

ZASTOSOWANIE TECHNIKI MEMBRANOWEJ DO WZBOGACANIA BIOGAZU

BARBARA BIAŁECKA

Główny Instytut Górnictwa, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice

Keywords: gas separation, membrane, landfill gas.

APPLICATION OF MEMBRANE TECHNIQUE FOR ENRICHMENT OF LANDFILL GAS

The results of experimental investigations on landfill gas separation on hollow fibres membranes made of poly (4 methylpentene-1) are presented. The effect of operating parameters on the performance and effectiveness of separation process has been described. Permeation process has been carried out in counter-current flow for medium methane landfill gases. Obtained results have been analyzed in aspect to optimization process conditions.

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań doświadczalnych nad separacją biogazu na membranach z poli(4-metylopentenu-1). Opisano wpływ parametrów procesu na przebieg i efektywność procesu separacji. Proces prowadzono w układzie przeciwprądowym, stosując gazy wysypiskowe średniometanowe. Otrzymane wyniki przeanalizowano pod kątem optymalizacji warunków procesu separacji.

WSTĘP

W Polsce gromadzone jest rocznie około 13 mln Mg stałych odpadów komunalnych, z czego 95% wskutek braku systemowych rozwiązań racjonalnej utylizacji odpadów jest składowane na wysypiskach. Materia organiczna zawarta w odpadach komunalnych ulega procesowi fermentacji metanowej z wydzieleniem do otoczenia biogazu, którego głównym składnikiem jest metan.

Przeprowadzone w ostatnich latach próby bilansowe i szacunki Ministerstwa Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa określają wielkość uwalnianego do otoczenia z wysypisk odpadów komunalnych biogazu o średniej zawartości metanu 50% na około 80 tys. m³/h, co odpowiada ok. 400 MW mocy cieplnej lub 120 MW mocy elektrycznej [15]. Gaz ten w przeważającej części aktualnie nie jest utylizowany, a może być wykorzystywany do ogrzewania kotłów w urządzeniach ciepłowniczych, jako paliwo w generatorach prądu elektrycznego, może także być przesyłany do ogólnej sieci gazowej

[6, 9, 12, 14]. Brak gospodarczego wykorzystania biogazu świadczy o marnotrawstwie energii pierwotnej, jak też o niedostatecznej trosce o środowisko naturalne, bowiem zarówno metan, jak i dwutlenek węgla są gazami odpowiedzialnymi za wytwarzanie efektu cieplarnianego.

Energetyczne wykorzystanie biogazu wymaga stałej kontroli składu gazu dla zapewnienia prawidłowej pracy urządzeń energetycznych, a poprawę ekonomiki procesu spalania uzyskuje się spalając gaz wysokometanowy. Zatem ze względów technologicznych interesujące jest opracowanie procesu wzbogacania biogazu celem przystosowania go do wymagań atrakcyjnego ekonomicznie i ekologicznie nośnika energii. W pracy omówiono zagadnienie wzbogacania biogazu na membranach z poli(4-metylopentenu-1).

CEL I ZAKRES OPRACOWANIA

Celem pracy było przeprowadzenie badań eksperymentalnych dla określenia możliwości praktycznych zastosowania membran z poli(4-metylopentenu-1) w procesie przygotowania biogazu do dalszej utylizacji. Uzyskane dane pozwolą z jednej strony na optymalizację technologii i ekonomiki procesu separacji membranowej biogazu, zaś z drugiej strony umożliwią poprawę warunków ochrony środowiska naturalnego. Badania wzbogacania biogazu wykonano przy użyciu membran i modułów membranowych opracowanych i wyprodukowanych w Polsce.

