

Wpłynęło 30.03.2016 r.
Zrecenzowano 15.04.2016 r.
Zaakceptowano 22.04.2016 r.

A – koncepcja
B – zestawienie danych
C – analizy statystyczne
D – interpretacja wyników
E – przygotowanie maszynopisu
F – przegląd literatury

Metody uzdatniania biogazu z uwzględnieniem możliwości integracji termicznej z procesem fermentacji biomasy

Krzysztof BUTLEWSKI^{ABCDEF}

*Institut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach, Oddział w Poznaniu,
Zakład Techniki Przetwarzania Biomasy*

Do cytowania For citation: Butlewski K. 2016. Metody uzdatniania biogazu z uwzględnieniem możliwości integracji termicznej z procesem fermentacji biomasy. *Problemy Inżynierii Rolniczej*. Z. 2 (92) s. 67–83.

Streszczenie

W niniejszej pracy dokonano przeglądu technik usuwania dwutlenku węgla z biogazu oraz zaproponowano rozwiązania umożliwiające integrację termiczną uzdatniania biogazu z procesem fermentacji biomasy. Metody uzdatniania biogazu w zakresie usuwania dwutlenku węgla podzielono na sześć grup: fizyczna absorpcja (FIZA), chemiczna absorpcja (CHEMA), ciśnieniowa adsorpcja (CISA), membranowa separacja (MEMBA), kriogeniczna separacja (KRISA), biologiczna konwersja (BIOLKA). Stwierdzono, że biologiczna konwersja (BIOLKA) jest najmniej rozpoznaną technologią, w której istnieje duży potencjał w zakresie obniżenia kosztów i zwiększenia efektywności energetycznej produkcji biometanu.

Słowa kluczowe: biogaz, uzdatnianie biogazu, biometan, termiczna integracja

Wstęp

Rozwój technologii beztlenowej, biologicznej gazyfikacji biomasy i odpadów rozwija się w Polsce i na świecie od wielu dekad [BUTLEWSKI 2012; IGLIŃSKI i in. 2012; KONIECZNY i in. 2015; MAGHANAKI i in. 2013; MOHAMMED i in. 2013; MYCZKO i in. 2011]. Technologia ta służy dwóm różnym celom. Pierwszy, to utylizacja odpadów w celu zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Drugi, to produkcja nośnika energii, którym jest metan. Wytwarzany w warunkach beztlenowej fermentacji biogaz jest mieszaniną gazów i zanieczyszczeń, którego skład zależy od użytych substratów oraz rodzaju zastosowanej technologii produkcji. Podstawowymi składnikami biogazu są metan (35–70% obj.) i dwutlenek węgla (15–50% obj.), a pozostałymi siarkowodor (0–2% obj.), tlenek węgla (0–3% obj.), azot (0–40% obj.), tlen

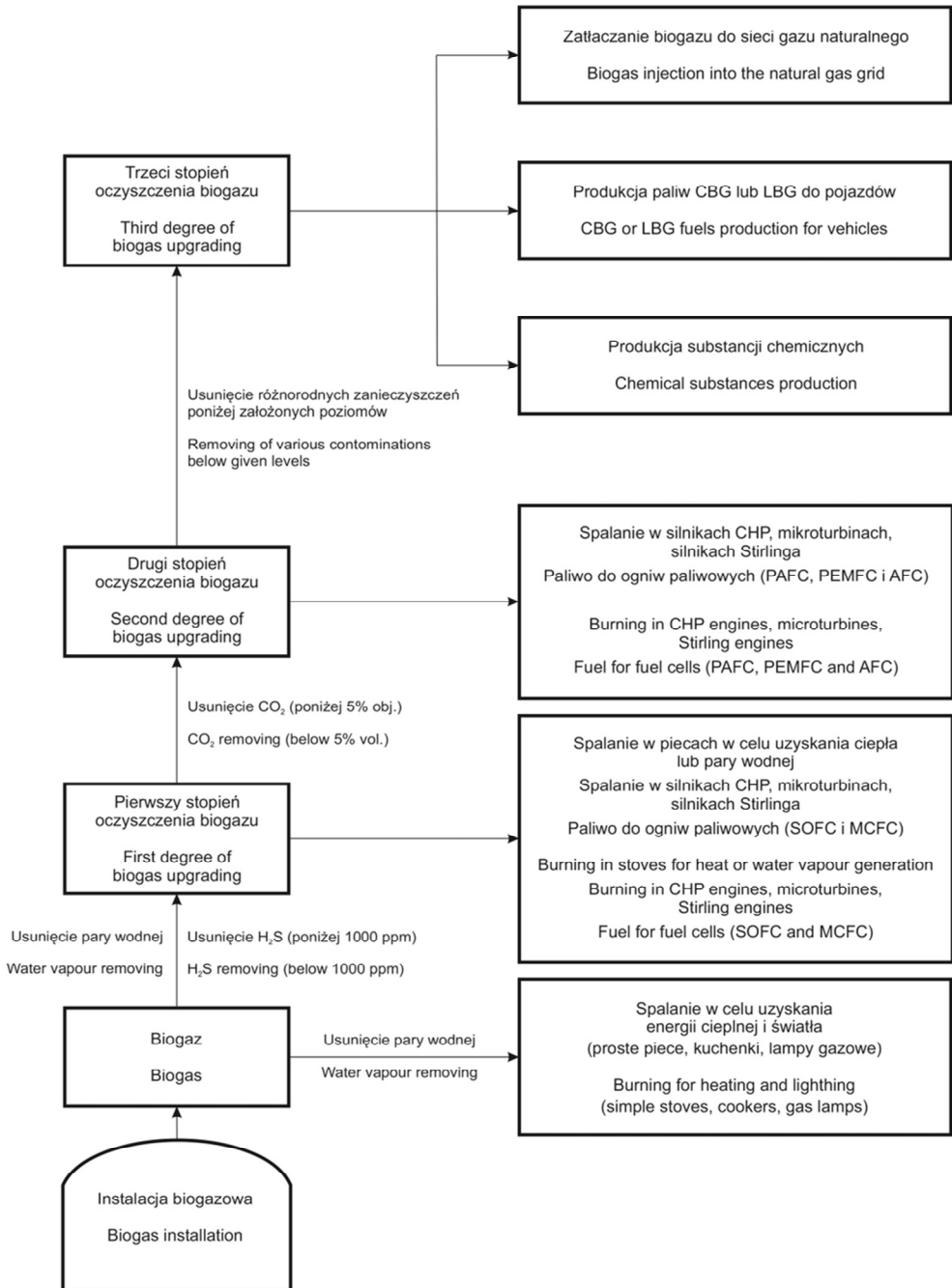
(0–5% obj.), wodór (0–3% obj.) para wodna (0–10% obj.), amoniak (0–1% obj.), węglowodory (0–200 mg·m⁻³) i siloksany (0–50 mg·m⁻³) [MUNOZ i in. 2015; RAMOS i in. 2014a; RYCKEBOSCH i in. 2011]. Biogaz podlega oczyszczeniu i modyfikacji w zależności od sposobu jego wykorzystania. Można wyróżnić następujące obszary zastosowania biogazu: produkcja ciepła i pary, wytwarzanie energii elektrycznej w kogeneracji z ciepłem, produkcja paliwa do pojazdów, reforming w celu wytworzenia paliwa do ogniw paliwowych, produkcja substancji chemicznych oraz zatłaczanie biogazu do sieci przesyłowych gazów naturalnego.

Stopnie oczyszczania biogazu

Można założyć 3-stopniową skalę oczyszczania biogazu w zależności od rodzaju i ilości usuniętych z biogazu niepożądanych gazów i substancji oraz ze względu na możliwość jego zastosowania (rys. 1). Nieoczyszczony, surowy biogaz znajduje zastosowanie jedynie do gotowania i oświetlenia, głównie w krajach rozwijających się, szczególnie w Chinach i Indiach. Gaz ten pochodzi z małych, przydomowych instalacji, w których substrat stanowi mieszaninę pozostałości z produkcji rolnej i zwierzęcej oraz domowych nieczystości [CHEN i in. 2014].

