

Využití kompozitní vodou smáčené membrány pro čištění surového bioplynu

Petra Wojnarová, Jiří Rusín, Panagiotis Basinas

***Institut environmentálních technologií, CEET, VŠB – Technická Univerzita Ostrava,
17. Listopadu 2172/15, Ostrava – Poruba 708 00, Česká republika
e-mail: petra.wojnarova@vsb.cz***

Souhrn

V posledních desetiletí čelí lidstvo vážné energetické krizi a hledání alternativních energetických zdrojů a udržitelných energetických systémů se stává stále aktuálnějším tématem v celosvětovém měřítku. Jedním z obnovitelných energetických zdrojů je i biomasa, respektive bioodpad, ze kterých lze procesem anaerobní digesce vyrobit bioplyn. Získaný bioplyn lze dále upgradovat na biometan a ten následně distribuovat sítí zemního plynu jako CNG či LNG. Příspěvek představuje inovativní metodu separace metanu z bioplynu pomocí vodou smáčené kompozitní membrány.

***Klíčová slova:** bioplyn, čištění, upgrading, kompozitní membrána, biometan*

Úvod

Surový bioplyn se skládá z metanu (40–75 obj. %), oxidu uhličitého (15–60 obj. %), vodní páry (5–10 obj. %), sirovodíku (0,005–2 obj. %) a dalších minoritních látek včetně amoniaku, merkaptanů, organických uhlovodíků a organických sloučenin křemíku [1]. Biometan, pokud má obsah metanu vyčištěný minimálně na 95 obj. %, představuje obnovitelné palivo s vysokým potenciálem nahradit tradiční fosilní paliva. Bioplyn, respektive biometan s dostatečnou kvalitou má po úspěšném čištění (upgradingu) mnoho různých využití, včetně použití v plynovodech [2,3], mikroturbinách [4,5], palivových článcích s pevnými oxidy (SOFS) [6] a hybridních energetických systémech [7]. Specifikace pro plynovody stanovují požadovaný obsah CO_2 < než 3 obj. %, zatímco paliva pro vozidla požadují celkovou koncentraci CO_2 a N_2 v rozmezí 1,5–4,5 obj. % [1]. Upgrading bioplynu zabraňuje nadbytečnému ohřívání inertních složek a vodní páry a zároveň snižuje korozní procesy v plynovodech, které mohou být způsobeny vlhkým CO_2 a minoritními složkami bioplynu (H_2S a NH_3 aj.) [8,9].

Současné technologie pro upgrading bioplynu zahrnují vodní vypírku, chemickou vypírku, vypírku organickým rozpouštědlem, adsorpci střídáním tlakem (PSA), kryogenní separaci a membránovou separaci v různých komerčních měřítcích. Výběr vhodné technologie závisí na požadované kvalitě biometanu a efektivitě procesu [10]. Výzkumy dokazují, že membránová separace může dosáhnout kvality až 98 obj. % CH_4 [10,11].

V modulech jsou membrány buď spirálně vinuté (svitky), nebo jsou ve formě dutých vláken. Spirálově vinuté moduly jsou v porovnání s moduly z dutých vláken levnější, mají nižší tlakové ztráty a jsou odolnější vůči blokování malými částicemi v přírodním proudu [12]. Membránové moduly mohou být zapojeny paralelně, nebo do série s případnou recyklací permeátu za účelem zvýšení rychlosti výroby biometanu, snížení ztrát metanu či zvýšení kvality výstupního biometanu [13]. Sériová zapojení modulů se obvykle používají, pokud proud retentátu potřebuje další čištění, zatímco paralelní zapojení duplikuje výkon jednoho modulu. Řazení více membránových stupňů s recirkulujícím prouděním plynu dosahuje vysoké účinnosti odstraňování CO_2 (obvykle 97–99 %) se zanedbatelnými ztrátami CH_4 [14].

Pro běžné membránové technologie je třeba surový bioplyn před membránou „předčistit“ odstraněním vodní páry, sirovodíku, amoniaku a dalších znečišťujících látek. Filtry s aktivním uhlím slouží pro následnou adsorpci zbývajících stopových složek, jako je H_2S , silany/siloxany a těkavé organické sloučeniny (VOC).