BADANIA WŁASNE BIOGAZU

Biogaz ze składowisk odpadów komunalnych, charakteryzuje się znaczną zmiennością składu chemicznego i natężenia wpływu z poszczególnych ujęć w czasie. Intensywne zgazowanie odpadów rozpoczyna się po 1-2 latach od momentu ich zdeponowania. Ilość wydzielonego gazu jest największa w okresie pierwszych dwóch, trzech lat i wynosi ok. 8 m^3 z 1 m^3 odpadów w ciągu roku, a następnie spada do około 2 m^3 po dwudziestu latach [2, 3].

Skład biogazu zależy od aktualnie przebiegającej fazy rozkładu materii organicznej, rodzaju zdeponowanych odpadów oraz warunków składowania (stopnia izolacji od otoczenia, podaży wody itp.) [4, 13]. Biogaz powstający w trakcie metanogenezy zawiera głównie metan i dwutlenek węgla, które stanowią łącznie około 90% jego objętości. Prócz tego w skład biogazu wchodzi tlenek węgla, amoniak, siarkowodor oraz w małych stężeniach dziesiątki różnorodnych związków organicznych, nierzadko toksycznych (węglowodory chlorowcopochodne) i odoroczynnych (merkaptany, siarczki, aminy, aldehydy, ketony, kwasy tłuszczowe i alkohole). Wartość opałowa gazu w zależności od składu chemicznego zmienia się od 12 do 33 MJ/m^3 .

Zawartość głównych składników w biogazie pozyskanym z trzech śląskich składowisk podano w tabeli 1.

Tabela 1. Skład biogazu
Composition of landfill gas

Składowisko Landfill	CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	C ₂ H ₆	H ₂ S	H ₂ O
	[%obj.] [%vol.]						
Tychy:							
- ujęcie 1	42,73	53,20	1,20	2,12	0,51	<0,03	0,23
- ujęcie 2	36,92	42,17	2,21	1,94	0,57	<0,03	0,34
- ujęcie 3	40,21	46,99	11,56	0,28	0,67	<0,03	0,27
- ujęcie 4	40,35	55,72	0,57	2,42	0,64	<0,03	0,29
- ujęcie 5	45,24	51,35	1,35	0,45	0,65	<0,03	0,39
Brzeszcze:							
- ujęcie 1	53,56	40,34	3,59	1,80	0,57	<0,03	0,13
- ujęcie 2	40,12	34,97	1,45	23,67	0,59	<0,03	0,19
- ujęcie 3	47,32	37,31	14,12	0,34	0,63	<0,03	0,26
Pszczyna:							
- ujęcie 1	37,16	58,89	1,99	0,93	0,67	<0,03	0,34
- ujęcie 2	40,26	51,94	0,45	6,09	0,86	<0,03	0,38

Analiza danych literaturowych [1–4] oraz oznaczone składy biogazu pozwoliły na ustalenie średniego składu gazu i spreparowanie do badań procesu wzbogacania gazu metanowego o składzie chemicznym zbliżonym do składu gazów faktycznie pozyskiwanych ze składowisk odpadów komunalnych.

INSTALACJA BADAWCZA

Badania przeprowadzono w Głównym Instytucie Górnictwa na prototypowej instalacji doświadczalnej mogącej pracować w warunkach pod- i nadciśnienia [7]. Schemat instalacji przedstawiono na rysunku 1.