Pierwszy stopień oczyszczenia biogazu obejmuje usunięcie głównie pary wodnej oraz siarkowodoru do wartości poniżej 1000 ppmv, co jest wystarczające w zastosowaniach biogazu do produkcji ciepła i pary w kotłach, spalania w silnikach kogeneracyjnych, mikroturbinach oraz do produkcji energii w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych ze stałym tlenkiem (SOFC, ang. solid oxide fuel cell) oraz ze stopionymi węglanami (MCFC, ang. molten carbonated fuel cell) [BUTLEWSKI 2013]. W zależności od parametrów technologii beztlenowej fermentacji oraz rodzaju zastosowanych substratów zawartość siarkowodoru w biogazie może wynosić od 0,05% obj. (500 ppmv) do 2% obj. (20 000 ppmv) [RAMOS i in. 2014a]. Ze względu na małą wartość opałową nieoczyszczonego biogazu, wynoszącą od ok. 16 do 23 MJ·m⁻³ [ABBASI i in. 2012; PAPACZ 2011], kotły i silniki spalinowe muszą być odpowiednio konstrukcyjnie i eksploatacyjnie adaptowane do tego rodzaju paliwa.

Zmniejszenie zawartości siarkowodoru w biogazie może być osiągnięte za pomocą trzech metod: fizycznej, chemicznej i biologicznej [RAMOS i in. 2014b]. Metody fizyczna i chemiczna zostały zaadaptowane z inżynierii chemicznej i obejmują procesy absorpcji, adsorpcji i separacji membranowej. Metoda biologiczna obejmuje utlenianie siarkowodoru za pomocą mikroorganizmów. Proces ten może być realizowany w zewnętrznych biofiltrach, fotobioreaktorach lub w przestrzeni komory fermentacyjnej. Para wodna może być usunięta poprzez jej kondensację w wyniku zwiększenia ciśnienia lub obniżenia temperatury biogazu, poprzez adsorpcję pary na sicie molekularnym lub absorpcję w roztworach glikolu. Drugi stopień oczyszczenia biogazu stanowiący podstawową technologię uzdatniania biogazu, obejmuje usunięcie dwutlenku węgla. Zagadnienie to jest głównym przedmiotem niniejszej pracy. Trzeci stopień oczyszczania biogazu obejmuje usunięcie różnorodnych składników i zanieczyszczeń do poziomów wymaganych w normach lub wynikających z potrzeb zastosowania uszlachetnionego biogazu jako paliwa do pojazdów w postaci sprężonej lub upłynnionej, do zatłaczania gazów naturalnego do sieci lub do produkcji substancji chemicznych.



Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

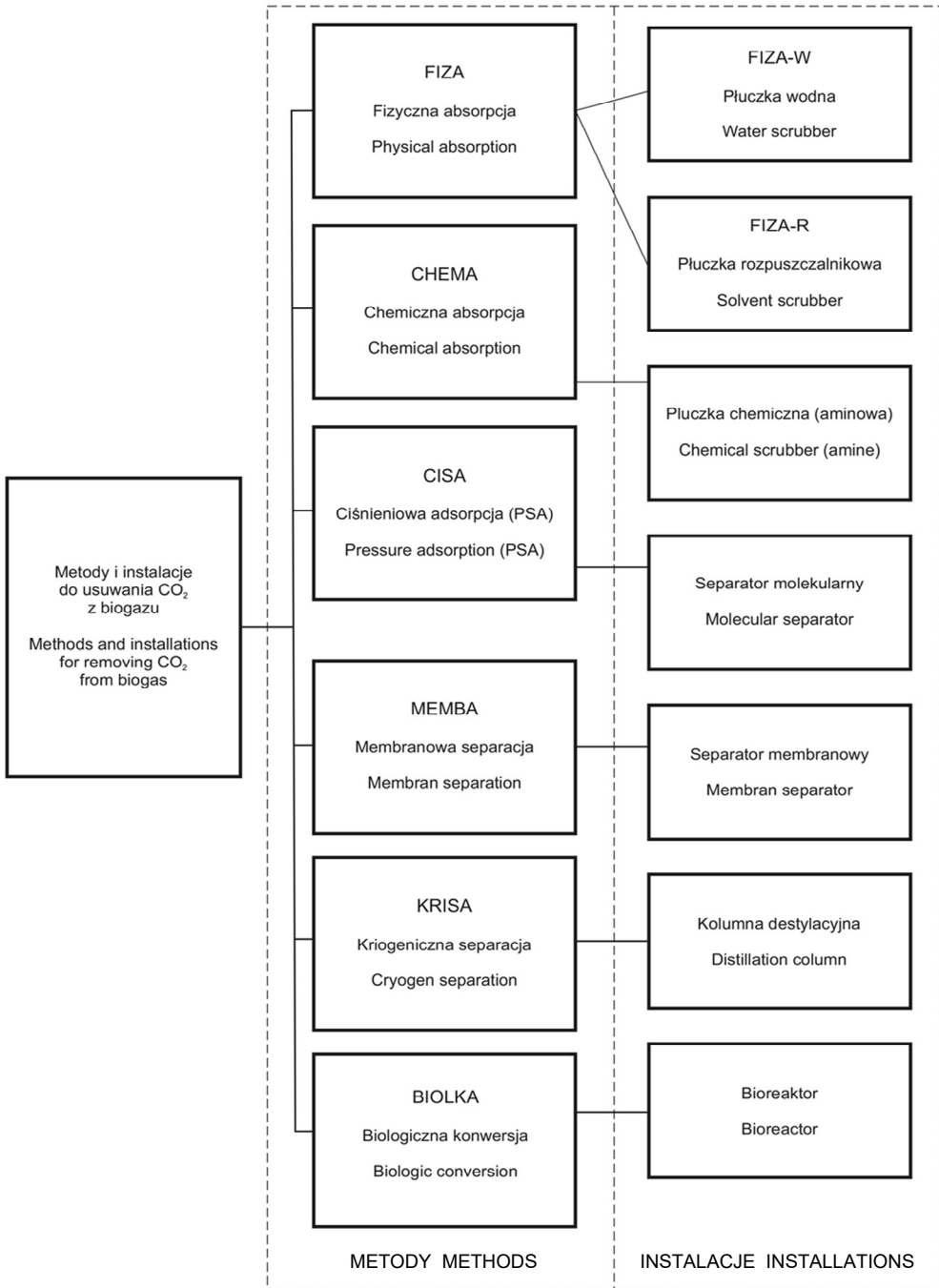
Rys. 1. Stopnie oczyszczenia biogazu w zależności od jego zastosowania

Fig. 1. Biogas upgrading degrees related to its application

Metody usuwania dwutlenku węgla z biogazu

Technologie uzdatniania biogazu wciąż znajdują się na etapie rozwoju. Istnieją duże możliwości techniczne, które mogą doprowadzić do efektywniejszego i tańszego otrzymywania biogazu i tym samym do dalszego wzrostu jego wykorzystania jako paliwa alternatywnego do surowców kopalnych. Większość technologii uzdatniania biogazu została zaadaptowana ze znanych technologii służących do uszlachetniania gazu naturalnego. Jednakże specyfika biogazu, którą jest różnorodny skład chemiczny zależny od źródła pochodzenia substratu (ścieki, wysypisko, odpady organiczne, celowe uprawy roślinne), składu substratów, parametrów procesu fermentacji oraz wielkości instalacji, stwarza potrzebę tworzenia nowych lub modyfikowanych technologii uzdatniania, służących wyłącznie efektywnej utylizacji tego gazu. Obecnie można wyróżnić sześć podstawowych układów do uzdatniania biogazu (rys. 2). Należą do nich technologie: absorpcja fizyczna (FIZA) z podziałem na absorpcję fizyczną w wodzie (FIZA-W) lub rozpuszczalnikach (FIZA-R), absorpcja chemiczna aminowa (CHEMA), ciśnieniowa adsorpcja (CISA), membranowa separacja (MEM-BA), kriogeniczna separacja (KRISA) oraz biologiczna konwersja (BIOLKA). Poniżej omówiono poszczególne techniki z zaproponowaną przez autora integracją termiczną z instalacją biogazową w celu zwiększenia efektywności energetycznego układu i tym samym zmniejszenia kosztów wytwarzania biometanu.