Nedávné výzkumy dokazují, že spirálově vinuté tenkovrstvé kompozitní membrány (TFC), běžně používané pro odsolování brakických vod, mohou botnat, jsou-li v kontaktu s vodou vytvořenou kondenzací par přítomných v surovém bioplynu a stát se tak plynově selektivní [15-18]. Takové membrány nevyžadují technologický krok předúpravy bioplynu odstraněním vodní páry a dalších látek

(sirovodík, čpavek, VOC...). Odstraněním tohoto nákladného technologického kroku výrazně klesá výrobní cena biometanu a jeho uplatnitelnost na energetickém trhu se výrazně zvyšuje.

Metodika a použitý materiál

Zdroj bioplynu a měřicí 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 stlačěn olejovým pístovým kompresorem (Güde 231/10/24) do galvanizovaného vzdušníku VHG100-11 o objemu 100 litrů na skladovací tlak 10 bar.

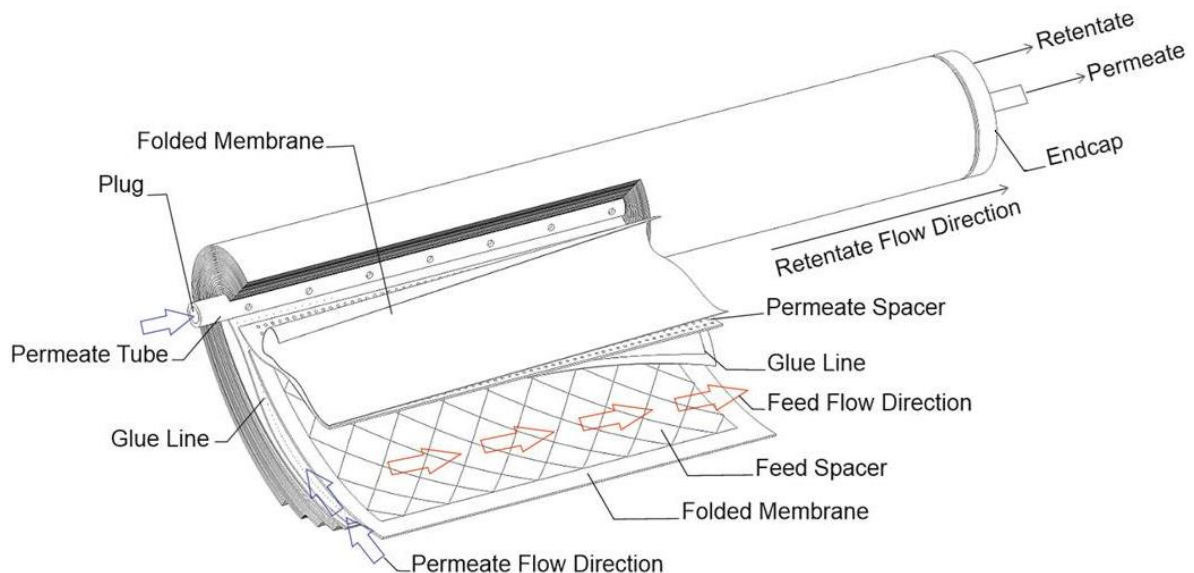
Při experimentech byla pro odsávání plynu procházejícího skrze membránu svítkového filtru využívána vývěva WELCH ILMVAC Rotary Vane Pump P 6 Z - 101 Chemvac (97 l/min; 2×10^{-3} mbar). Jedná se o chemicky odolnou čtyřstupňovou vývěvu (2 membránové moduly + 2 pístové olejové moduly).

