

Ověření technologie separace methanu z bioplynu pomocí vodním kondenzátem smáčené kompozitní membrány

Petra Wojnarová, Jiří Rusín, Panagiotis Basinas, Pavel Izák, Roman Buryjan

VŠB-TUO - Institut environmentálních technologií

e-mail: petra.wojnarova@vsb.cz, jiri.rusin@vsb.cz,

panagiotis.basinas@vsb.cz, izak@icpf.cas.cz, buryjan@gascontrol.cz

Souhrn

Efektivní využívání odpadů vedle dalších obnovitelných zdrojů pro výrobu biopaliv má obrovské ekologické a ekonomické výhody. V poslední době přitahuje velkou pozornost upgrading surového bioplynu na biomethan. Příspěvek ověřuje vhodnost vybraného typu svitkového filtru pro upgrading bioplynu a uvádí vybrané výsledky laboratorních experimentů. Kompozitní membrána pro čištění vod reverzní osmózou má svrchní vrstvu hydrofilní – z polyamidu. Pokud pokryjeme tuto vrstvu vodním kondenzátem ze surového bioplynu, získáváme vysoce selektivní jednokrokový separátor, přes který lze oddělovat ve vodě rozpustné složky bioplynu CO_2 a H_2S od methanu. Takto lze vyrobit biomethan. Za specifických podmínek byl získán proud plynu obsahující až 96,6 obj. % CH_4 .

Klíčová slova: *bioplyn, čištění, upgrading, membránová separace, biomethan.*

Úvod

Celosvětová těžba a využívání fosilních zdrojů energie přispěly k vážnému narušení životního prostředí. Geopolitická situace žene lidstvo do energetické krize a zvyšuje nátlak na urychlené navýšení využívání obnovitelných zdrojů energie. V této situaci se výzkum o náhradních energetických zdrojích a udržitelných energetických systémech stal velmi naléhavou potřebou, kterou se nyní zabývá většina zemí. V reakci na tuto výzvu bylo mnoho úsilí věnováno výzkumu a vývoji nových energetických systémů a rovněž byly navrženy a zkoumány různé alternativní technologie. Mezi základní principy cirkulární ekonomiky patří využívání odpadů z primární výroby a jejich transformace pomocí moderních technologií na ekologický produkt s nízkým negativním dopadem na životní prostředí.

Současná situace na trhu s energiemi volá po radikálních změnách, soběstačnosti a energetické bezpečnosti. Bioenergetika včetně bioplynu a biomethanu se pozvolna dostává ke slovu, sílí zájem o její potenciál alespoň z části nahradit dovážený zemní plyn.

Komerční výroba biomethanu byla v Evropě zahájena před více než 10 lety. Pro rozvoj biomethanu v Evropě byl stěžejní rok 2018 po přijetí RED II (první revize evropské směrnice o obnovitelných zdrojích energie). Od té doby je výroba biomethanu v Evropě na vzestupu a tento trend bude s největší pravděpodobností a silicím akcentem na snížení, či úplné odstřížení dodávek zemního plynu z Ruska, i nadále pokračovat. Podle současných odhadů by toto rychlé rozšiřování biomethanu v Evropě mohlo do roku 2030 zabezpečit nejméně 34 miliard m^3 obnovitelného biomethanu, za předpokladu správně nastavené legislativní podpory [1]. Zmíněný odhad představuje přibližně 10 % celkové poptávky plynu v Evropské unii do roku 2030. Významným faktorem, který bezesporu podpoře biomethanu nahrává je i současná cena zemního plynu. Zatímco ceny zemního plynu se pohybují kolem 80 eur/MWh, biomethan je možno vyrábět již od přibližně 55 eur/MWh [1]. Biomethan také představuje biopalivo s poměrně významnou úsporou emisí ve srovnání s fosilními palivy. Úspora emisí, vyjadřovaná v $\text{CO}_{2\text{eq}}$ na m^3 biomethanu, se odvíjí v závislosti na použitých surovinách a technologii výroby. Trendem zůstává navyšování podílu odpadních surovin (bioodpadů) a postupná redukce cíleně pěstované biomasy. Biomethan vyráběný z odpadní biomasy vykazuje až 90 %ní úsporu emisí oproti fosilním pohonným hmotám [2].