Fizyczna absorpcja (FIZA) jest jedną z najpopularniejszych technik uzdatniania biogazu ze względu na prostotę budowy urządzeń, łatwość użytkowania i obsługi instalacji oraz stosunkowo niskie koszty inwestycyjne. Ocenia się, że technologia ta stosowana jest w ok. 40% instalacji służących do uzdatniania biogazu. Metoda ta polega na rozpuszczeniu w wodzie (FIZA-W) lub rozpuszczalniku (FIZA-R) dwutlenku węgla, który zostaje uwolniony w kolumnie desorpcyjnej i wraz z wtłaczanym do kolumny powietrzem jest po oddzieleniu od wody (lub rozpuszczalnika) usuwany z kolumny (rys. 3). Rozdzielenie metanu od dwutlenku węgla następuje w związku z różnicą rozpuszczalności dwutlenku węgla i metanu – rozpuszczalność CO_2 w temperaturze 25°C jest ok. 26 razy większa niż CH_4 [MUNOZ i in. 2015]. Rozpuszczalność tych gazów w wodzie w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 10 barów (1 MPa) wynosi $0,007 \text{ mol CO}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ oraz $0,00027 \text{ mol CH}_4 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ [COZMA i in. 2015]. Biogaz po wstępnym oczyszczeniu sprężany jest najczęściej do ciśnienia od 1 do 2 MPa [OLUGASA i in. 2014] i wprowadzany jest z dołu do kolumny adsorpcyjnej. Kolumna ta w celu zwiększenia powierzchni kontaktu biogazu z wodą wypełniona jest luźno umieszczonymi elementami z tworzywa sztucznego, najczęściej w formie pierścieni. Woda do kolumny tłoczona jest z góry i w ten sposób uzyskuje się przeciwpływowy przepływ biogazu i wody. Nasyconą dwutlenkiem węgla wodę tłoczy się do kolumny odparowującej, w której utrzymywane jest ciśnienie 0,25–0,35 MPa w celu maksymalnego uwolnienia metanu rozpuszczonego w wodzie. Gaz ten razem z uwolnionym w tej kolumnie dwutlenkiem węgla przetwarzany jest z powrotem do komory absorpcyjnej. Mieszanka gazów płynących z kolumny odparowującej z powrotem do kolumny absorpcyjnej stanowi ok. 20% całkowitej objętości gazu surowego i zawiera ok. 80–90% obj. dwutlenku węgla i ok. 10–20% obj. metanu. Po usunięciu większości metanu z wody w kolumnie odparowującej dwutlenek węgla jest uwalniany w kolumnie desorpcyjnej. Woda wpływa z góry kolumny, natomiast z dołu pompowane jest powietrze. Kolumna ta zawiera również wypełnienie wykonane z ele-



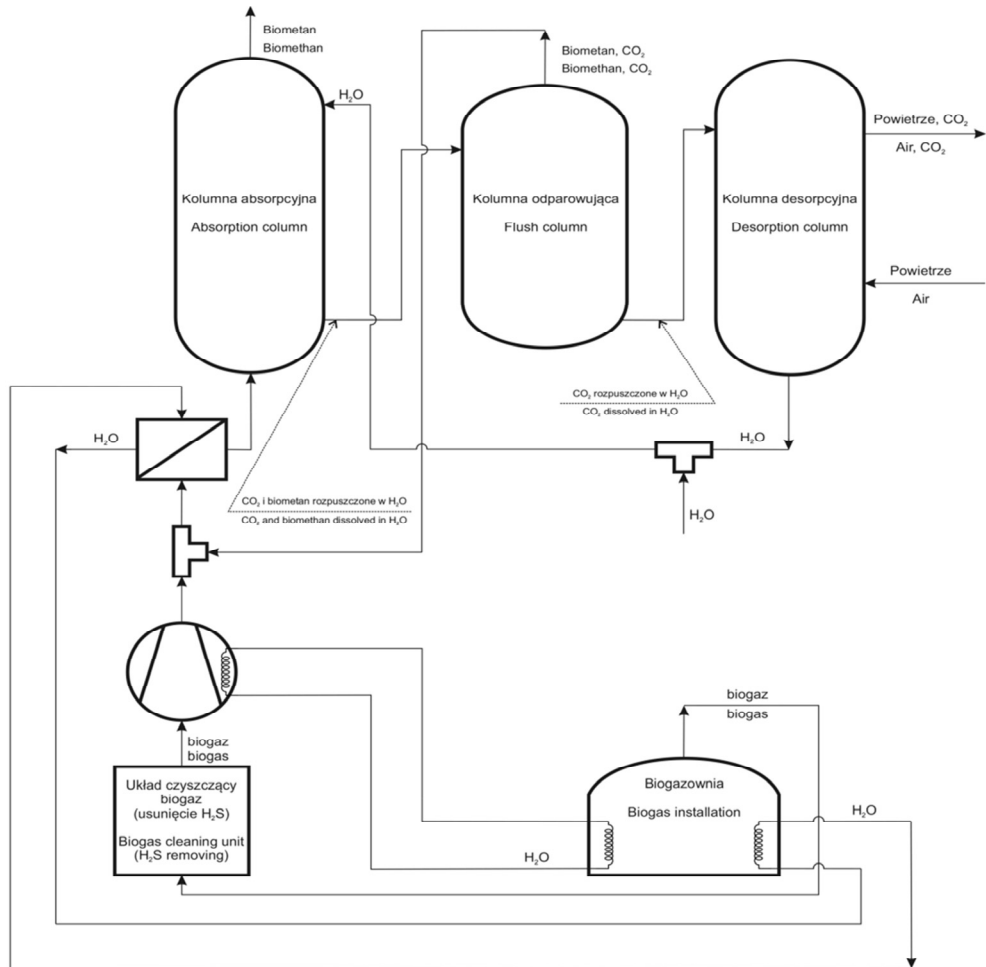
Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

Rys. 2. Metody uzdatniania biogazu w zakresie usuwania dwutlenku węgla
Fig. 2. Biogas upgrading methods with respect to dioxide carbon removing

mentów z tworzyw sztucznych w celu zwiększenia kontaktu wody z powietrzem. Mała zawartość dwutlenku węgla w powietrzu w połączeniu z obniżonym ciśnieniem w kolumnie powoduje, że ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla wynosi prawie zero i tym samym ilość dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie staje się znikoma. Uwolniona od dwutlenku węgla woda opuszcza kolumnę i jest pompowana z powrotem z góry do kolumny absorpcyjnej. Czas cyrkulacji wody w całym procesie wynosi ok. kilku minut. Do uzdatnienia ok. 1000 m³ biogazu na godzinę wymagany jest przepływ ok. 200 m³ wody na godzinę [BAUER i in. 2013]. Za pomocą tej technologii następuje także usunięcie w dużym stopniu siarkowodoru, do kilku ppm. Jednakże ze względu na agresywne działanie siarkowodoru w stosunku do materiałów, z których wykonana jest instalacja, zaleca się usunięcie tego gazu przed sprężeniem biogazu. W celu zwiększenia efektywności energetycznej układ uzdatniania może być termicznie zintegrowany z instalacją biogazową w ten sposób, że energia pochodząca z chłodzenia kompresorów, jak również energia pochodząca ze schładzania biogazu przed włączaniem do komory absorpcyjnej mogą być wykorzystane do ogrzewania komory fermentacyjnej, tak jak przedstawiono to na rysunku 3.