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 svítkem 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

Laboratorní aparatura byla vyrobena z nerezových (AISI 304) trubek o vnitřním průměru 65 mm uzavřených svěrnými uzávěry. Zařízení se skládalo z hlavní komory pro membránový modul a nádrží na vodu a kondenzát. Spoje byly vyrobeny z nerezových (AISI 304) trubek s vnějším a vnitřním průměrem 3 mm, resp. 6 mm; vysokotlaké hadice z polyamidu-6 o vnitřním průměru 3 mm a ventily a fitinky typu Swagelok (AISI 316 L). Pro experimenty byla použita dvě aparatury, a to aparatura s jedním modulem a dva paralelně zapojené moduly.

Pro všechny experimenty byl použit spirálově vinutý membránový modul DUPONT DOW FILMTEC TM XLE-2521, průmyslově používaný k odsolování brakických vod. Modul je tvořený třívrstvou kompozitní membránou, jejíž svrchní (vnější) tenkou hydrofilní vrstvu tvoří polyamid. Modul se skládá ze dvou „kapes“ slepených rubovými stranami. Kapsy jsou vzájemně odděleny plastovou mřížkou a následně svinuty (celkové rozměry 440 × 50 mm) kolem plastové trubky o vnitřním průměru 12 mm. Plastová trubka obsahuje malé otvory o průměru 1 mm, které umožňují průchod bioplynu přes membránu. Proud procházející přes membránu je v textu označován jako permeát. Plyn, který prošel membránovým modulem v podélném (axiálním) směru, aniž by pronikl membránou, je označován jako retentát (Obr. 1).



Obr. 1 Schéma spirálově vinutého membránového modulu [16].

Vodní pára se vyskytuje v bioplynu přirozeně, avšak ve většině ostatních technologií upgradingu musí být před provedením dalších kroků odstraněna, aby se předešlo technologickým komplikacím, nebo aby daná separační metoda vůbec pracovala [6]. Námí 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, tj. metanu. Separace je tedy způsobená především rozdílnou rozpustností složek bioplynu ve vodě [7].

Výsledky membránové separace bioplynu

Experiment s použitím jednoho modulu pro separaci bioplynu probíhal po dobu 120 minut. Tlak vstupujícího bioplynu byl udržován při 3 barech. Vstupní průtok bioplynu se přestal zvyšovat po prvních 30 minutách a poté byl konstantní. Parciální tlak metanu byl již po 20 minutách separace vyšší než 95 obj. %, ačkoli byl systém stabilizován po 30 minutách. Systém dosáhl poměrně vysoké účinnosti separace, zisk metanu se pohyboval v rozmezí 46,9-49,1 %. Nejvyšší dosažený parciální tlak metanu byl 97,0 obj. % (viz. Tabulka 1).

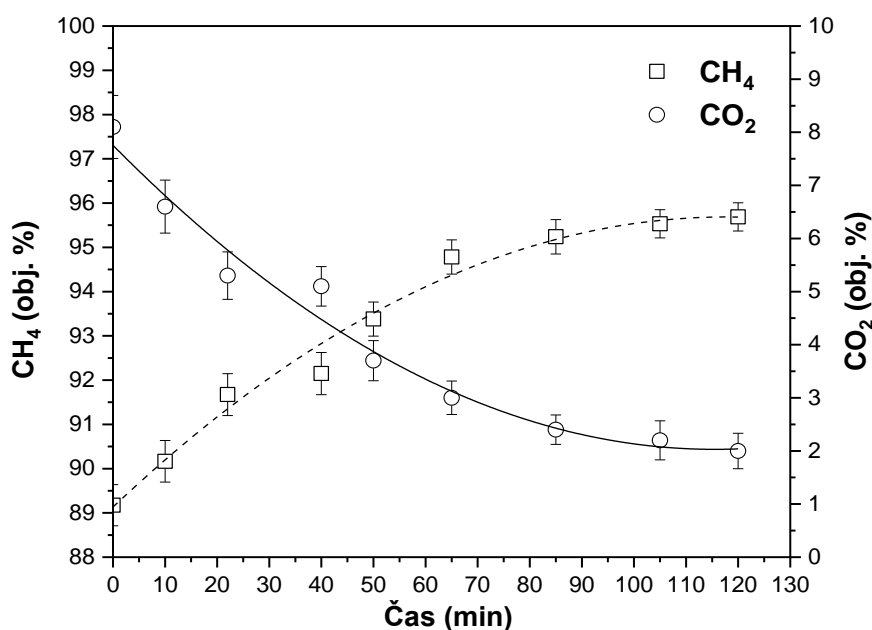
V provedených experimentech měl surový bioplyn koncentraci H_2S pouze 55 ppmv, což je mnohem nižší koncentrace, než je běžné pro konvenční agro-bioplyn [16,19,20]. Ve výstupním proudu retentátu se koncentrace H_2S snížila ze své počáteční hodnoty na 15 ppmv, a po 120 minutách experimentu dosáhla koncentrace pouze 5 ppmv. Pokud neuvažujeme amoniak, má nejvyšší rozpustnost ze složek přítomných v bioplynu právě sirovodík. Je známo, že při $25\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 1 bar je rozpustnost metanu ($1,32\text{ mmol kg}^{-1}\text{ bar}^{-1}$) významně nižší, než je rozpustnost sirovodíku ($102\text{ mmol kg}^{-1}\text{ bar}^{-1}$) a oxidu uhličitého ($34\text{ mmol kg}^{-1}\text{ bar}^{-1}$), což vysvětluje nízké koncentrace sirovodíku v proudu retentátu [16,21]. Použití kompozitní vodou smáčené membrány vedlo kromě primárního cíle (tj. separace CH_4 od CO_2) rovněž také k úplnému odstranění sirovodíku ze surového bioplynu.

