

Andrzej G. CHMIELEWSKI<sup>1,2</sup>, Agata URBANIAK<sup>1</sup>, Michał K. ZALEWSKI<sup>1</sup>, Otton K. ROUBINEK<sup>1</sup>,  
Marian HARASIMOWICZ<sup>1</sup>, Roman KRZYWDA<sup>2</sup>, Mariusz ZALEWSKI<sup>2</sup>

e-mail: a.chmielewski@ichtj.waw.pl

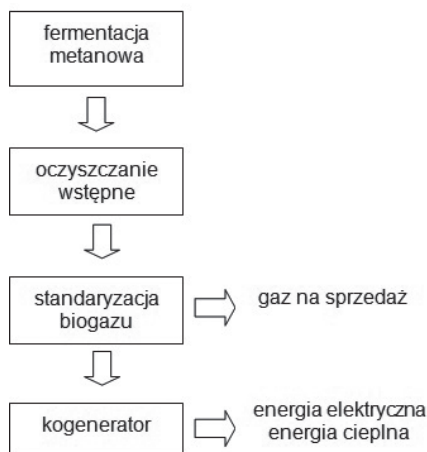
<sup>1</sup> Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

<sup>2</sup> Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Wzbogacanie biogazu w metan w kaskadzie modułów membranowych

### Wstęp

Zwiększenie zainteresowania produkcją biogazu powoduje wzrost zapotrzebowania na rozwój metod i instalacji do wzbogacania biogazu w metan. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ) przystąpił do opracowania i budowy mobilnej instalacji membranowej. Celem badań jest zastosowanie techniki membranowej przy otrzymywaniu biopaliw poprzez wzbogacanie biogazu pochodzącego z różnych technologii wytwarzania. Wzbogacenie biogazu w metan do 89÷92% jest konieczne dla wprowadzenia go do sieci miejskiej jako dodatku do gazu ziemnego oraz przygotowania go jako biopaliwa do zasilania środków transportu. Schemat ideowy standaryzacji biogazu przedstawiano na rys. 1.



Rys. 1. Schemat ideowy standaryzacji biogazu

Biogaz powstaje w wyniku rozkładu związków organicznych w wyniku fermentacji anaerobowej. Jest to proces rozkładu substancji organicznych, w którym biorą udział mikroorganizmy anaerobowe (mikroorganizmy rozwijające się w warunkach beztlenowych) z wydzielaniem metanu. W wyniku fermentacji beztlenowej otrzymuje się biogaz z odpadów organicznych takich jak: ścieki, stałe odpady komunalne, osady ściekowe, odpady zwierzęce, gnojowica i odpady z przemysłu rolniczego (biomasa). Ze względu na możliwość otrzymywania biogazu z odpadów organicznych wydaje się, że metoda ta może znaleźć zastosowanie do wytwarzania metanu i może stanowić źródło paliwa do pozyskiwania energii. W wyniku procesu fermentacji otrzymuje się biogaz zawierający metan, dwutlenek węgla, siarkowodór, wodór, tlen i azot. Skład biogazu otrzymywanego w różnych procesach przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Skład biogazu otrzymywanego w różnych procesach

Lp.	Składniki	Stężenie
1	CH <sub>4</sub>	50 – 75% obj.
2	CO <sub>2</sub>	25 – 50% obj.
3	H <sub>2</sub> O	1 – 10% obj.
4	N <sub>2</sub>	0 – 5% obj.
5	O <sub>2</sub>	0 – 2% obj.
6	NH <sub>3</sub>	0 – 1% obj.
7	H <sub>2</sub> S	50 – 6000 ppm <sub>v</sub>

### Mobilna Instalacja Membranowa (MIM)

W wyniku przeprowadzonych badań literaturowych i wieloletniego doświadczenia w technikach separacyjnych dokonano wyboru membranowej techniki separacyjnej do wzbogacania biogazu w metan z zastosowaniem modułu membranowego firmy UBE. Podstawowym elementem MIM jest *separator membranowy*. Rozdziela on mieszaninę gazów na półprzepuszczalnej membranie, którą tworzą kapilary porowate z naniesioną na ich zewnętrzną powierzchnię litą warstwę, wykonaną z kompozytu polimerowego. Przepuszczalność tego kompozytu jest różna dla poszczególnych składników biogazu; a w szczególności dla dwutlenku węgla jest ona ok. 17–20 razy większa niż dla metanu.

Moduły zastosowane w MIM należą do grupy *Low Pressure* – biogaz podawany jest do modułu pod ciśnieniem 0,5–0,6 MPa. Przepływający przez wnętrza kapilar biogaz traci więcej dwutlenku węgla niż metanu, dlatego też strumień odbierany z końca kapilar (*retentat*) jest wzbogacony w metan. Stopień wzbogacenia zależy od kilku czynników, m.in. od składu biogazu, długości kapilar, ciśnienia, proporcji między strumieniami permeatu i retentatu.

Zdolność modułu do przetwarzania określonej ilości biogazu zależy od łącznej powierzchni czynnej wiązki kapilar [1].

