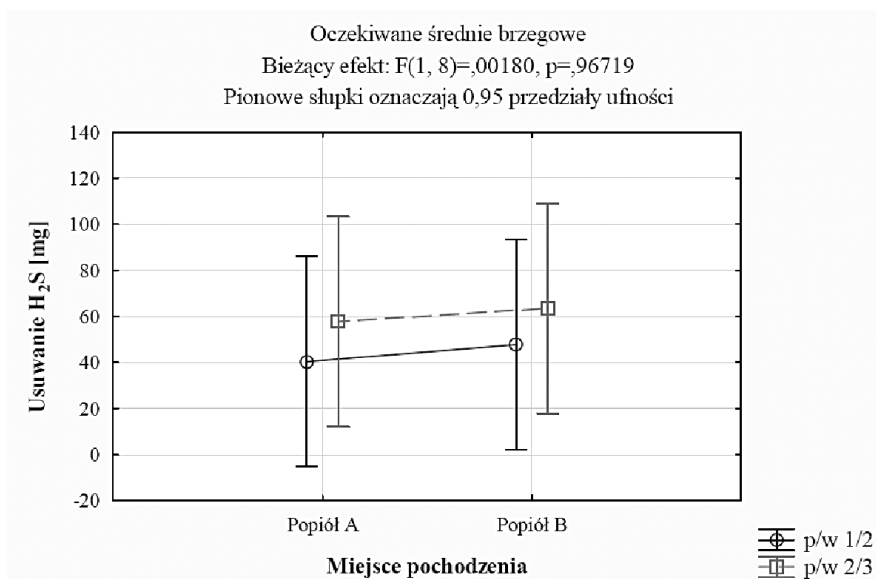


Rys. 7. Usuwanie CO_2 – interakcja Rodzaj popiołu lotnego \times Stosunek wagowy
Rys. 7. Removing CO_2 – interaction type of fly ash \times weight ratio

Rysunek 7 w czytelny sposób podsumowuje wyniki badania, tzn. układu z dwoma efektami głównymi. Zawiesina sporządzona z obydwu popiołów lotnych w stosunku wagowym p/w=2/3 (linia przerywana) odznacza się większą efektywnością sorpcyjną niż zawiesina w stosunku wagowym p/w=1/2 (linia ciągła). Jednocześnie można stwierdzić, że popiół A wykazuje duży wzrost sorpcji wraz ze wzrostem stosunku p/w, natomiast popiół B nieznaczny wzrost.

Z przeprowadzonego testu dla danych dotyczących siarkowodoru wynika, że:

- nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej dla wierszy; stwierdzono, że rodzaj popiołu lotnego nie wpływa na efektywność procesu usuwania H_2S , ryzykując przy tym popełnienie błędu I rodzaju z prawdopodobieństwem $P > 0,05$;
- nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy dla kolumn, że stosunek wagowy p/w nie ma wpływu na efektywność procesu usuwania H_2S ($P > 0,05$);
- nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy dla interakcji, że nie ma współdziałania między rodzajem a stosunkiem wagowym p/w popiołu lotnego ($P > 0,05$) (rys. 8);



Rys. 8. Usuwanie H_2S - interakcja Rodzaj popiołu lotnego \times Stosunek wagowy
Fig. 8. Removing H_2S - interaction type of fly ash \times weight ratio