Podle Evropské bioplynové asociace je současný počet výroben biomethanu (tj. bioplynových stanic, ČOV a skládek odpadů s instalovanou technologií) odhadován na 650. V České republice je výroba biomethanu, zejména právě díky dosavadně špatně nastavené legislativní podpoře, na samotném počátku. V roce 2022 máme pouze dvě fungující výroby, bioplynovou stanici EFG Rapotín a čistírnu odpadních vod v České Lípě. S přijetím nového zákona o podporovaných zdrojích energie bude možné

biomethan podporovat a certifikovat, čímž nastává výrazné zjednodušení v prosazení biomethanu. Silnou motivací pro posílení tuzemské výroby biomethanu je i současná, nejistá situace ohledně dodávek fosilních paliv z Ruska. Podle údajů [1] může biomethan nahradit přibližně 10 % současné spotřeby zemního plynu v České republice, a především může zcela pokrýt spotřebu plynu v dopravě.

V současné době existuje již několik technologií, které umožňují zvýšit v bioplynu podíl energeticky hodnotného methanu, tedy oddělit z něj nežádoucí příměsi. Membránová separace je považována za rychlou a relativně levnou metodu, která může pracovat s poměrně vysokou účinností a s nízkými ztrátami [3]. Výsledkem separace je plyn, jehož obsah methanu může dosáhnout i více než 98 %, výjimečně i bez nutnosti zapojovat různé filtrační moduly do složitějších schémat zapojení [4].

V příspěvku je představována námi navržená aparatura pro jednokrokový upgrading bioplynu, která rovněž využívá proces membránové separace. Inovací této technologie je využívání přirozené a přidané vlhkosti bioplynu během procesu čištění. Není tedy nutné zbavovat vstupní bioplyn nativní vlhkosti, ani zařadit před samotnou separací technologii odsiřování nebo odstraňování těkavých organických látek apod. Příspěvek uvádí výsledky separace po zapojení jednoho svitkového filtračního modulu.

Metodika a použitý materiál

Zdroj bioplynu a měřící technika

Pro laboratorní experimenty separace složek plynu byl využíván převážně surový vlhký bioplyn dovezený ze zemědělské bioplynové stanice Pustějov I (Zemspol Studénka a.s.). Bioplyn byl olejovým pístovým kompresorem (Güde 231/10/24) stlačen do galvanizovaného vzdušníku VHG100-11 o objemu 100 litrů na skladovací tlak 10 bar. Vzdušník byl plněn surovým bioplynem o složení odpovídajícím složení v nasazeném plynojemu 1. fermentoru bioplynové stanice.

Při experimentech separace byla pro odsávání plynu procházejícího skrze membránu svitkového filtru využívána vývěva WELCH ILMVAC Rotary Vane Pump P 6 Z - 101 Chemvac (97 l/min; 2×10^{-3} mbar). Jedná se o chemicky odolnou čtyřstupňovou vývěvu (2 membránové moduly + 2 pístové olejové moduly), testovány však byly i další typy laboratorních vývěv (např. KNF 6 l/min a 12 l/min).