W fizycznej absorpcji dwutlenku węgla w rozpuszczalniku (FIZA-R) wykorzystuje się to samo zjawisko rozpuszczania gazu w cieczy, opisane prawem Henry'ego sformułowanym w 1803 r. Na rozpuszczalność danego gazu w cieczy mają wpływ temperatura, ciśnienie oraz rodzaj rozpuszczalnika. Rozpuszczalność dwutlenku węgla w wodzie w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 1 MPa wynosi ok. 0,007 mol CO₂·mol⁻¹ H₂O. Jednakże rozpuszczalność tego gazu zależy także od rodzaju rozpuszczalnika. Stwierdzono, że dobre właściwości rozpuszczania dwutlenku węgla mają mieszaniny eterów dwumetylowych polietylenoglikolu (DMPEG) [BAUER i in. 2013]. Rozpuszczalność dwutlenku węgla w tych substancjach jest ok. pięciokrotnie większa niż w wodzie. Z tego względu instalacje z rozpuszczalnikiem organicznym są mniejsze, bardziej zwarte niż instalacje wodne. Ponadto układ pompujący jest mniejszy, gdyż w płuczkach rozpuszczalnikowych wymagany jest mniejszy przepływ cieczy do osiągnięcia podobnego stopnia oczyszczenia biogazu, jak w płuczkach wodnych. Jednakże do zregenerowania rozpuszczalnika potrzebne jest dostarczenie dużej ilości ciepła za pomocą czynnika grzewczego o temperaturze 55–80°C [SUN i in. 2015].

Chemiczna absorpcja (CHEMA). Chemiczna absorpcja aminowa (CHEMA) polega na wyłapaniu dwutlenku węgla z biogazu przez roztwór aminowy w kolumnie absorpcyjnej (rys. 4). Przed wprowadzeniem biogazu do kolumny biogaz zostaje wstępnie oczyszczony z zanieczyszczeń, przede wszystkim z siarkowodoru [PI-SKOWSKA-WASIAK 2014]. Do przeciwwprądowej kolumny z dołu wprowadzany jest biogaz, który kontaktuje się z wodnym roztworem aminowym wprowadzanym do kolumny z góry. Proces wychwytywania dwutlenku węgla przez roztwór aminy odbywa się w stosunkowo niskiej temperaturze – 40–50°C. Oczyszczony biogaz, zwykle do zawartości biometanu ok. 98%, opuszcza kolumnę do dalszego wykorzystania lub magazynowania. Nasycony dwutlenkiem węgla roztwór aminy przepływa do kolumny regeneracyjnej, w której następuje rozdzielenie dwutlenku węgla od cząstek roztworu amin. Proces ten odbywa się w stosunkowo wysokiej temperaturze – 100–120°C. Ponowne wprowadzenie roztworu aminy do kolumny absorpcyjnej wymaga jego schłodzenia do temperatury ok. 45°C. Odzyskane ciepło w wymienniku może być

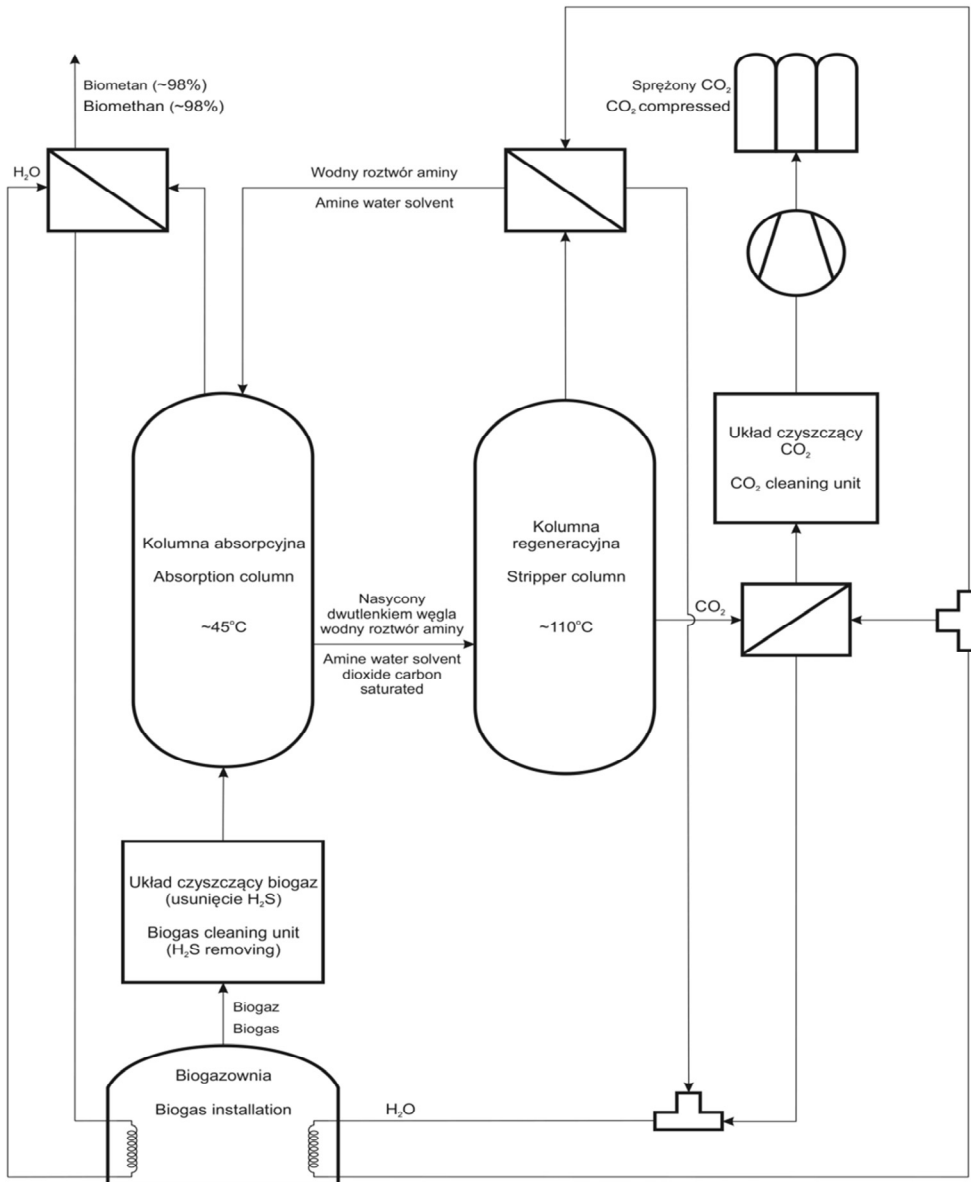


Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

Rys. 3. Schemat układu do wodnej, fizycznej absorpcji dwutlenku węgla z biogazu, zintegrowanego termicznie z biogazownią

Fig. 3. Scheme of the system of the water physical absorption of dioxide carbon from biogas thermally integrated with the biogas installation

wykorzystany do ogrzewania masy fermentacyjnej w komorze biogazowni. Odseparowany dwutlenek węgla jest schładzany w celu spowolnienia procesu odparowania roztworu oraz kondensacji pary wodnej. Odzyskane ciepło może być również wykorzystane do ogrzewania w komorze fermentacyjnej. Dwutlenek węgla po oczyszczeniu może zostać sprężony i zmagazynowany w butlach ciśnieniowych do wykorzystania w innych procesach technicznych. Innym dodatkowym źródłem ciepła potrzebnym do fermentacji biomasy może być odzyskana w wymienniku ciepła energia pochodząca z ogrzanego biometanu uchodzącego z komory absorpcyjnej (rys. 4). Termiczna integracja procesu beztlenowej fermentacji z chemiczną absorpcją uzdatniania biogazu powinna być wykorzystana w budowie nowoczesnych instalacji bio-



Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

Rys. 4. Schemat układu do chemicznej absorpcji aminowej dwutlenku węgla z biogazu zintegrowanego termicznie z biogazownią

Fig. 4. Scheme of the system of the amine chemical absorption of dioxide carbon from biogas thermally integrated with the biogas installation