Koncentrace H_2 v retentátu na začátku separace byla více než desetinásobná v porovnání s koncentrací H_2S . Počáteční poměry odstraňování sirovodíku a plynného vodíku, vypočítané s ohledem na tlakový rozdíl vstupního a retentátového proudu, jsou téměř totožné: $1-(3/1)15/55 = 18,2\text{ \% pro H}_2\text{S}$ a $1-(3/1)163/602 = 18,8\text{ \% pro H}_2$. Na konci experimentu dosáhly jejich koncentrace v retentátu stejné koncentrace 5 ppmv.

Tabulka 1 Výsledky separace bioplynu při tlaku 3 bar s použitím jednoho modulu.

Čas min	Bioplyn				Retentát				Zisk CH ₄ %		
	Průtok L min ⁻¹	Složení				Průtok L min ⁻¹	Složení				
		CH ₄ obj. %	CO ₂	H ₂ S ppmv	H ₂		CH ₄ obj. %	CO ₂		H ₂ S ppmv	H ₂
0	0,861 (<0,01)				0,226 (<0,01)	93,8 (±0,6)	1,3 (± 0,2)	15 (±2,3)	163 (±15,2)	46,9	
20	0,923 (<0,01)				0,250 (<0,01)	95,2 (±0,1)	1,2 (± 0,1)	14 (±1,4)	125 (±9,4)	49,1	
30	1,011 (<0,01)				0,269 (<0,01)	95,9 (±0,1)	1,2 (± 0,2)	12 (±1,7)	101 (±8,9)	48,6	
45	1,035 (<0,01)				0,271 (<0,01)	96,1 (±0,2)	1,1 (± 0,2)	10 (±0,9)	90 (±7,6)	47,9	
60	1,043 (<0,01)	52,5	42,8	55 602	0,270 (<0,01)	96,1 (±0,2)	0,9 (± 0,1)	8 (±1,0)	75 (±9,7)	47,5	
75	1,051 (<0,01)				0,276 (<0,01)	96,3 (±0,1)	1,0 (± 0,1)	7 (±1,1)	37 (±7,1)	48,2	
90	1,056 (<0,01)				0,274 (<0,01)	96,7 (±0,1)	1,1 (± 0,1)	7 (±0,9)	10 (±1,5)	47,8	
105	1,068 (<0,01)				0,278 (<0,01)	96,9 (±0,3)	0,9 (± 0,1)	6 (±1,9)	6 (±1,2)	48,0	
120	1,072 (<0,01)				0,275 (<0,01)	97,0 (±0,1)	0,9 (± 0,2)	5 (±0,8)	5 (±1,1)	47,4	

Získané experimentální výsledky byly potvrzeny testy provedenými se surovým bioplynem v uspořádání **dvou paralelních modulů**, kde nejvyšší dosažený parciální tlak metanu byl 95,7 obj. % (viz. Obr. 2), přičemž poměr výtěžnosti se pohyboval v rozmezí 49-52 %, tudíž vyšší než v případě použití jednoho modulu.