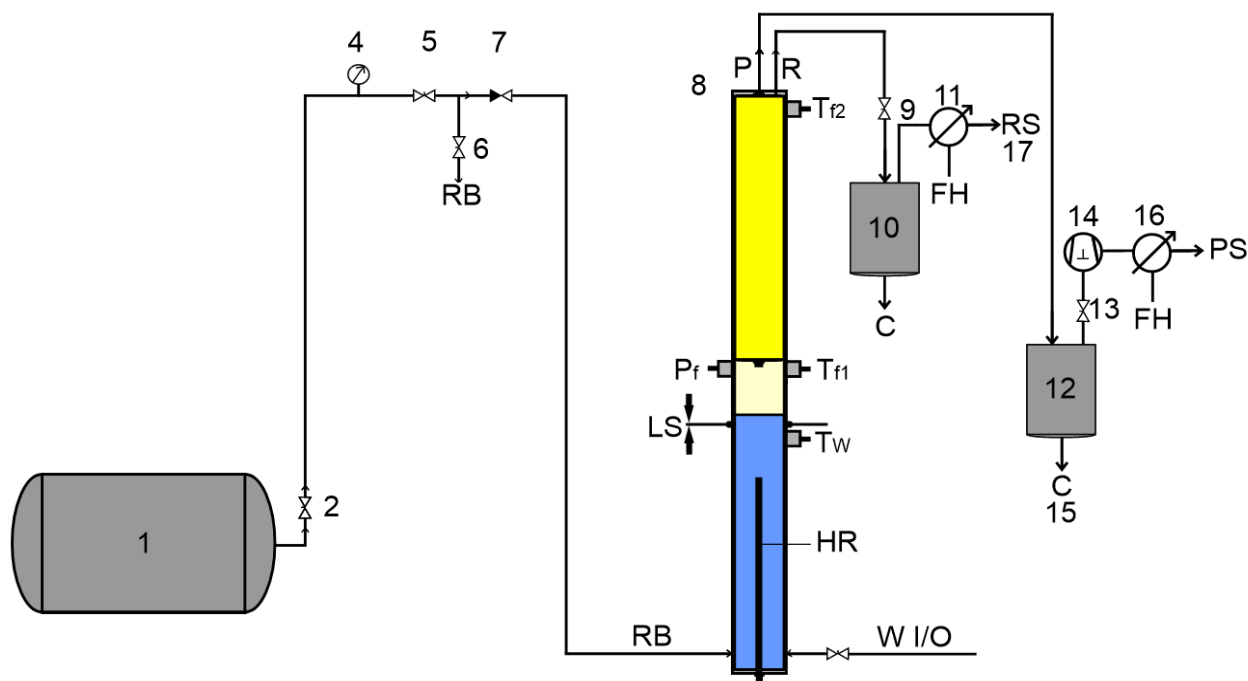
K odběru vzorků bioplynu, retentátu a permeátu pro analýzu složení byly používány odběrné vaky o objemu 0,5 litr vyrobené z fluorplastu. Vak byl před vzorkováním evakuován vývěvou KNF 6 l/min. Bezprostředně po naplnění vaku vzorkem bylo složení vzorku analyzováno přenosným analyzátozem bioplynu GEOTECH Biogas 5000 a kontrolováno procesním plynovým chromatografem BACS BRK MAG GC-TCD. Pro měření objemů (průtoků) plynu procházejícího filtračním svitkem bez průchodu membránou (retentátu) a plynu procházejícího přes membránu (permeátu) byly použity bubnové plynoměry typu Ritter TG 05/PVC/PVC (1 - 60 l/hod).

Popis experimentální aparatury pro upgrading bioplynu

Metoda separace je založená na kondenzaci vodní páry na hydrofilní plynopropustné podložce - membráně. K tomu je využíván spirálově vinutý membránový filtr DUPONT DOW FILMTEC™ XLE-2521 průmyslově využívaný pro odsolování brakických vod. Membrány se vlivem poklesu teploty pokryjí vodním kondenzátem. V kondenzátu se rozpouští CO_2 , H_2S , NH_3 a další rozpustné složky a společně tvoří proud permeát. Methan se rozpouští zanedbatelně. Permeát je odsáván vývěvou pomocí děrované trubice umístěné ve středu svitku. Plyn, který prošel filtračním svitkem v axiálním směru, ale neprošel radiálně skrze membránu, odchází přetlakem sníženým o tlakovou ztrátu filtru do rezervoáru biomethanu. Téměř výhradní složkou retentátu je CH_4 .

Vodní pára se vyskytuje v bioplynu přirozeně, avšak ve většině ostatních technologiích čištění musí být před provedením dalších kroků odstraněna, aby se předešlo technologickým komplikacím, nebo aby daná separační metoda vůbec pracovala [5]. Námi navržená technologie založená na procesu membránové separace využívá přítomnost vodní páry v bioplynu během samotné fáze čištění. Voda kondenzuje na tenké nabobtnalé vrstvě hydrofilní polyamidové membrány a působí jako separační bariéra, která odděluje rozpustné složky od hlavní složky zájmu, methanu. Separace je tedy způsobená především rozdílnou rozpustností zmíněných složek ve vodě [6, 7].

Laboratorní aparatura je stále ve stádiu vývoje. Vyrobená byla především z korozi-vzdorné oceli (AISI 304, AISI 316 L, AISI 316 Ti), s použitím trubek o vnějším průměru 6 mm, světlosti 3 mm a armatur typu Swagelok. Během vývoje byly testovány desítky konfigurací komory filtračního modulu i přístrojového vybavení. Schéma zapojení aparatury pro uvedené výsledky je znázorněno na obrázku 1. Nejlepších výsledků dosahovala aparatura při umístění zvlhčovací nádoby do trubice přímo pod filtr a ohřevu vody na 70 - 90 °C. Svitkový filtr byl vystaven provozní teplotě až 75 °C v jeho spodní části a 25-40 °C v horní části.