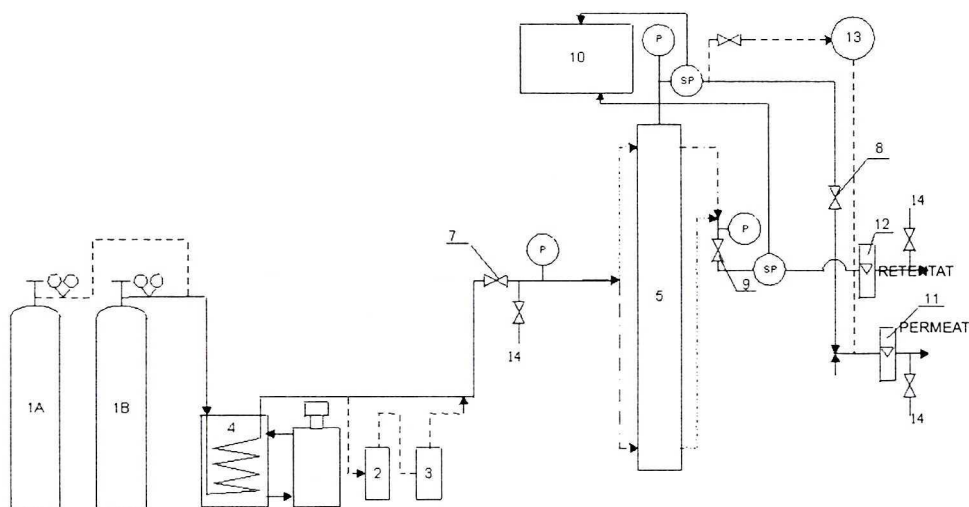
Podstawowym elementem tej instalacji jest moduł membranowy, którego elementem czynnym jest włókno kapilarne z poli(4-metylopentenu-1) (PMP) [5, 8, 10, 11]. Włókno to, wybrano z dostępnych na polskim rynku, ze względu na własności fizykochemiczne, wskazujące na przydatność tego tworzywa do rozdzielania dwutlenku węgla i tlenu od azotu i metanu. Włókna kapilarne z PMP wyprodukowano i wstępnie przebadano w Instytucie Włókien Chemicznych w Łodzi. Podstawowe dane dotyczące zastosowanych włókien i modułu membranowego przedstawiono w tabeli 2.

Moduł składa się z metalowego rdzenia, na który nawinięto szereg warstw włókien kanalikowych z PMP i całość wprowadzono w płaszcz wykonany ze stali nierdzewnej.

W module tym ułożenie poszczególnych włókien w stosunku do kierunku przepływu strumienia gazu jest prostopadłe. Konstrukcję modułu membranowego zaprojektowano w sposób umożliwiający ewentualną wymianę wkładu z włókien kapilarnych.

Układ pomiarowy zapewniał dokonywanie pomiarów temperatur, ciśnień i natężeń przepływu gazów przed i za modułem oraz stężenia metanu i wielkości strumieni permeatu i retentatu. Zawory, umieszczone na końcu rurociągów odprowadzających strumienie permeatu i retentatu, umożliwiały niezależną regulację wielkości strumieni (nie

będącą następstwem zdolności permeacyjnej membrany), a także pobieranie do analizy próbek gazu surowego, retentatu i permeatu.



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej do separacji biogazu

- 1A – zbiornik gazu płuczącego, 1B – zbiornik z surowcem, 2, 3 – filtry, 4 – podgrzewacz,
 5 – moduł membranowy, 7– 9 – zawory regulacyjne, 10 – komputer, 11, 12 – mierniki przepływu,
 13 – pompa próżniowa, 14 – pobór próbek do analizy, P – miernik ciśnienia,
 SP – rejestrator, -.-.-.- - współprąd, - przeciwwprąd

Scheme of membrane experimental set-up for the separation of landfill gas

- 1A – purge gas cylinder, 1B – feed gas cylinder, 2, 3 – filters, 4 – heater, 5 – membrane module,
 7–9 – regulatis valves, 10 – computer, 11, 12 – flow meter, 13 – vacuum pump,
 14 – reception of samples for analysis, P – pressure gauge, Sp – register,
 -.-.-.- - cocurrent, - countercurrent

METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Surowiec do badań stanowiły preparowane z metanu, powietrza i dwutlenku węgla gazy metanowe o składzie chemicznym zbliżonym do składu gazów faktycznie pozyskiwanych ze składowisk odpadów komunalnych. Stężenia poszczególnych składników w gazie surowym, permeacie i retentacie oznaczano metodą chromatografii gazowej.