Obr. 2 Parciální tlaky CH₄ and CO₂ v retentátu pro separaci bioplynu při vstupním tlaku 3 bar a použití dvou paralelně zapojených filtračních modulů.

Závěr

Pro separaci CH₄ a CO₂ ze surového agro-bioplynu byl použit levný, komerčně dostupný membránový modul primárně určený pro odsolování brakických vod. Při tlaku vstupního bioplynu 3 bary a využití jednoho filtračního modulu se parciální tlak CH₄ z přiváděného proudu zvýšil z 52,5 obj. %

přiváděného proudu na 97 obj. % proudu v retentátu. Dva paralelně uspořádané moduly zvýšily zisk metanu o 5-6 % oproti experimentu s jedním modulem, což je zdůvodněno dvojnásobnou dobou zdržení bioplynu v paralelních modulech vzniklou „rozpúlením“ vstupního proudu bioplynu. Vodou nabobtnalá membrána se ukázala jako vysoce účinná při výrobě kvalitního biometanu a odsíření vstupního bioplynu (v jednom technologickém kroku). Proud retentátu měl koncentraci metanu 96–97 obj. % a zároveň velmi nízkou koncentraci H₂S (5-10 ppmv). Pro další zlepšení produkce biometanu pomocí nízkonákladových vodou nabobtnalých kompozitních membrán je zapotřebí rozsáhlejší experimentální výzkum se zaměřením na získání podrobností o vlivu provozních podmínek na bobtnání funkčních vrstev, které řídí separační výkon, podpořený teoretickou analýzou.

Poděkování

Experimentální výsledky byly získány s využitím velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT, č. projektu LM2018098 a velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT, č. projektu LM2023056. Tato práce byla dále 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.“

Literatura

- [1] J. Cheng, Biomass to Renewable Energy Processes, (2nd ed.) (2017) CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315152868>.
- [2] B. Khoshnevisan, P. Tsapekos, N. Alfaro, I. Díaz, M. Fdz-Polanco, S. Rafiee, I. Angelidaki, A review on prospects and challenges of biological H₂S removal from biogas with focus on biotrickling filtration and microaerobic desulfurization, *Biofuel Res. J.* 16 (2017) 741-750. <https://doi.org/10.18331/BRJ2017.4.4.6>.
- [3] P. Rotunno, A. Lanzini, P. Leone, Energy and economic analysis of a water scrubbing based biogas upgrading process for biomethane injection into the gas grid or use as transportation fuel, *Renew. Energy* 102 (2017) 417-432. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2016.10.062>.
- [4] J.L.H. Backman, J. Kaikko, Microturbine systems for small combined heat and power (CHP) applications, *Small micro comb. heat power syst.*, Elsevier (2011) 147-178. <https://doi.org/10.1533/9780857092755.2.147>.
- [5] Z. Xu, Y. Lu, B. Wang, L. Zhao, C. Chen, Y. Xiao, Experimental evaluation of 100 kW grade micro humid air turbine cycles converted from a microturbine, *Energy* 175 (2019) 687-693. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2019.03.036>.
- [6] S.A. Saadabadi, A.T. Thattai, L. Fan, R.E.F. Lindeboom, H. Spanjers, P.V. Aravind, Solid Oxide Fuel Cells fuelled with biogas: Potential and constraints, *Renew. Energy* 134 (2019) 194-214. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.11.028>.
- [7] S.H. Chan, H.K. Ho, Y. Tian, Modelling of simple hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine power plant, *J. Power Sources* 109(1) (2002) 111-120. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00051-4).
- [8] P. Stanovský, M. Benkocká, Z. Kolská, M. Šimčík, P. Slepíčka, V. Švorčík, K. Friess, M.C. Ruzicka, P. Izak, 2022. Permeability enhancement of chemically modified and grafted polyamide layer of thin-film composite membranes for biogas upgrading. *J. Membr. Sci.* 641, 119890. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2021.119890>.
- [9] G.S.M.D.P. Sethunga, J. Lee, R. Wang, T.H. Bae, 2019. Influence of membrane characteristics and operating parameters on transport properties of dissolved methane in a hollow fiber membrane contactor for biogas recovery from anaerobic effluents. *J. Membr. Sci.*, 589, 117263. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2019.117263>.
- [10] M.U. Khan, J.T.E. Lee, M.A. Bashir, P.D. Dissanayake, Y.S. Ok, Y.W. Tong, M.A. Shariati, S. Wu, B.K. Ahring, 2021. Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 149, 111343. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111343>.