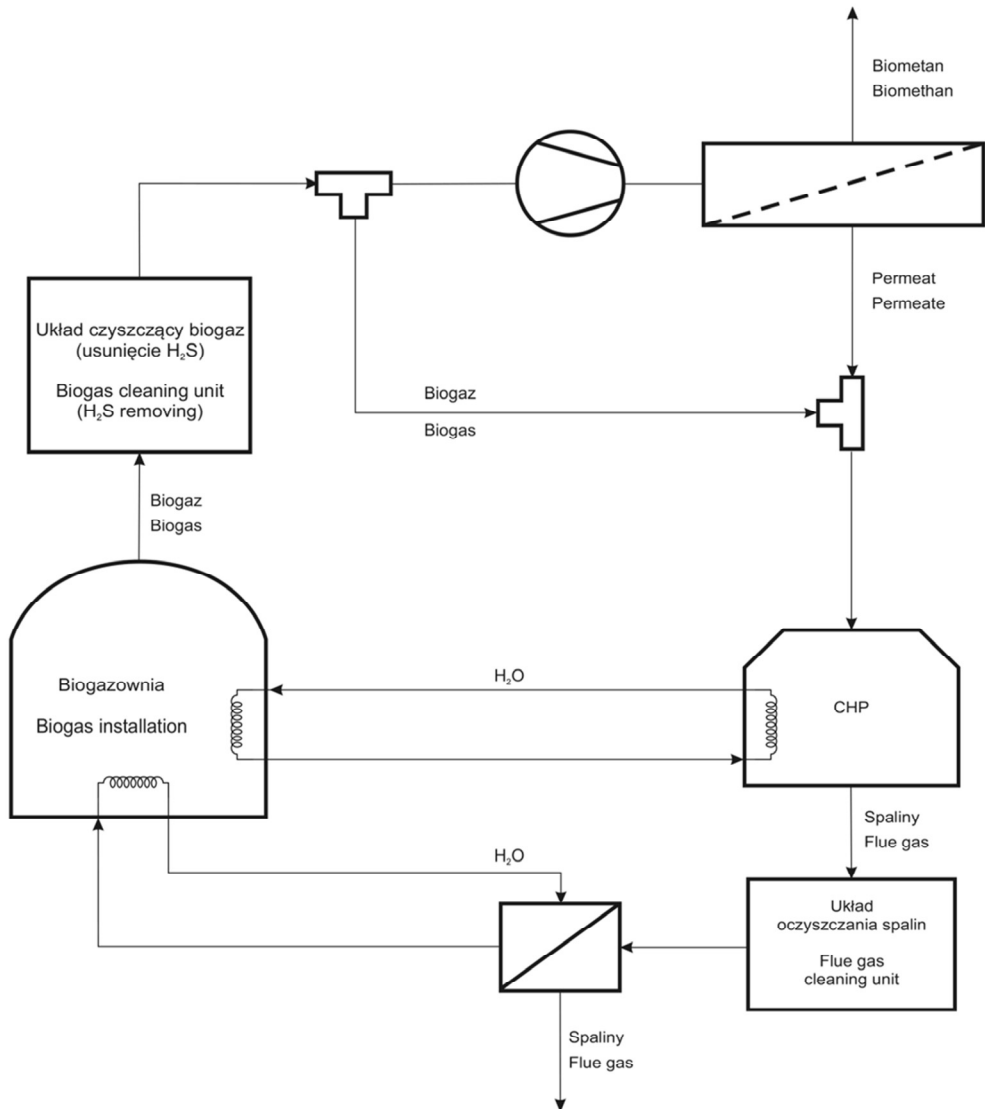
gazowych w celu zmniejszenia kosztów produkcji biometanu. Jednakże ze względu na znaczne koszty inwestycyjne technologia ta nadaje się do większych instalacji biogazowych, o wydajności od 100 do 10 000 m³·h⁻¹ biogazu [ZHANG i in. 2015].

Ciśnieniowa adsorpcja (CISA) polega na rozdzieleniu dwutlenku węgla od metanu w wyniku adsorpcji dwutlenku węgla na stałym materiale, zwanym sitem molekularnym, którym może być: węgiel aktywny, żel krzemionkowy, tlenek glinu lub krzemian [RYCKEBOSCH i in. 2011]. Biogaz wtłaczany jest do kolumny wypełnionej adsorbentem pod ciśnieniem – 0,5–1,0 MPa. W tym czasie następuje adsorpcja dwutlenku węgla i uwolnienie metanu z kolumny w czasie rozprężania. Związany z sitem gaz uwalniany jest w procesie zwanym regeneracją sita i może zostać rozprężony do ciśnienia atmosferycznego (PSA – pressure swing adsorption) lub podciśnienia z zastosowaniem dodatkowej pompy próżniowej (VSA – vacuum swing adsorption). Regeneracja sita może odbywać się także na drodze zmiany temperatury (TSA – temperature swing adsorption). W celu zwiększenia efektywności procesu ciśnieniowej adsorpcji (CISA) prowadzone są prace, których celem jest ulepszenie procesu regeneracji sit molekularnych [KHUNPOLGRANG i in. 2015] lub poszukiwanie nowych materiałów o większej powierzchni właściwej [BACSIK i in. 2016; SEO i in. 2016]. Zmiany dotyczą także parametrów procesu adsorpcji i konstrukcji instalacji [YIN i in. 2015]. Instalacje do ciśnieniowej adsorpcji budowane są w systemie równoległe połączonych zbiorników adsorpcyjnych, w których zachodzą te same cykle, ale przesunięte o określoną dla danego rozwiązania technicznego fazę. Najczęściej spotyka się układy z czterema zbiornikami i czterema fazami cyklu pracy, którymi są: adsorpcja, rozprężenie, regeneracja, sprężanie. Czas cyklu wynosi od kilku sekund do kilku minut w zależności od rozwiązań technologicznych i nowoczesności linii. Ważną zaletą ciśnieniowej adsorpcji jest możliwość budowy małych instalacji przeznaczonych do uzdatniania biogazu na lokalne potrzeby, głównie do produkcji paliwa dla pojazdów. W układzie ciśnieniowej adsorpcji ciepło pochodzące z chłodzenia wodnego kompresorów może być wykorzystane do ogrzewania biomasy w komorze fermentacyjnej.

Membranowa separacja (MEMBA) polega na zatrzymaniu dużych cząsteczek związków chemicznych i przepuszczeniu cząsteczek mniejszych przez fizyczną przeszkodę, którą stanowi moduł zbudowany ze specjalnie ukształtowanego materiału, którym najczęściej jest układ rurkowych włókien poliimidowych. Biogaz pod zwiększonym ciśnieniem od 0,2 do 5,5 MPa [MAKARUK i in. 2010; POLAK, CHMIELEWSKI 2010] tłoczony jest przez membranę. Jeśli przyjmie się dwuskładnikowy model biogazu, składający się z metanu i dwutlenku węgla, to duże cząsteczki metanu nie przenikają przez membranę i jako retentat (gaz zatrzymany przez membranę) zostają odseparowane od małych cząsteczek dwutlenku węgla, które jako permeat (gaz przenikający przez membranę) przepływają do dalszych procesów technologicznych.

Separacja membranowa jest dobrze znaną techniką służącą do uzdatniania gazu naturalnego, jednakże jej adaptacja do biogazu wciąż jest niewystarczająco zbadana i istnieje duży potencjał badawczy w zakresie optymalizacji tej techniki do uzdatniania biogazu. Najczęściej membrany do separacji biogazu wykonywane są z poliimidu (PI) [SCHOLZ i in. 2013], acetonu celulozy (CA) [ZHANG i in. 2013] lub poliaryloetero-*ketonuketonu* (PEKK) [WANG i in. 2002]. Z badań przeprowadzonych nad tymi materiałami wynika, że w warunkach ciśnienia 1,0 MPa najkorzystniejsze właściwości uzdatniania biogazu uzyskuje się, gdy stosuje się PI, natomiast w warunkach wyższego ciśnienia – od 1,5 do 2,0 MPa, gdy stosuje się PI i CA [MICALÉ 2015].

