

TESTOVÁNÍ MEMBRÁNOVÝCH MODULŮ PRO SEPARACI CO₂ Z BIOPLYNU

Veronika Vrbová, Karel Ciahotný, Kristýna Hádková

VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: veronika.vrbova@vscht.cz

Bioplyn vzniká anaerobní metanovou fermentací organického materiálu, přičemž hlavním výsledným produktem je binární plynná směs obsahující metan a oxid uhličitý a dále nerozložitelný kapalný organický zbytek obsahující tuhé částice. Vyrobený bioplyn se obvykle spaluje v kogeneračních jednotkách, které se využívají pro kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie. V letních měsících, kdy je nízká spotřeba tepla, se přebytečné teplo maří odváděním do vzduchu. Proto je vhodné získaný bioplyn upravit na tzv. biomethan, s obsahem metanu vyšším než 95 % obj. Takto upravený bioplyn by bylo možné dále využít jako plnohodnotnou náhradu zemního plynu. Existuje několik technologií na odstraňování oxidu uhličitého z bioplynu. Jedním ze způsobů je použití membránové separace. Během této práce byly testovány dva druhy membránových modulů pro separaci oxidu uhličitého v reálných podmínkách s použitím bioplynu vyráběného anaerobní fermentací čistírenských kalů. Byl sledován především vliv průtoku plynu moduly a vliv tlaku na účinnost separace oxidu uhličitého z bioplynu. Testování membránových modulů probíhalo na Ústřední čistíreně odpadních vod v Praze Bubenči.

Klíčová slova: membránová separace, bioplyn, CO₂

Došlo 3. 9. 2014, přijato 25. 9. 2014

1. Úvod

Nejdůležitějším stupněm úpravy bioplynu na biomethan je zařízení na odstranění oxidu uhličitého, který je zastoupen v bioplynu v rozmezí koncentrací 25 - 55 % obj. Mezi další látky, které je nutné z bioplynu odstranit, jsou např. vodní pára, sulfan, amoniak, organokřemičité sloučeniny a kyslík, které jsou v bioplynu obsaženy v malých množstvích. Metody, které se pro čištění bioplynu na biomethan využívají, se liší použitou technologií a pracovními podmínkami v závislosti na složení vstupujícího bioplynu. Mezi tyto metody patří membránová separace, dále je často využívána adsorpce na pevných adsorbentech, fyzikální či chemická absorpce nebo kryogenní separace. Jednotlivé technologie se liší v principu separace, komplexnosti (některé odstraňují pouze určité nežádoucí složky z bioplynu) a v kapacitních možnostech.

2. Teoretická část

2.1. Membránová separace

Základní parametry porézní membrány jsou velikost, tvar a četnost pórů. Rychlost průtoku plynu přes stěnu membrány je závislá na velikosti a tvarech pórů, mezerovitosti vrstvy a na interakcích mezi stěnami pórů a částicemi tekutiny [1].

Nově se při čištění bioplynu používají polymerní membrány ze silikonového kaučuku nebo acetátu celulózy. Další možností jsou membrány z polyimidu nebo polyetheramidu. Membránová separace je založena na selektivní propustnosti, má vysokou efektivitu, ale obvykle není schopna odolávat agresivním složkám obsaženým v bioplynu. Vysoké ztráty methanu

při tomto procesu lze zabránit cirkulací plynu přes membránu nebo použitím více separačních stupňů zapojených v sérii. Velmi slibnou metodou se jeví zakotvené kapalné fáze s iontovými kapalinami do pórů membrány. Výhodou těchto membrán je využití vysokých toků hmoty membránou a jejich velmi vysoká selektivita. Bylo prokázáno, že iontové kapaliny jsou selektivní především pro směs methanu a oxidu uhličitého. Tyto iontové kapaliny jsou však zatím příliš drahé pro průmyslové využití a jejich hygroskopické vlastnosti způsobují, že membrány ve vlhkém prostředí rychle ztrácejí požadované vlastnosti. Avšak jejich velmi nízká chemická reaktivita nezamezuje zanašeni membrán nežádoucími látkami, které jsou v bioplynu obsaženy i jen ve stopových množstvích. Kapalné iontové membrány se pro zpracování CO₂ z bioplynu v průmyslové praxi zatím nevyužívají [2].