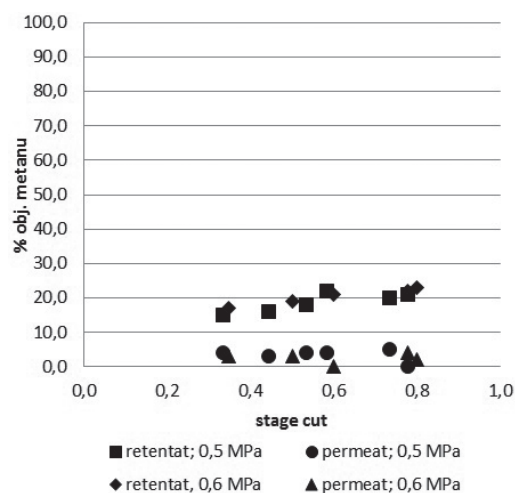
W badaniach nad rozdziałem na module mieszanin gazów metanu i dwutlenku węgla, które są głównymi składnikami biogazu zastosowano moduł z membraną z poliimidu.

Do eksperymentów użyto następujących mieszanin firmy *Multex*:

- 8,6 ± 0,1% CH<sub>4</sub> + 91,3 ± 1% CO<sub>2</sub>,
- 53 ± 1% CH<sub>4</sub> + 46,3 ± 1% CO<sub>2</sub>,
- 88,6 ± 1% CH<sub>4</sub> + 9,2 ± 0,2% CO<sub>2</sub>.

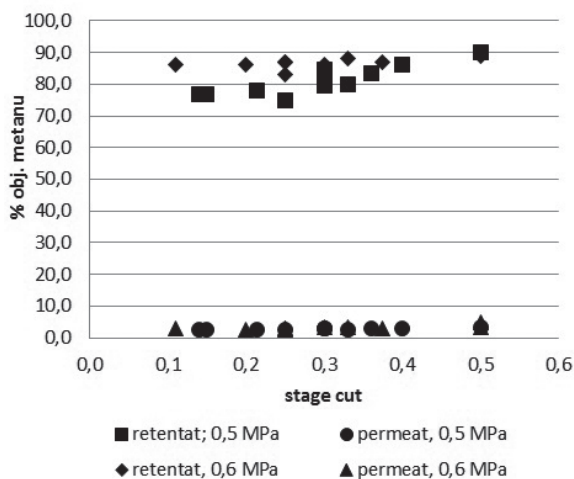
Badania przeprowadzono w zakresie ciśnień od 0,2÷0,7 MPa.

przy objętościowym natężeniu przepływu nadawy od 30 do 120 Ndm<sup>3</sup>/h. Do opisu podziału strumienia nadawy na strumień permeatu i retentatu zastosowano współczynnik podziału zdefiniowany jako stosunku strumienia permeatu do strumienia nadawy (*stage cut*). Na rys. 2 zamieszczono wyniki rozdziału mieszaniny gazów o składzie 8,6 ± 0,1% CH<sub>4</sub> + 91,3 ± 1% CO<sub>2</sub>, a na rys. 3 odpowiednio o składzie 53 ± 1% CH<sub>4</sub> + 46,3 ± 1% CO<sub>2</sub>.



Rys. 2. Rozdział mieszaniny gazów o składzie 8,6 ± 0,1% CH<sub>4</sub> + 91,3 ± 1% CO<sub>2</sub>

Dla rozdzielu mieszaniny gazów 53% CH<sub>4</sub> + 46,3% CO<sub>2</sub>, która pod względem składu chemicznego w przybliżeniu może być traktowana jako skład biogazu, przy nastawie zaworu dławiącego ustalającego otrzymanie stosunku permeatu do retentatu 1:1 zaobserwowano największe stężenie metanu w retentacie, które wynosiło ok. 90% obj., co przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Rozdział mieszaniny gazów o składzie 53 ± 1% CH<sub>4</sub> + 46,3 ± 1% CO<sub>2</sub>

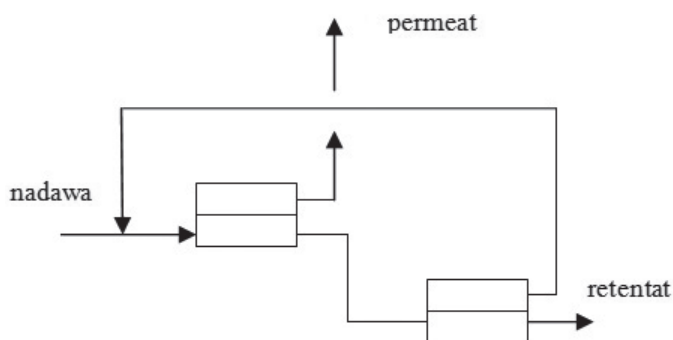
Zastosowanie modułów membranowych w MIM umożliwia rozdzielanie biogazu (mieszaniny gazów) na dwa strumienie:

- retentat (biogaz wzbogacony) o stężeniu objętościowym do 90% metanu, resztę stanowi dwutlenek węgla,
- permeat (biogaz niskometanowy – ubogi), w którym stężenie objętościowe dwutlenku węgla wynosi ok. 90%, a resztę stanowi metan.