W zależności od wymaganej zawartości biometanu w biogazie, uzdatnianie membranowe może być przeprowadzane w instalacjach jednomodułowych, dwumodułowych lub trójmodułowych. Schemat jednomodułowej instalacji membranowej zintegrowanej termicznie z komorą fermentacyjną przedstawiono na rysunku 5.



Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

Rys. 5. Schemat układu jednostopniowej, membranowej separacji biogazu termicznie zintegrowanego z biogazownią z wykorzystaniem silnika spalinowego na permeat
 Fig. 5. Scheme of the system of the single membrane separation system for biogas thermally integrated with biogas installation with the permeate-fired internal combustion engine

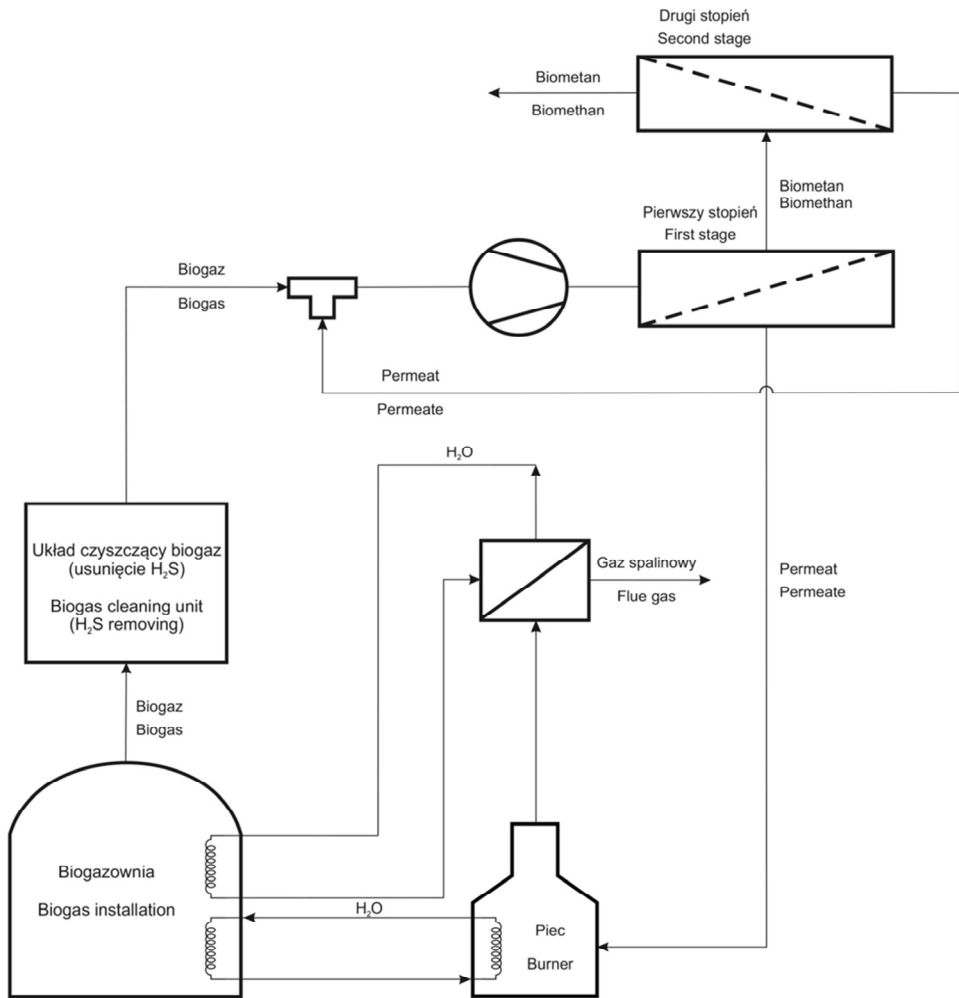
Permeat wzbogacany biogazem stanowi paliwo do silnika kogeneracyjnego CHP. Ciepło pochodzące z chłodzenia silnika oraz ciepło odpadowe spalin przeznaczone jest do ogrzewania komory fermentacyjnej. Zakłada się, że do prawidłowej pracy silnika udział metanu w mieszaninie permeatu i biogazu powinien wynosić co najmniej 30%. Schemat dwumodułowej instalacji zintegrowanej termicznie z komorą fermentacyjną zamieszczono na rysunku 6. W tej instalacji otrzymuje się biogaz z większą zawartością metanu niż w instalacji jednomodułowej. Permeat zawiera zwykle zbyt mało metanu do zastosowania go jako paliwo do silnika CHP, może natomiast być spalany w piecu w celu uzyskania ciepła do ogrzewania komory fermentacyjnej. W celu zwiększenia efektywności energetycznej takiego rozwiązania ciepło odpadowe spalin można również wykorzystać do podgrzewania biomasy fermentacyjnej. Koszt uzdatniania biogazu metodą membranową wynosi ok. 7–8 euro-centów za 1 m³ [MOLINO i in. 2013].

Kriogeniczna separacja (KRISA). Metoda kriogenicznej separacji (KRISA) polega na oddzieleniu dwutlenku węgla od metanu w wyniku obniżania temperatury biogazu. Temperatura wrzenia dwutlenku węgla wynosi –78,48, natomiast metanu –161°C. W niewielu istniejących instalacjach do uzdatniania biogazu tą metodą proces prowadzi się w cyklu, na który składają się następujące fazy:

- ochłodzenie biogazu do temperatury –25°C i usunięcie powstałej cieczy oraz stałych fragmentów;
- sprężenie biogazu do ciśnienia 1,8–2,5 MPa w celu zapobiegnięcia przemianie dwutlenku węgla do fazy stałej podczas ochładzania biogazu;
- ochłodzenie biogazu do temperatury ok. –55°C w celu upłynnienia dwutlenku węgla;
- usunięcie dwutlenku węgla w fazie gazowej lub płynnej.

Gdy biogaz zawiera dużo azotu, co ma miejsce w przypadku gazu wysypiskowego, schłodzenie biogazu do temperatury wrzenia metanu nie usunie azotu, ponieważ jego temperatura wrzenia jest niższa niż metanu. Należy wówczas wykonać dodatkowe zabiegi prowadzące do upłynnienia metanu i odseparowania gazowego azotu. Gaz odlotowy w kriogenicznej separacji zawiera stosunkowo dużą ilość metanu i potrzebne są dalsze badania w celu zmniejszenia jego emisji [ANDRIANI i in. 2014; BEIL, BEYRICH 2013]. Aby zwiększyć efektywność energetyczną, uzdatnianie biogazu metodą kriogenicznej separacji może być połączone z produkcją upłynnionego biogazu, przeznaczonego do napędu pojazdów.

Biologiczna konwersja (BIOLKA). Metoda biologicznego uzdatniania biogazu (BIOLKA) należy do najmniej zbadanych sposobów poprawy własności fizycznych biogazu. Dotychczasowe prace obejmują badania laboratoryjne i nie zostały wdrożone do przemysłu. Jednakże uzyskane wyniki świadczą o dużym potencjale tej metody dzięki prostocie instalacji technicznej, niskiemu kosztowi urządzeń oraz brakowi powstawania szkodliwych substancji ubocznych. Można wyróżnić trzy podstawowe metody biologicznego uzdatniania biogazu: konwersję chemosyntetyczną, konwersję fotosyntetyczną oraz miejscową desorpcję podczas fermentacji. W metodzie konwersji chemosyntetycznej metanogeny wodoro-troficzne wykorzystują dwutlenek węgla jako źródło węgla, podczas gdy wodór jako źródło energii. Zachodzi wówczas reakcja, która przebiega następująco: $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta G_o = -131$ kJ).

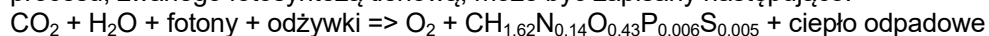


Źródło: opracowanie własne. Source: own elaboration.