- [11] E. Esposito, L. Dellamuzia, U. Moretti, A. Fuoco, L. Giorno, J.C. Jansen, Simultaneous production of biomethane and food grade CO₂ from biogas: An industrial case study, *Energy Environ. Sci.* 12(1) (2019) 281-289. <https://doi.org/10.1039/C8EE02897D>.
- [12] D. Dortmund, K. J. Doshi, Recent Developments in CO₂ Removal Membrane Technology, UOP LLC, Des Plaines, Illinois, USA (1999). <http://membrane-guide.com/download/CO2-removal-membranes.pdf>
- [13] S. Haider, A. Lindbråthen, M.B. Hägg, Techno-economical evaluation of membrane based biogas upgrading system: A comparison between polymeric membrane and carbon membrane technology, *Green Energy Environ.* 1(3) (2016) 222-234. <https://doi.org/10.1016/J.GEE.2016.10.003>.
- [14] F. Ardolino, F. Parrillo, U. Arena, Biowaste-to-biomethane or biowaste-to-energy? An LCA study on anaerobic digestion of organic waste, *J. Clean. Prod.* 174 (2018) 462-476. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.10.320>.
- [15] P. Wojnarová, P. Basinas, J. Rusín, R. Buryjan. Biogas upgrading using a water-swollen composite polyamide membrane. *Waste Forum.* 4(4) 2022. ISSN 18040195.
- [16] P. Wojnarová, J. Rusín, P. Basinas, M. Koštejn, J. Němec, P. Stanovský, A.S. Kim, P. Izák. Unveiling the potential of composite water-swollen spiral wound membrane for design of low-cost raw biogas purification, *Sep. Pur. Technol.* 326 (2023) <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124783>.
- [17] C. Soto, L. Palacio, R. Muñoz, P. Prádanos, A. Hernandez, Recent Advances in Membrane-Based Biogas and Biohydrogen Upgrading, *Process.* 10(10) (2022) 1918. <https://doi.org/10.3390/pr10101918>.
- [18] A. Žitková, M. Kárászová, P. Stanovský, J. Vejražka, P. Izák, Application of Water-Swollen Thin-Film Composite Membrane in Flue Gas Purification, *Chem. Eng. Technol.* 42(6) (2019) 1304-1309. <https://doi.org/10.1002/CEAT.201800678>.
- [19] M.S. Shin, K.H. Jung, J.H. Kwag, Y.W. Jeon, Biogas separation using a membrane gas separator: Focus on CO₂ upgrading without CH₄ loss, *Process Saf. Environ. Prot.* 129 (2019) 348-358. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2019.07.020>.
- [20] N. Abatzoglou, S. Boivin, A review of biogas purification processes, *Biofuel. Bioprod. Biorefin.* 3(1) (2009) 42-71. <https://doi.org/10.1002/BBB.117>.
- [21] A. Calbry-Muzyka, H. Madi, F. Rüsçh-Pfund, M. Gandiglio, S. Biollaz, Biogas composition from agricultural sources and organic fraction of municipal solid waste, *Renew. Energy* 181 (2022) 1000-1007. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.09.100>.