(1) Zásobník bioplynu (2) Tlakový ventil; (3) Zásobník kondenzátu; (4) Manometr; (5) Ventil pro rychlé zablokování vstupu; (6) Vzorkovací ventil; (7) Zpětný tlakový ventil; (8) Filtrační nádoba; (9) Ventil pro nastavení průtoku retentátu; (10) Nádoba pro kondenzát; (11) Plynoměr retentátu; (12) Nádoba pro kondenzát; (13) Ventil; (14) Vývěva; (15) Plynoměr permeátu; (16) Vzorkovací ventil permeátu; (17) Vzorkovací ventil retentátu (C) Kondenzát; (RB) Surový bioplyn; (P) Permeát; (R) Retentát; (FH) Digestoř; (PS) Vzorkování permeátu; (RS) Vzorkování retentátu; (LS) Senzor hladiny; (W_{I/O}) Voda vstup/výstup; (T_w) Teplota vody; (T_{f1}) Teplota dolního konce filtru; (T_{f2}) Teplota horního konce filtru; (P_f) Tlak na dolním konci filtru; (HR) Topná tyč

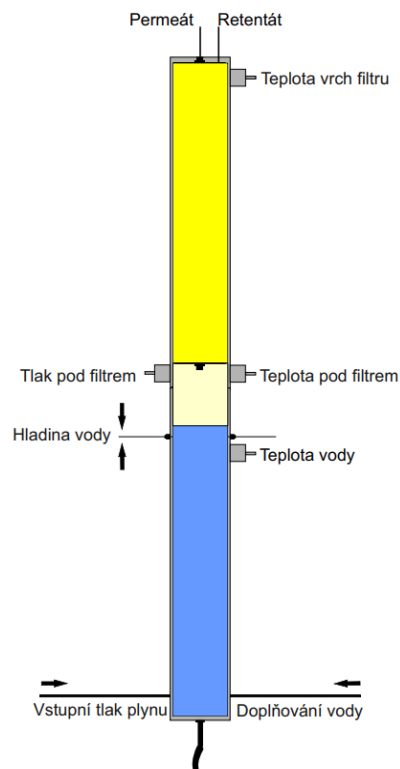
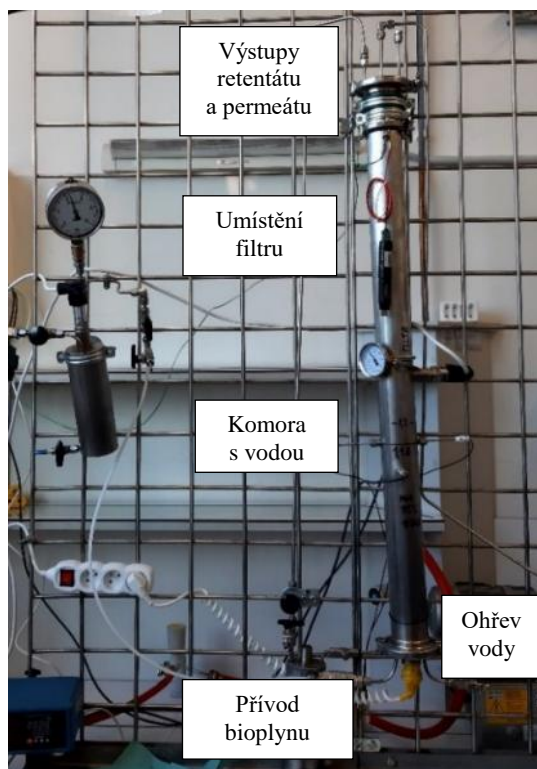
Obrázek 1 Schéma aparatury pro čištění bioplynu membránovou separací

Pro usnadnění práce na aparatuře byl vytvořen řídicí / zobrazovací / záznamový software založený na automatizačním systému LOXONE. Software slouží zejména pro ovládání regulátoru vstupního tlaku surového bioplynu a elektrické topné tyče umístěné ve zvlhčovací nádobě.