Rys. 6. Schemat układu dwustopniowej, membranowej separacji biogazu termicznie zintegrowanego z biogazownią z wykorzystaniem pieca do spalania permeatu
 Fig. 6. Scheme of the system of the dual membrane separation system for biogas thermally integrated with biogas installation with the burner for the permeate burning

Proces ten realizowany jest poprzez wtłaczanie wodoru do komory fermentacyjnej lub osobnego reaktora, w których znajdują się metanogeny. W dotychczasowych badaniach stosowano następujące rodzaje archeowców: *Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanothermobacter*, *Methanosarcina*, *Methanosaeta*, *Methanospirillum* i *Methanoculleus* [KIM i in. 2013; LUO, ANGELIDAKI 2013; LUO i in. 2012; WANG i in. 2013]. Zastosowanie wodoru do uzdatniania biogazu tą metodą powoduje znaczne zmniejszenie efektywności energetycznej procesu wynikające ze zwiększenia kosztów wytworzenia tego gazu. W związku z tym wodór powinien pochodzić z elektrolizy wody, przeprowadzanej z odnawialnego źródła energii, np. turbiny wiatrowej lub

paneli słonecznych [WANG i in. 2013], z zespolonej z biogazownią instalacją do termicznej konwersji biomasy [BUTLEWSKI 2013] lub z innych instalacji, których produktem ubocznym jest wodór [KIM i in. 2013]. Wykorzystanie *Methanobacterium thermoautotrophicum* umożliwia zwiększenie zawartości metanu w biogazie z 60 do 96% [SUN i in. 2015]. Konwersja fotosyntetyczna polega na zdolności eukariotycznych mikroalg oraz prokariotycznych sinic (powszechnie zwanych mikroalgami) do konwersji dwutlenku węgla zawartego w biogazie na biomasę mikroalgową za pomocą elektronów uwolnionych w czasie fotolizy wody [MUNOZ i in. 2015]. Przebieg tego procesu, zwanego fotosyntezą tlenową, może być zapisany następująco:



W dotychczasowych pracach obejmujących badania konwersji fotosyntetycznej wykorzystywane są następujące mikroalgi: *Chlorella*, *Arthrospira* oraz *Spirulina*. Ilość zasymilowanego dwutlenku węgla zależy od parametrów procesu oraz rodzaju mikroalg. Gatunek *Nannochloropsis gaditana* asymiluje dwukrotnie więcej dwutlenku węgla niż *Chlorella vulgaris* [SKAWIŃSKA i in. 2014]. W przeciwieństwie do innych technik uzdatniania biogazu, konwersja fotosyntetyczna umożliwia wykorzystanie niepożądanego dwutlenku węgla do wytwarzania biomasy mikroalgowej, którą można zastosować do produkcji biopaliw (biogazu, białanolu, biodiesla) oraz wartościowych produktów w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym [ALCANTARA i in. 2013]. W procesie fotosyntezy uzyskuje się biogaz o zawartości metanu do 94% [YAN, ZHENG 2014]. Proces miejscowej desorpcji podczas fermentacji polega na podłączeniu na zewnątrz do komory fermentacyjnej kolumny desorpcyjnej, w której przepływające z dołu powietrze wypycha rozpuszczony dwutlenek węgla z cieczy fermentacyjnej wpływającej od góry kolumny. W tej technologii wykorzystuje się zjawisko większej rozpuszczalności dwutlenku węgla niż metanu w wodzie. Największe uzyskane stężenie metanu w biogazie z zastosowaniem tej metody wynosi 87%, z jednoczesną 8-procentową stratą tego gazu oraz 2-procentowym zanieczyszczeniem azotem [NORDBERG i in. 2012].

Podsumowanie

W artykule pogrupowano metody uzdatniania biogazu obejmujące oddzielanie dwutlenku węgla od metanu z uwzględnieniem najnowszych rozwiązań technicznych w tych technologiach. Metody te podzielono na sześć grup: fizyczna absorpcja (FIZA), chemiczna absorpcja (CHEMA), ciśnieniowa adsorpcja (CISA), membranowa separacja (MEMBA), kriogeniczna separacja (KRISA), biologiczna konwersja (BIOLKA). Cztery pierwsze technologie stanowią adaptację instalacji chemicznych, które są stosowane do uszlachetniania gazu naturalnego.

Mimo znacznej liczby prac i rozwoju tych metod, koszt ich zastosowania do produkcji biogazu wynosi od kilku do kilkudziesięciu eurocentów za 1 m³ oczyszczonego biogazu. W celu obniżenia kosztu wytwarzania uzdatnionego biogazu w pracy zaproponowano integrację termiczną tych procesów z technologią fermentacji biomasy. Nie wykorzystywane obecnie ciepło odpadowe powstające w procesie uzdatniania biogazu może zostać użyte do ogrzewania komory fermentacyjnej. Kriogeniczna separacja (KRISA) może stać się technologią atrakcyjną pod względem ekonomicznym, pod warunkiem zintegrowania tego procesu z produkcją paliwa do pojazdów, którym jest upłynniony biogaz (LBG). Wówczas energia potrzebna do schłodzenia biogazu

i oddzielenia dwutlenku węgla jest jednocześnie wykorzystywana do produkcji LBG. Perspektywną metodą uzdatniania biogazu jest biologiczna konwersja (BIOLKA). Do tej pory nie powstała jeszcze żadna instalacja przemysłowa do oddzielania dwutlenku węgla od metanu, w której wykorzystywane byłoby działanie mikroorganizmów. Jednakże dotychczasowe wyniki uzyskiwane w skali laboratoryjnej świadczą o dużym potencjale tej technologii, szczególnie w aspekcie ekonomicznym, gdyż technologia ta nie wymaga budowy kosztownych instalacji technicznych, niezbędnych w pięciu wcześniej opisanych metodach. Ponadto w tej metodzie występuje transfer masy pierwiastków powodujący zwiększenie ilości metanu kosztem dwutlenku węgla w stosunku do ilości metanu powstającego w komorze fermentacyjnej.

Bibliografia

ABBASI T., TAUSEEF S.M., ABBASI S.A. 2012. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation – An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. No. 16 s. 3228–3242.

ALCANTARA C., GARCIA-ENCINA A., MUNOZ R. 2013. Evaluation of mass and energy balance in the integrated microalgae growth-anaerobic digestion process. *Chemical Engineering Journal*. No. 221 s. 238–246.

ANDRIANI D., WRESTA A., ATMAJA T., SAEPUDIN A. 2014. A review on optimization production and upgrading biogas through CO₂ removal using various techniques. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. No. 4 s. 1909–1928.

BACSIK Z., CHEUNG O., VASILIEV P., HEDIN N. 2016. Selective separation of CO₂ and CH₄ for biogas upgrading on zeolite NaKA and SAPO-56. *Applied Energy*. No. 162 s. 613–621.

BAUER F., PERSSON T., HULTEBERG C., TAMM D. 2013. Biogas upgrading – technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. No. 7 s. 499–511.

BEIL M., BEYRICH W. 2013. Biogas upgrading to biomethane. *The biogas handbook: Science, production and application*. Red. A. Wellinger, J. Murphy, D. Baxter. Cambridge. Woodhead Publishing Ltd. s. 364–377.

BUTLEWSKI K. 2012. Perspektywy rozwoju rolniczych elektrociepłowni biogazowych w Polsce i Europie [Development prospects for agricultural biogas heat and power generation plants in Poland and Europe]. *Problemy Inżynierii Rolniczej*. Nr 2(76) s. 137–147.

BUTLEWSKI K. 2013. Ogniwa paliwowe w elektrociepłowniach rolniczych [Fuel cells in agricultural heat and power generation plant]. *Problemy Inżynierii Rolniczej*. Nr 3(81) s. 109–125.

CHEN Y., WEI H., FENG Y., SWEENEY S. 2014. Status and prospects of rural biogas development in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. No. 39 s. 679–685.

COZMA P., WUKOVITS W., MAMALIGA I., FRIEDL A., GAVRILESCU M. 2015. Modeling and simulating of high pressure water scrubbing technology applied for biogas upgrading. *Clean Technologies and Environmental Policy*. No. 17 s. 373–391.