Rysunek 8 reasumuje wyniki badania chłonności zawiesiny popiołowo-wodnej dla H_2S . Zawiesina sporządzona z obydwu popiołów w stosunku p/w=2/3 (linia przerywana) odznacza się minimalnie większą zdolnością sorpcyjną niż zawiesina w stosunku p/w=1/2 (linia ciągła). Równocześnie można zauważyć, nieznaczny wzrost efektywności sorpcyjnej zawiesin z obu rodzajów popiołów przy zwiększeniu stosunku wagowego p/w.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Z przeprowadzonych badań wynika, że rodzaj popiołu, zastosowanych jako sorbent, nie wpłynął na efektywność procesu waloryzacji biogazu. Powodem jest niemal identyczny skład chemiczny obydwu popiołów. Doświadczenie wykazało również duży wpływ stosunku wagowego popiołu i wody na pojemność sorpcyjną złoża. Analiza statystyczna dowiodła istnienia interakcji pomiędzy rodzajem popiołu a stosunkiem p/w. Przypuszcza się, iż współzależność tych dwóch czynników wypływa z istotnych różnic pomiędzy właściwościami fizycznymi zastosowanych popiołów.

Inspiracją, opisaną w niniejszej pracy koncepcji, były m. in. badania nad sekwestracją CO₂ metodą mineralnej karbonatyzacji w zawieszynie popiołowo-wodnej, przedstawione przez A. Uliasz-Bocheńczyk i innych [7-9]. Autorzy wykazali dużą skuteczność pochłaniania CO₂ przez zawiesiny popiołowo-wodne. Nie wskazali jednak najefektywniejszej metody. Wnioskowano, iż dobór optymalnych warunków (ciśnienie, stosunek p/w, wytrząsanie) jest uzależniony od popiołu, zastosowanego jako sorbentu.

Warunki zaprezentowanego w niniejszej pracy doświadczenia diametralnie różniły się od opisanych w przytoczonej powyżej literaturze, jednak prowadziły do podobnych wniosków, dotyczących zarówno wpływu p/w na efektywność procesu jak i istnienia zależności pomiędzy rodzajem popiołu a stosunkiem wagowym popiołu i wody.

Możliwość odsiarczania gazów za pomocą zawiesziny popiołowo-wodnej przedstawili Wasąg T., Gałka J., Frączak M [10, 11]. Autorzy wykorzystali zawiesinę jako medium absorpcyjne do odsiarczania gazów spalinowych i wykazali, że popioły charakteryzują się bardzo wysokim stopniem pochłaniania (dochodzącym do 100%). Zaobserwowano również obniżenie odczynu z 8-13 pH zawiesin surowych do 2-6 pH zawiesin przereagowanych.

Wyniki, analizowane w niniejszej pracy, również wskazują na bardzo wysoką skuteczność absorpcji zredukowanego związku siarki przez zawiesinę popiołowo-wodną oraz neutralizację silnie zasadowego odczynu popiołów lotnych.

WNIOSKI

Otrzymywany w procesie fermentacji metanowej biogaz jest mieszaniną gazów, więc niezbędna jest jego tania i skuteczna waloryzacja. Konieczność zastosowania biogazu jako odnawialnego źródła energii wymusza potrzebę badań nad prosami oczyszczania i wzbogacania. Przedstawiony w niniejszej pracy sposób waloryzacji biogazu przyniósł przewidywane efekty. Uzyskane podczas badań wyniki implikują następujące wnioski:

1. Popioły lotne, będące odpadem paleniskowym, dobrze sprawdzają się jako substrat do produkcji złóż sorpcyjnych. Pochłaniają CO₂ i H₂S nawet w warunkach konwencjonalnych.

2. Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej stwierdzono, że:
 - rodzaj wykorzystanych do eksperymentu popiołów lotnych nie ma istotnego statystycznie wpływu na efektywność pochłaniania CO_2 - jest to spowodowane niemal identycznym składem chemicznym popiołów, zastosowanych do badań;
 - stosunek wagowy p/w ma wpływ na efektywność procesu - wyniki badań potwierdziły większą pojemność sorpcyjną zawiesiny o większym stosunku p/w;
 - istnieje interakcja między rodzajem popiołu lotnego a stosunkiem wagowym p/w – powodem tego współdziałania są znaczne różnice we właściwościach fizycznych zastosowanych popiołów.
3. W doświadczeniu zaobserwowano bardzo dużą skuteczność usuwania siarkowodoru z biogazu, co potwierdziła analiza statystyczna. Brak wpływu rodzaju popiołu, stosunku p/w i interakcji między tymi czynnikami spowodowany jest niewielką ilością H_2S w surowym biogazie oraz niemal 100% efektywnością jego usuwania.
4. Dzięki reakcji CO_2 , H_2S i zasadowych tlenków metali następuje neutralizacja silnie zasadowego odczynu pH popiołów lotnych z energetyki zawodowej do poziomu dopuszczalnego, co zmienia klasyfikację odpadu z niebezpiecznego na inertny.