Svitkový filtrační modul

Pro upgrading byl použit svitkový filtr XLE-2521 tvořený třívrstvou kompozitní membránou. Svrchní (vnější) tenkou hydrofilní vrstvu tvoří polyamid. Jednotlivé vrstvy svitku jsou prokládány plastovou mřížkou, která zajišťuje prostor nezbytný pro přístup čištěné vody (v našem případě surového vlhkého bioplynu) k celému povrchu membrán. Středem filtru prochází perforovaná plastová trubice světlosti 12 mm, která umožňuje odvod permeátu. Dolní konec trubice byl plynotěsně uzavřen pro zajištění vakua. Schéma umístění filtru do nerezové trubice a fotografie aparatury je zobrazena na obrázku 2.

Nežádoucí složky bioplynu (zejména CO₂ a H₂S) jsou rozpuštěny ve vodní vrstvě, kterou je smáčen hydrofilní povrch membrány. Před membránou je koncentrován ve vodě téměř nerozpustný methan a z filtru odchází jako proud plynu „retentát“. Ve vodě rozpustné složky se rozpouští, a vlivem tlakového spádu, vytvořeného vývěvou odčerpávající plyn z prostoru za membránou („permeát“), následně difundují směrem k membráně a procházejí skrz ní.



Obrázek 2 (a) fotografie měřící aparatury s jedním filtračním modulem (b) schéma umístění svitkového filtru v nerezové trubici se zvlhčovací komorou pod filtrem

Výsledky a diskuze

Experimentální data byla získána z čištění bioplynu pomocí jednoho spirálově vinutého filtračního modulu. Cílem výzkumu bylo ověřit vhodnost zvoleného typu filtru pro navržený způsob upgradingu bioplynu. Naměřená data byla dále analyzována za účelem stanovení optimálních podmínek potřebných pro dosažení nejvyšší selektivity (tj. pro nejvyšší obsah methanu v získávaném retentátu) a pro nejvyšší výtěžnost methanu (tj. pro nejvyšší účinnost odstraňování oxidu uhličitého a zároveň co nejnižší ztráty methanu v „odpadním“ permeátu).

V tabulce 1 jsou uvedeny vybrané výsledky membránové separace za použití relativně nízkého vstupního tlaku bioplynu. Retentát zde představuje získaný produkt o vysokém obsahu methanu - biomethan. Měření probíhalo za současného probublávání bioplynu přes nádobu s 1,2 l vody ohřáté na 90 °C. Vývěva byla po celou dobu měření v činnosti.

Tabulka 1 Výsledky membránové separace se zapojením jednoho filtračního modulu

Vstupní tlak	Bioplyn							% zisk CH ₄	Retentát = biomethan						
	Průtok	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂	H ₂ S		Průtok	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂	H ₂ S
Bar	dm ³ ·min ⁻¹	% obj.				ppm		dm ³ ·min ⁻¹	% obj.				ppm		
Měření s probubláváním bioplynu přes 1,2 l vody (90 °C) přímo v trubce pod filtrem. Vývěva v činnosti.															
1,33	0,871	52,5	42,8	0,8	3,1	600	55	52,8	0,330	93,1	1,5	1,0	3,8	75	10
0,90	0,823	52,5	42,8	0,8	3,1	600	55	41,7	0,250	94,2	1,4	0,8	3,0	10	10
0,50	0,561	52,5	42,8	0,8	3,1	600	55	37,8	0,156	93,8	1,3	0,9	3,4	5	5
3,25	4,169	50,0	50,0	0,0	0,0	0	0	75,1	2,043	93,8	6,2	0,0	0,0	0	0
3,18	3,455	50,0	50,0	0,0	0,0	0	0	76,4	1,717	93,9	6,1	0,0	0,0	0	0
2,69	3,556	50,0	50,0	0,0	0,0	0	0	74,4	1,725	94,1	5,9	0,0	0,0	0	0
2,73	2,843	50,0	50,0	0,0	0,0	0	0	71,0	1,325	94,1	5,9	0,0	0,0	0	0
2,15	3,205	50,0	50,0	0,0	0,0	0	0	73,4	1,533	94,4	5,6	0,0	0,0	0	0
2,25	2,529	50,0	50,0	0,0	0,0	0	0	70,7	1,173	94,2	5,8	0,0	0,0	0	0
1,69	2,586	50,0	50,0	0,0	0,0	0	0	71,0	1,200	94,5	5,5	0,0	0,0	0	0
1,16	1,586	50,0	50,0	0,0	0,0	0	0	64,7	0,677	94,9	5,1	0,0	0,0	0	0
0,68	1,412	50,0	50,0	0,0	0,0	0	0	67,3	0,620	95,6	4,4	0,0	0,0	0	0
0,68	1,102	50,0	50,0	0,0	0,0	0	0	58,1	0,425	95,6	4,4	0,0	0,0	0	0
0,19	0,980	50,0	50,0	0,0	0,0	0	0	47,9	0,315	96,6	3,4	0,0	0,0	0	0