IGLIŃSKI B., BUCZKOWSKI R., IGLIŃSKA A., CICHOCZ M., PIECHOTA G., KUJAWSKI W. 2012. Agricultural biogas plants in Poland: Investment process, economical and environmental aspects, biogas potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. No. 16 s. 4890–4900.

KHUNPOLGRANG J., YOSANTEA S., KONGNOO A., PHALAKORNKULE C. 2015. Alternative PSA process cycle combined vacuum regeneration and nitrogen purging for CH₄/CO₂ separation. *Fuel*. No. 140 s. 171–177.

KIM S., CHOI K., CHUNG J. 2013. Reduction in carbon dioxide and production of methane by biological reaction in the electronics industry. *International Journal of Hydrogen Energy*. No. 38 s. 3488–3496.

KONIECZNY R., FEDKO M., ŁASKA B., GOLIMOWSKI W. 2015. Nowe modele monitorowania zasobów biomasy oraz dostępne technologie jej konwersji w instalacjach OZE (na przykładzie gmin wiejskich województwa wielkopolskiego) [New models of biomass resources monitoring and technologies available to its conversion in RES installations (on the example of the rural communities of the Wielkopolska region)]. Falenty–Poznań. ITP. ISBN 978-83-65426-13-0 ss. 178.

LUO G., ANGELIDAKI I. 2013. Co-digestion of manure and whey in situ biogas upgrading by the addition of H₂: Process performance and microbial in sights. *Bioenergy and Biofuels*. No. 97 s. 1373–1381.

LUO G., JOHANSSON S., BOE K., XIE L., ZHOU Q., ANGELIDAKI I. 2012. Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. *Biotechnology and Bioengineering*. No. 4(109) s. 1088–1094.

MAGHANAKI M.M., GHOBADIAN B., NAJAFI G., GALOGAH R.J. 2013. Potential of biogas production in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. No. 28 s. 702–714.

MAKARUK A., MILTNER M., HARASEK M. 2010. Membrane biogas upgrading processes for production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology*. No. 74 s. 83–92.

MICALE C. 2015. Bio-methane generation from biogas upgrading by semi-permeable membranes: An experimental, numerical and economic analysis. *Energy Procedia*. No. 82 s. 971–977.

MOHAMMED Y.S., MUSTAFA M.W., BASHIR N., MOKHTAR A.S. 2013. Renewable energy resources for distributed power generation in Nigeria: A review of the potential. *Renewable and Sustainable Energy Review*. No. 22 s. 257–268.

MOLINO A., NANNA F., DING Y., BIKSO B., BRACCIO G. 2013. Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste. *Fuel*. No. 103 s. 1003–1009.

MUNOZ R., MEIER L., DIAZ I., JEISON D. 2015. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. No. 14 s. 727–759.

MYCZKO A., MYCZKO R., KOŁODZIEJCZYK T., GOLIMOWSKA R., LENARCZYK J., JANAS Z., KLIBER A., KARŁOWSKI J., DOLSKA M. 2011. Budowa i eksploatacja biogazowni rolniczych [Construction and operation of biogas plants]. Warszawa–Poznań. ITP. ISBN 978-83-62416-23-3 ss. 140.

NORDBERG A., EDSTROM M., UUSI-PENTTILA M., RASMUSON A. 2012. Selective desorption of carbon dioxide from sewage sludge for in-situ methane enrichment: Enrichment experiments in pilot scale. *Biomass and Bioenergy*. No. 37 s. 196–204.

OLUGASA T., ODESOLA I., OYEWOLA M. 2014. Energy production from biogas: A conceptual review for use in Nigeria. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. No. 32 s. 770–776.

PAPACZ W. 2011. Biogas as vehicle fuel. *Journal of KONES Powertrain and Transport*. No. 1(18) s. 403–410.

PISKOWSKA-WASIAK J. 2014. Uzdatnianie biogazu do parametrów gazu wysokometanowego [Biogas upgrading to methane parameters]. *Nafta-Gaz*. Nr 2 s. 94–105.

POLAK A., CHMIELEWSKI A. 2010. Membranowe oczyszczenie biogazu pochodzenia rolniczego [Membrane upgrading of the agricultural biogas]. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*. Nr 49 s. 101–102.

- RAMOS I., PENA M., FDZ-POLANCO M. 2014a. Where does the removal of H₂S from biogas occur in microaerobic reactors? *Bioresource Technology*. No. 166 s. 151–157.
- RAMOS I., PEREZ R., FDZ-POLANCO M. 2014b. The headspace of microaerobic reactors: Sulphide-oxidising population and the impact of cleaning on the efficiency of biogas desulphurization. *Bioresource Technology*. No. 158 s. 63–73.
- RYCKEBOSCH E., DROUILLON M., VERVAEREN H. 2011. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*. No. 35 s. 1633–1645.
- SCHOLZ M., MELIN T., WESSLING M. 2013. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. *Renewable and Sustainable Reviews*. No. 17 s. 199–212.
- SEO D., GOU Z., FUJITA H., FUJII T., SAKODA A. 2016. Simple fabrication of molecular sieving carbon for biogas upgrading via a temperature controlled carbonization of *Phyllostachys pubescens*. *Renewable Energy*. No. 86 s. 693–702.
- SKAWIŃSKA A., LASEK J., ADAMCZYK M. 2014. Badanie procesów usuwania CO₂ przy udziale mikroalg [The study of CO₂ removal process with the participation of the microalgae]. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*. Nr 4(53) s. 292–293.
- SUN Q., HAILONG L., YAN J., LIU L., YU Z., YU X. 2015. Selection of appropriate biogas upgrading technology – A review of biogas cleaning, upgrading and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. No. 51 s. 621–532.
- WANG Z., CHEN T., XU J. 2002. Gas transport properties of a series of cardo polyarylethers. *Journal of Applied Polymer Science*. No. 83 s. 791–801.
- WANG W., XIE L., LUO G., ZHOU Q., ANGELIDAKI I. 2013. Performance and microbial community analysis of the anaerobic reactor with coke oven gas biomethanation and in situ biogas upgrading. *Bioresources Technology*. No. 146 s. 234–239.
- YAN C., ZHENG Z. 2013. Performance of photoperiod and light intensity on biogas upgrade and biogas effluent nutrient reduction by the microalgae *Chlorella sp.* *Bioresource Technology*. No. 139 s. 292–299.
- YIN C., SUN W., YANG H., ZHANG D. 2015. Optimization of three-bed VPSA system for biogas upgrading. *Chemical Engineering Science*. No. 135 s. 100–108.
- ZHANG Y., SUNARSO J., LIU S., WANG R. 2013. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. No. 12 s. 84–107.
- ZHANG X., YAN J., LI H., CHEKANI S., LIU L. 2015. Investigation of thermal integration between biogas production and upgrading. *Energy Conversion and Management*. No. 102 s. 131–139.

Krystian Butlewski

BIOGAS UPGRADING METHODS INCLUDING POSSIBILITIES OF THERMAL INTEGRATION WITH BIOMASS FERMENTATION PROCESS

Summary

In this paper techniques for removing carbon dioxide from biogas were reviewed and solutions for the thermal integration of biogas upgrading with biomass fermentation process were proposed. Biogas upgrading methods for the carbon dioxide removal have been divided into the following six groups: physical absorption (FIZA), chemical absorp-

tion (CHEMA), pressure adsorption (CISA), membrane separation (MEMBA), cryogenic separation (KRISA), biological conversion (BIOLKA). It was concluded that the biological conversion (BIOLKA) is the least developed technology, in which there is a large potential for the cost reduction and increasing of energy efficiency of the biomethane production.

Key words: biogas, biogas upgrading, biomethan, thermal integration

Adres do korespondencji:

dr inż. Krystian Butlewski
Instytut Technologiczno-Przyrodniczy
Oddział w Poznaniu
ul. Biskupińska 67, 60-463 Poznań
tel. 61 820 33 31; e-mail: k.butlewski@itp.edu.pl