Zakres pracy obejmował badania wpływu: zmian ciśnienia strumienia zasilającego i permeatu, wielkości strumienia surowca, stosunku wielkości strumieni permeatu do surowca (θ) oraz temperatury na efektywność separacji gazów. Proces permeacji prowadzono w układzie przeciwwprądu, stosując pompę próżniową dla intensywnego odprowadzania permeatu z modułu.

W celu zwiększenia skuteczności separacji prowadzono badania wzbogacania biogazu w procesie jedno- i dwustopniowym.

Tabela 2. Charakterystyka modułu membranowego
Description of the membrane module

Charakterystyka włókien kanalikowych Characteristic of hollow fibres	
tworzywo polymer	- włókna z poli(4-metylopentenu-1)
średnica włókna: diameter of fibre:	
	- zewnętrzna, μm - 48
	- wewnętrzna μm - 12
masa włókien, g weigh of fibres	- 120
powierzchnia czynna membrany, m^2 active area of membrane	- 7
wytrzymałość włókien na ciśnienie zewnętrzne, bar strength of fibres on external pressure	- max 12
wytrzymałość włókien na temperaturę, $^{\circ}\text{C}$ thermal strength of fibres	- max 50
Charakterystyka modułu Characteristic of module	
rdzeń core	- ze stali kwasoodpornej 1H18N9T
średnica, mm diameter	- 110
długość, cm length	- 100
masa, kg weight	- 12

OMÓWIENIE WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH

Przeprowadzono 18 doświadczeń w czterech seriach badawczych A, B, C i D, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach 3÷6.

W serii A, B i C surowcem był preparowany gaz o składzie chemicznym odpowiadającym składowi typowego gazu ze składowiska odpadów komunalnych, bez uwzględnienia zanieczyszczeń nieorganicznych występujących w tym gazie w niewielkich ilościach, lecz wymagających usunięcia metodami chemicznymi. W serii D surowcem do badań były retentaty (również spreparowane) o koncentracji gazów palnych uzyskiwanych w I-stopniu permeacji.

Z danych pomiarowych (ciśnienia, przepływy oraz zawartości poszczególnych składników na podstawie analizy gazu) dla CO₂, O₂, CH₄ i N₂ wyliczono współczynniki permeacji Q_k według wzoru:

$$Q_k = \frac{y_k \theta V_s}{x_k P_s - y_k P_p},$$

gdzie jako stężenie x_k do wzoru podstawiano średnią arytmetyczną stężenia składnika „k” w gazie surowym i w retentacie.

Dla badanych mieszanin obliczono wartość współczynników rozdziału (separacji) CO₂/CH₄ korzystając ze wzoru:

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{Q_{\text{CO}_2}}{Q_{\text{CH}_4}}$$

Wartości współczynników Q_k oraz α_{CO₂/CH₄} dla poszczególnych serii doświadczeń podano w tabelach 3÷6.

W serii A podjęto wstępne próby określenia wpływu ciśnienia w granicach 1,2–4,10 bara na wydajność procesu permeacji w dwóch temperaturach 18 i 40°C. Przed rozpoczęciem podawania gazu układ podgrzewano około 30 min dla wyrównania temperatury. Badania prowadzono przy swobodnym wypływie strumieni permeatu. Wykonano 6 doświadczeń permeacji, utrzymując przez 30 min zakładane parametry, a następnie pobierano z układu próbki surowca, permeatu i retentatu do analizy chromatograficznej. W tabeli 3 przedstawiono warunki technologiczne doświadczeń i uzyskane zmiany w składzie chemicznym permeatu i retentatu.

Jak wynika z tabeli 3, permeat stanowił 20–27% obj. strumienia surowca kierowanego na moduł kapilarny i w zależności od temperatury i ciśnienia zawierał mniejsze stężenia węglowodorów i azotu, a zwiększone stężenia CO₂ i tlenu. Odwrotne relacje w składzie chemicznym obserwowano w retentacie.