2.2. Typy membrán

Typy membrán lze rozdělit na symetrické (homogenní), asymetrické (nehomogenní) a kompozitní.

Symetrické membrány jsou tvořeny jedním materiálem, tloušťka se může pohybovat od několika desetin milimetru až po jednotky milimetru.

Asymetrické membrány se skládají z tenké aktivní vrstvy o tloušťce několika desetin až desítek mikrometru. Aktivní vrstva je umístěna na silnější porézní podpůrné vrstvě, která je ze stejného materiálu o tloušťce desetin až jednotek milimetru. Při použití asymetrické membrány dochází k separaci na aktivní vrstvě, porézní vrstva slouží pouze k vylepšení mechanických vlastností membrány.

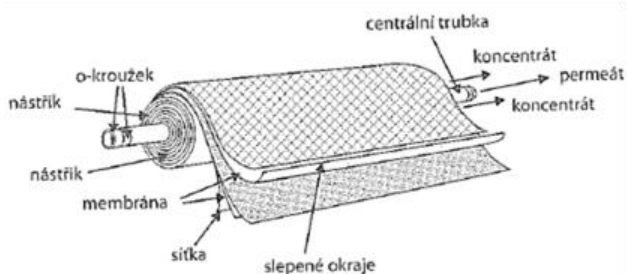
Kompozitní membrány jsou vyrobeny z více druhů materiálů. V případě této membrány probíhá separace plynů na aktivní vrstvě. Mezi podpůrnou a aktivní vrstvou mohou být ještě různé mezivrstvy [1].

V technologické praxi se pro separaci plynů používají nejčastěji membrány asymetrické nebo kompozitní. Požadovaná selektivita a propustnost membrány je dosažena aktivní vrstvou membrány a dostatečnou plochou. Plocha je dána buď počtem dutých vláken, nebo počtem plochých listů v případě spirálně vinutých modulů. Separační proces probíhá na základě rozdílných tlaků na obou stranách membrány, který může dosahovat až 10 MPa, z tohoto důvodu je nutné, aby membrána měla i dobrou mechanickou odolnost.

2.3. Typy membránových modulů

Membrány jsou pro provozní použití vloženy do pouzdra, které společně s membránou tvoří membránový modul. Moduly lze rozdělit na plošné a tubulární.

Plošné moduly jsou deskové a spirálně vinuté (viz obr. 1). Spirálně vinutý modul má ve svém středu sběrnou trubici, na kterou jsou navinuty membrány s rozdělovací sítí. Každá dvojice membrán je přiložena permeátovou stranou k sobě a přilepena. Nástržik plynu je ve směru středové osy trubky, permeát prochází membránou kolmo ke středové trubce, kterou je dále odváděn ven [1].

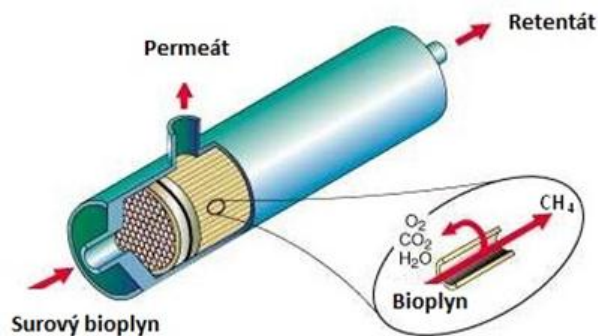


Obr. 1: Spirálně vinutý modul [1].

Tubulární moduly, které jsou znázorněny na obr. 2, zahrnují moduly s různými rozměry trubiček, tedy moduly trubkové (průměr 4 - 20 mm), kapilární (průměr 1,5 - 4 mm) a s dutými vlákny (průměr menší než 1,5 mm).