Při jednostupňové membránové filtraci za velmi nízkého přetlaku surového bioplynu (0,19-0,68 bar) byl naměřen nejvyšší obsah methanu v retentátu (95,6-96,6 obj. %) v době, kdy byl jehlový ventil (používaný ke snížení proudu retentátu) nastaven na průtok v rozsahu 0,3 - 0,6 l/min. Při přetlaku bioplynu 3,3 bar bylo obtížnější přesáhnout v retentátu požadovaný obsah CH₄ > 95 % obj., ale předpokládáme, že další vývoj metody toto umožní. Nejvyšší objemový výtěžek methanu v proudu retentátu (71-75 %) byl dosažen při vstupním přetlaku 2,73-3,25 bar.

Praktická využitelnost metody bude zvýšena, pokud se podaří nalézt výrobce potenciálně jednodušších svitkových filtrů a pokud se podaří ideálně shodnými typy filtrů dočistit "odpadní" proud permeátu například na úroveň potravinářského CO₂. Pokud se nepodaří permeát vyčistit, bude v praxi proud CO₂ směřovat zpět do zásobníku surového bioplynu (či do prostoru fermentoru), což může při vysokých výkonech a po delší době negativně ovlivnit chod bioplynové stanice i chod výroby biomethanu.

Závěr

Navržena a odzkoušena byla laboratorní aparatura pro upgrading bioplynu na biomethan pomocí vodou skrápěného svitkového filtru běžně dostupného pro odsolování brakických vod. Cílem experimentů bylo jediným krokem čištění plynu získat proud biomethanu s obsahem methanu vyšším než 95 obj. % při minimalizaci obsahu sulfanu. Cíle bylo dosaženo již při relativně nízkém vstupním tlaku a data naznačují, že i několikanásobně vyšší tlak by měl vést k získání biomethanu nahrazujícího zemní plyn. Výzkum pokračuje experimenty na jednu a více filtračních modulech.

Poděkování

Tato práce byla podpořena doktorandskou grantovou soutěží VŠB - Technická univerzita Ostrava, reg. Ne. CZ.02.2.69/0.0/0.0/19_073/0016945 v rámci Operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání, v rámci projektu DGS/TEAM/2020-004 „Study of photochemical, photocatalytic and membrane processes with application in environmental technologies.“ „Experimentální výsledky byly získány s využitím velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT, č. projektu LM2018098.“

Práce vznikla za podpory projektu OP VVV „SPOLUPRÁCE“, registrační číslo
CZ.02.1.01./0.0/0.0/17_049/0008419.

Literatura

- [1] SCHWARZ, Martin. Cesta z evropské plynové krize pomocí biomethanu. *Odpadové fórum*. 4. 2022. ISSN: 1212-7779.
- [2] SCHWARZ, Martin. Využití potenciálu biomethanu v plynárenství. [online]. [cit. 20. 7. 2022] Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-potencialu-biomethanu-v-plynarenstvi>.
- [3] BERNARDO, P., DRIOLI, E., GOLEMME, G.: Membrane gas separation: a review/state of the art, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 48, 4638–4663, 2009.
- [4] BAUER, Fredric, PERSSON Tobias, HULTEBERG Christian, TAMM Daniel. 2013. Biogas upgrading – technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels Bioproducts & Biorefining*. 7(5), 499-511, <https://doi.org/10.1002/bbb.1423>.
- [5] IZÁK, Pavel. Separace bioplynu pomocí membránových separačních procesů, přehled. *Paliva* 6 [online]. 2014(2), 51-54 [cit. 2016-05-20]. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=117>.
- [6] SPEIGHT, J. G. 2019. *Biogas: Production and Properties*, Nova Science Publishers, Incorporated, ProQuest Ebook Central, Available: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/vsbtuo-ebooks/detail.action?docID=5746478>.
- [7] ŠÍPEK, Milan. *Membránové dělení plynů a par*. Praha: Vysoká škola chemickotechnologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-864-1.