Na szczególną uwagę zasługuje sposobność zastosowania na skalę przemysłową metody oczyszczania i wzbogacania biogazu w zawieszinie popiołowo-wodnej. Przemawiają za tym jej liczne zalety potwierdzone w pracy:

- prostota metody,
- szeroka dostępność i niskie koszty substratu,
- ekonomiczność i ergonomiczność całego procesu,
- szeroko rozumiane korzyści ekologiczne.

PIŚMIENNICTWO

1. Bajracharya T. R., Dhungana A., Thapaliya N., Hamal G. 2009. Purification and compression of biogas: A research experience. *Journal of the Institute of Engineering* 7/1: 90-98.
2. Igliński B., Buczkowski R., Cichosz M. 2009. Technologie bioenergetyczne. Monografia, Wyd. Naukowe UMK, Toruń.
3. Lau C. S., Allen D., Tsolakis A., Golunski S.E., Wyszynski M. L. 2012. Biogas upgrade to syngas through thermochemical recovery using exhaust gas reforming. *Biomass and Bioenergy* 40: 86-95.
4. Lewandowski W. M. 2007. Proekologiczne odnawialne źródła energii. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Wydanie czwarte uaktualnione, Warszawa.
5. Schulz W. 2004. From feedstock to feed - In processing for natural gas natural gas Network. *Renewable Energy* 7/3:116-125.
6. Starr K., Gabarrell X., Villalba G., Talens L., Lombardi L. 2012. Life cycle assessment of biogas upgrading technologies. *Waste Management* 32/5: 991-999.

7. Uliasz-Bocheńczyk A. (red.) 2007. Składowanie CO₂ z zawiesinami popiołowo- wodnymi pod ziemią. Wyd. IGSMiE, Kraków 2007.
8. Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E. 2006. Fly ashes from Polish power plants and combined heat and power plants and conditions of their application for carbon dioxide utilization. *Chemical Engineering Research and Design* 84/9: 837-842.
9. Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E. 2008. CO₂ sequestration with the use of fly ash from hard coal and lignite combustion. *Slovak Geological Magazine, special issue*: 19-22.
10. Wasąg T., Gałka J. 1980. Popioły lotne z elektrowni jako czynnik wiążący dwutlenek siarki. *Ochrona Powietrza* 2: 41-45.
11. Wasąg T., Gałka J., Frączak M. 1980. Badania nad odsiarczaniem gazów spalinowych elektrowni za pomocą wodnych zawiesin popiołów lotnych. *Ochrona Powietrza* 4: 126-.

PURIFICATION AND ENRICHMENT OF BIOGAS IN ASH-WATER MIXTURE

Abstract

Biogas, produced in an aerobic digestion process, is a mixture of gases, and that is why its inexpensive and effective valorisation is essential. Research on this process is necessary in order to use biogas as a renewable energy source. The aim of this thesis is to present methods of biogas purification and enrichment in the fly ash - water mixture, that is generated on the base of fly ash produced during burning coal in power industry. Experience presented that the fly ash absorbs CO₂ and H₂S, even in conventional conditions. The absorption efficiency depends not only on the chemical composition of the ash but also on its physical properties. There was also a strong neutralization of alkaline waste combustion.

Keywords: biogas purification, biogas enrichment, fly ash, ash-water mixture.