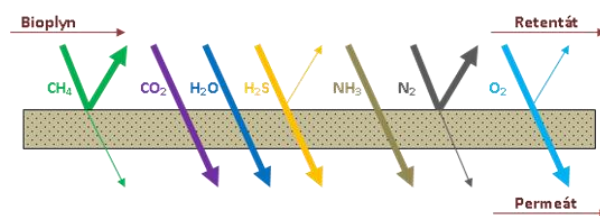
2.4. Separace oxidu uhličitého z bioplynu

Při výběru materiálu membrány pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu je nutno uvažovat nejen přítomnost oxidu uhličitého a methanu, ale také sulfanu. Materiál membrány musí být chemicky odolný vůči těmto látkám. Vybraný materiál musí splňovat určité požadavky, např. odolnost pro vyšší tlak a teplotu, která může v některých případech přesahovat 50 °C. a vodní páry, které mohou při separaci působit problémy.



Obr. 2: Membránový modul s dutými vlákny [4].

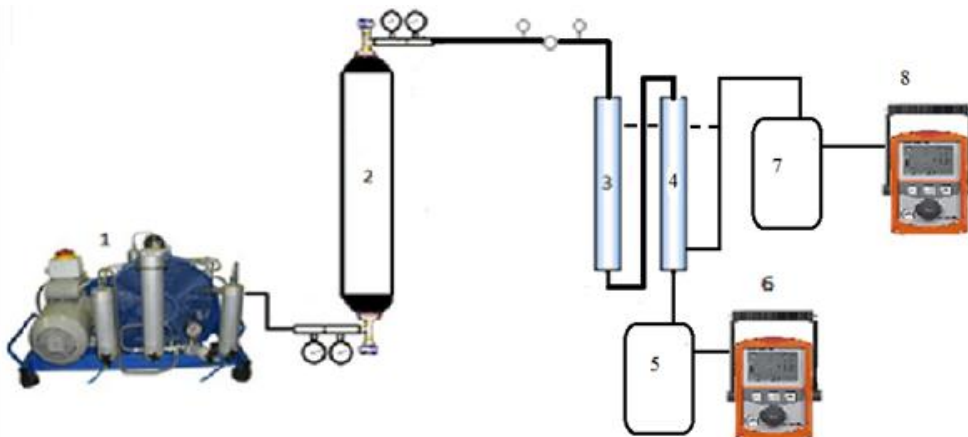
Pro separaci oxidu uhličitého z bioplynu lze použít membrány polymerní i anorganické. V průmyslové praxi se nejčastěji využívají membrány polymerní. Dále jsou využívány polyimidy a acetát celulózy. Tyto látky jsou však citlivé na vodní páru obsaženou v bioplynu, proto nemůžou být využity pro úpravu bioplynu [3].



Obr. 3: Membránová separace bioplynu [5].

3. Experimentální část

Pro testování na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze byly vybrány dva moduly z odlišných materiálů. Jeden od firmy Air Products, jehož vlákna membrány jsou vyrobeny z polysulfonu s registrovanou značkou PRISM[®], a druhý modul od japonské firmy UBE, která na výrobu vláken používá polyamid. Do testovacího zařízení (obr. 1) byl plyn odebírán z bioplynového potrubí za ohřívacím plynem, kde byl pomocí třístupňového kompresoru (1) stlačován na požadovaný tlak. Poté byl stlačený bioplyn přiváděn do zásobní tlakové lahve (2), odkud byl přes redukční ventil, kde byl nastaven požadovaný separační tlak, veden do modulů, které byly sériově zapojeny (3, 4). Retentát (biometan) byl odváděn přes jehlový ventil do membránového plynoměru (5), kde byl měřen objem prošlého plynu. Výstupní koncentrace methanu, oxidu uhličitého, kyslíku a sulfanu v retentátu byly sledovány pomocí analyzátoru plynů (Sewerin) (6). Z modulů (3, 4) byly oba proudy permeátu spojeny do jednoho, který vstupoval do membránového plynoměru (7), kde byl měřen objem prošlého permeátu; koncentrace methanu, oxidu uhličitého, kyslíku a sulfanu byly měřeny druhým analyzátozem (8). Dále byly měřeny také aktuální vlhkosti permeátu i retentátu.