### Badania kaskady modułów do wzbogacenia biogazu w metan

W wyniku przeprowadzonych badań na pojedynczym module membranowym, na którym uzyskano zadawalający rozdział wykonano symulację z wykorzystaniem metod numerycznych pracy kaskady modułów oraz zbudowano kaskadę modułów z jednostek separacyjnych opartych na module UBE. W literaturze przedmiotu prace nad projektowaniem kaskad do separacji gazów zostały opisane przez R. Pathare i R. Agrawal [2].

W badaniach teoretycznych, z wykorzystaniem metod numerycznych przebadano trzy wersje kaskad. W symulacjach przebadano możliwość zawracania permeatu (bogatego w CO<sub>2</sub> i ubogiego w CH<sub>4</sub>) do nadawy. Na rys. 4 przedstawiono schemat jednej z wersji kaskad.

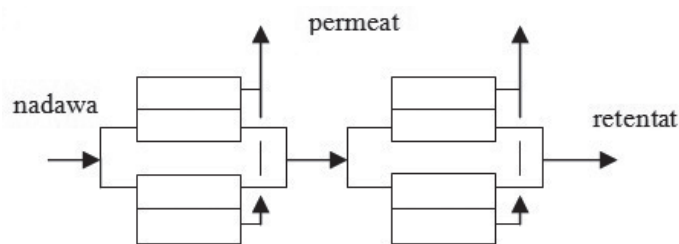


Rys. 4. Schemat instalacji modułów UBE rozmieszczonych w kaskadzie

W wyniku przeprowadzonych symulacji dla ciśnienia 0,6 MPa i temperatury 253 K otrzymano stężenie metanu w retentacie powyżej 90% obj.

Na podstawie symulacji różnych konfiguracji modułów przeprowadzono eksperymenty na zbudowanej kaskadzie, która składa się

z czterech modułów UBE. Schemat instalacji kaskady, który został wykorzystany w badaniach laboratoryjnych przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Schemat instalacji modułów UBE rozmieszczonych w kaskadzie

W badaniach wykorzystano mieszaninę gazów metanu i dwutlenku węgla o następującym składzie: 53 ± 1% CH<sub>4</sub> + 46,3 ± 1% CO<sub>2</sub>. Zdolność rozdzielu poliimidowej membrany (modułu UBE) została badana przy użyciu jednego modułu i kaskady składającej się z dwóch połączonych ze sobą równolegle modułów, które szeregowo zestawiono w dwu stopniowej kaskadzie. Eksperymenty przeprowadzono przy ciśnieniu nadawy 0,6 MPa, przy temperaturze 293 K, a natężenie objętościowe przepływu nadawy wynosiło od 30 do 130 N dm<sup>3</sup>/h. Wyniki przeprowadzonych badań z kaskadą i z pojedynczym modulem zamieszczono w tab. 2.

Tab. 2. Wyniki rozdzielu mieszaniny gazów metanu i dwutlenku węgla na kaskadzie i pojedynczym module

Lp.	Objętościowe natężenie przepływu nadawy [N dm <sup>3</sup> /h]	Kaskada – retentat [% obj.]		Pojedynczy moduł – retentat [% obj.]	
		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
1.	35	93	7	85	15
2.	75	90	10	78	22
3.	130	88	12	77	23

Otrzymane wyniki wskazują iż zastosowanie kaskady modułów prowadzi do zwiększenia stężenia metanu w retentacie. Stężenie metanu w retentacie wyniosło odpowiednio 93% obj. dla objętościowego natężenia przepływu 35 dm<sup>3</sup>/h. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do przygotowania projektu mobilnej instalacji membranowej do wzbogacania w miejscu jego wytwarzania.

### Wnioski

Zastosowanie membranowych technik do wzbogacania biogazu w metan wydaje się być uzasadnione jednakże mogą być one użyte po wstępnym oczyszczeniu biogazu.

MIM umożliwi przeprowadzanie badań na różnych stanowiskach wytwarzania biogazu takich jak: wysypiska odpadów komunalnych, oczyszczalnie ścieków, fermentory (biogazownie).

Otrzymane wyniki z symulacji oraz dane z badań laboratoryjnych i eksperymentów terenowych pozwolą sformułować założenia do wykonania projektu i budowy stacji wzbogacania metanu w biogazie w instalacjach przemysłowych (biogazownie). Fakt, że moduły zastosowane w badaniach będą się różnić od modułów znajdujących zastosowanie w większych instalacjach ilością kapilar będzie czynnikiem istotnym dla projektantów, jak i przyszłych użytkowników.

### LITERATURA

- [1] E. Favre, R. Bounaceur, D. Roizard: J. Membrane Sci. **328**, 11 (2009).  
 [2] R. Pathare, R. Agrawal: J. Membrane Sci. **364**, 26 (2010).

*Praca jest realizowana w ramach przedsięwzięcia INITECH pt. „Mobilna instalacja membranowa do wzbogacania biogazu w metan”, umowa nr ZBB/52/64456/IT2/10.*