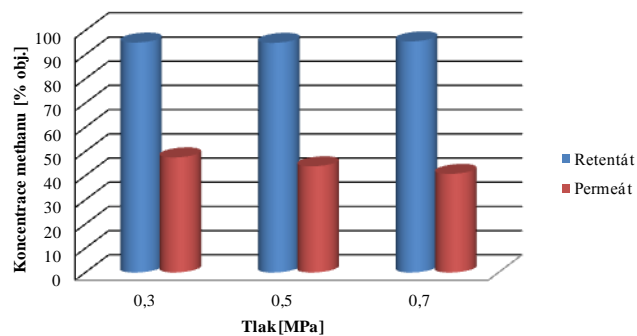
Obr. 4: Návrh aparatury pro separaci CO₂ z bioplynu pomocí membrán.

Legenda: 1 – třístupňový kompresor, 2 – zásobní tlaková lahev, 3, 4 – membránové moduly, 5 – membránový plynoměr pro měření objemu retentátu, 7 – membránový plynoměr pro měření objemu permeátu, 6, 8 – analyzátoři

4. Výsledky měření

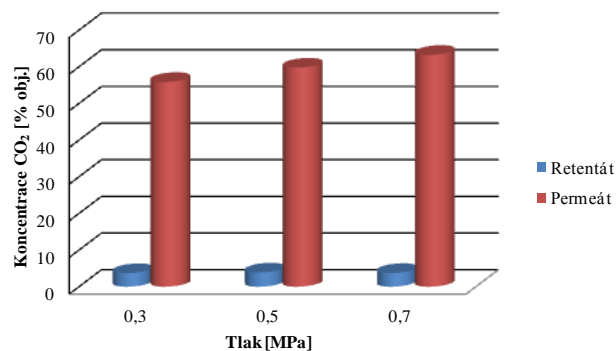
Jako první byl testován membránový modul s dutými vlákny od firmy Air Products. Pro experimenty byl použit reálný bioplyn o přibližném složení 65 % obj. CH₄ a 35 % obj. CO₂. Nejdříve byl testován vliv tlaku na složení retentátu a permeátu. Měření byla prováděna při třech různých tlacích 0,3, 0,5 a 0,7 MPa.

Jak je zřejmé z obr. 5, koncentrace methanu v retentátu se při všech tlacích pohybovala okolo 95 % obj. CH₄. Naopak v retentátu byla koncentrace metanu za tlaku 0,3 MPa 45 % obj. CH₄ a při vyšších tlacích se pohybovala okolo 40 % obj. CH₄.

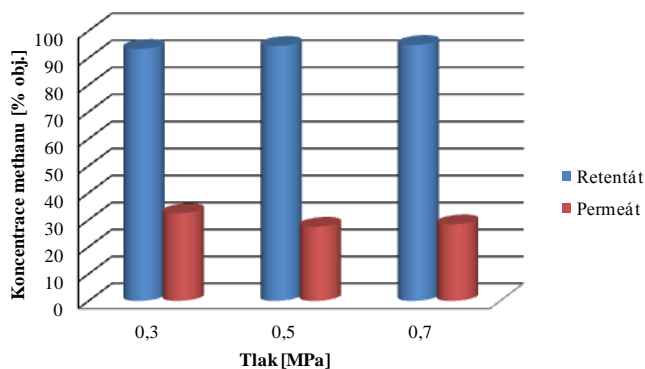


Obr. 5: Vliv tlaku na koncentraci methanu v retentátu a permeátu s použitím membrán od firmy Air Products.

Z obr. 6 je zřejmé, že retentát neobsahuje téměř žádný oxid uhličitý, jeho koncentrace se pohybuje do 5 % obj. CO₂. Naopak na permeátové straně odchází zhruba 75 % obj. CO₂. Z porovnání obrázků 5 a 7 je dále zřejmé, že membránové moduly od firmy UBE separovaly lépe než od firmy Air Products, výsledný permeát obsahoval pouze 30 % obj. CH₄.

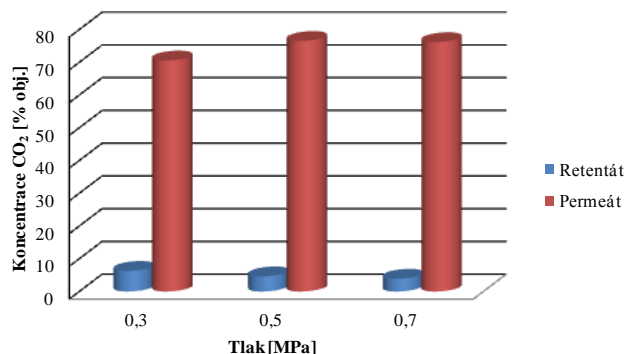


Obr. 6: Vliv tlaku na koncentraci oxidu uhličitého v retentátu a permeátu s použitím membrán od firmy Air Products.



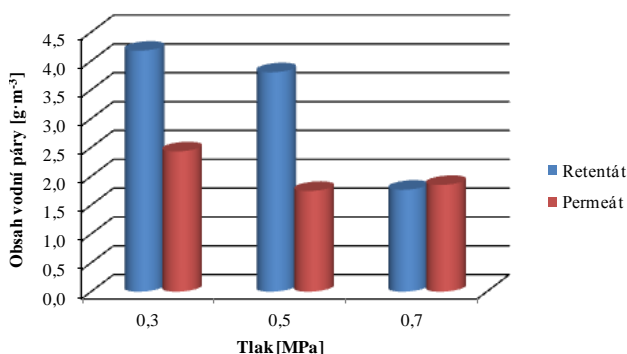
Obr. 7: Vliv tlaku na koncentraci methanu v retentátu a permeátu s použitím membrán od firmy UBE.

Pokud jsou porovnány složení permeátů a retentátů jednotlivých modulů, je u membránových modulů od firmy UBE naměřena vyšší koncentrace oxidu uhličitého v permeátu než u předchozího měřeného modulu. Koncentrace oxidu uhličitého v retentátu dosahuje pouhých zhruba 5 % obj. CO₂.

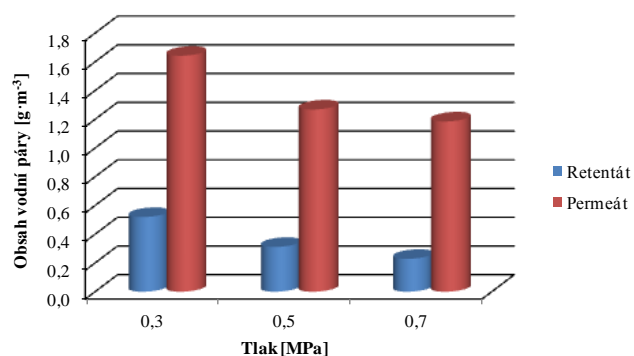


Obr. 8: Vliv tlaku na koncentraci oxidu uhličitého v retentátu a permeátu s použitím membrán od firmy UBE.

Na následujících obrázcích (obr. 9 a obr. 10) je znázorněn vliv tlaku na obsah vodní páry v retentátu i permeátu. Vstupní obsah vodní páry, který byl naměřen před začátkem testování, se pohyboval okolo 8 g·m⁻³. Z grafů, které jsou znázorněny níže, je zřejmé, že naměřený obsah vodní páry je pod 4 g·m⁻³.



Obr. 9: Vliv tlaku na obsah vodní páry v retentátu a permeátu s použitím membrán od firmy Air Products.



Obr. 10: Vliv tlaku na obsah vodní páry v retentátu a permeátu s použitím membrán od firmy UBE.

Tento jev může být způsoben také tím, že vodní pára obsažená v bioplynu zkondenzovala v zásobní tlakové lahvi, kde je plyn stlačován až na 10 MPa nebo se vlhkost mohla částečně vyseparovat na odlučovačích v kompresoru. Proto bioplyn, který dále vstupoval do membránových modulů, měl koncentraci vodní páry

nižší, než byla naměřena před kompresorem, tedy před vstupem do aparatury.

U modulů firmy Air Products byl nejnižší obsah vody pod 2 g·m⁻³ naměřen při tlaku 0,7 MPa u retentátu i u permeátu. U dalších testovaných modulů UBE byl obsah vody na retentátové straně při všech tlacích pod 0,5 g·m⁻³, na permeátové straně byl pod 1,6 g·m⁻³. Z toho je zřejmé, že v tomto případě docházelo k alespoň částečné separaci vodní páry, která byla v bioplynu obsažena.

5. Závěr

Výsledky testování dvou různých typů membrán s použitím reálného bioplynu ukázaly možnost reálného nasazení obou typů membrán k získávání biomethanu; v obou případech dosahovaly koncentrace methanu v retentátu nad 95 % obj.

Vodní pára obsažená v bioplynu pravděpodobně kondenzovala v zásobní tlakové lahvi nebo se částečně vyseparovala v odlučovačích kompresoru po jeho stlačení na vysoký tlak (bioplyn byl stlačován až na 10 MPa); proto výsledky měření obsahu vody v permeátu i v retentátu mohou být zkrácené.

Tato separační technologie má sice vyšší počáteční investiční náklady, ale výhody nízkých nároků na obsluhu, energetickou náročnost a nízkou plochu potřebnou k umístění zařízení.

Poděkování

Řešení této problematiky bylo realizováno za finanční podpory vyčleněné z prostředků TAČR v rámci řešení projektu TA03020421 „Technologická jednotka pro omezenou lokální výrobu biomethanu nahrazujícího fosilní paliva především v dopravě a zemědělství“.

Autoři příspěvku děkují TAČR za poskytnuté finanční prostředky a dále také vedení ÚCOV Praha za umožnění měření s reálným bioplynem.

Literatura

1. Palatý Z.: Membránové procesy – první vydání, VŠCHT Praha, 2012
2. Poloncarzova M., Vejrazka J., Vesely V., Izak P., Effective Purification of Biogas by a Condensing - Liquid Membrane, *Angewandte Chemie*, Volume 123, Issue 3, pages 695 – 697, January 17, 2011
3. Scholz, M.; Melin, T.; Wessling, M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013, 17, 199 - 212
4. Internetové stránky: www.biogasnow.com, staženo březen 2013
5. Hádková K.: Membránové moduly a jejich využití pro úpravu bioplynu, *Konference Energie z biomasy XIV*, 11. – 12. 9. 2013, Lednice

Summary

*Veronika Vrbova, Karel Ciahotny, Kristyna Hadkova
Institute of Chemical – Technology Prague*

Separation of CO₂ from biogas by membrane modules

Biogas is produced by anaerobic methane fermentation of organic material. The main product is gaseous mixture of methane and carbon dioxide and liquid organic residue containing solid compounds. The biogas is usually burned in cogeneration units for combined heat and power. During the summer is low heat consumption. For this reason, technologies for the biogas upgrading to the biomethane are being developed. The biogas is modified to biomethane, containing methane in the concentration higher than 95 %; it is possible to use it as a fuel for vehicles, or it may be injected to the local gas distribution network.

There are several technologies for removing of carbon dioxide from biogas. One way is to use membrane separation. Two types of membrane modules for the separation of carbon dioxide were tested in real conditions. We observed affect gas flow modules and pressure influence on the separation efficiency of carbon dioxide from biogas. The separation of CO₂ was tested from real biogas produced on the Central waste water treatment plant in Prague Bubeneč.