Wzrost temperatury na ogół powodował niewielki wzrost wzbogacenia retentatu w metan. Zmiany ciśnienia w badanym zakresie 1,2–4,1 bara nie wykazywały ukierunkowanego wpływu na stężenia składników w uzyskiwanych z procesu strumieniach permeatu i retentatu. Ze składu chemicznego gazów obliczono ich gęstość oraz wartość opałową.

Proces permeacji powodował zwiększenie gęstości permeatu, obniżenie retentatu w stosunku do gęstości surowca, a temperatura zwiększała różnice gęstości uzyskiwanych produktów. Zmiany gęstości permeatu i retentatu w stosunku do gęstości surowca wskazują, że membrana przenosi przede wszystkim najcięższy składnik gazu CO₂. Zdolność do przenikania przez membranę innych składników jest mniejsza.

Istotną zmianę obserwuje się w wartości opałowej – przy wartości opałowej surowca wynoszącej 24,34 MJ/Nm³ wartość opałowa permeatu wynosiła 9,68–11,88 MJ/Nm³, a retentatu odpowiednio 24,45–25,56 MJ/Nm³. Tak więc, proces permeacji powoduje, że uzyskany retentat, stanowiący 73–80% obj. surowca, jest bardziej atrakcyjnym surowcem energetycznym.

Tabela 3. Wpływ temperatury i ciśnienia na przebieg separacji membranowej biogazu: przeciuprąd, bez podciśnienia po stronie permeatu
Effect of temperature and pressure on membrane separation of landfill gas: countercurrent flow, normal pressure on permeate side

Warunki eksperymentu Experimental conditions		Oznaczenie Symbol	Doświadczenie nr Experiment No.					
			1	2	3	4	5	6
Ciśnienie [bar] Pressure	p_s		2,5	2,3	3,3	3,3	4,2	4,1
	p_p		1,0	0,9	1,2	1,2	1,3	1,1
	p_r		2,5	2,3	3,4	3,4	4,5	4,3
Stosunek ciśnień Ratio of pressure	δ		2,50	2,55	2,75	2,75	3,23	3,73
Temperatura °C Temperature	T_s		18	40	18	40	18	40
	T_p		17	37	16	36	17	37
	T_r		18	40	18	40	18	40
Przepływ [dm ³ /h] Flow	V_s		130	130	205	195	330	310
	V_p		30	30	55	40	90	80
	V_r		100	100	150	155	240	230
Stosunek przepływów Flow ratio	θ		0,23	0,23	0,27	0,21	0,27	0,26
CO ₂	[% obj.] [% vol.]	C_s	34,3	34,3	34,3	34,3	34,3	34,3
		C_p	66,2	66,5	67,4	67,9	66,7	67,9
		C_r	24,3	24,8	22,3	25,7	22,3	22,6
O ₂		C_s	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
		C_p	1,5	1,6	1,5	1,7	1,6	1,7
		C_r	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	0,8
CH ₄		C_s	59,0	59,0	59,0	59,0	59,0	59,0
		C_p	28,9	28,2	27,8	26,5	28,2	27,1
		C_r	68,0	68,2	70,5	67,4	69,8	70,2
N ₂	C_s	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	
	C_p	3,1	3,3	3,0	3,6	2,9	2,9	
	C_r	6,2	5,6	5,7	5,5	6,4	5,8	
C ₂ H ₆	C_s	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
	C_p	0,3	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4	
	C_r	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	
Gęstość [kg/m ³] Density	d_s		1,187	1,187	1,187	1,187	1,187	1,187
	d_p		1,586	1,643	1,592	1,605	1,574	1,604
	d_r		1,054	1,069	1,035	1,077	1,043	1,040
Wartość opałowa [MJ/m ³] Calorific value	K_s		24,34	24,34	24,34	24,34	24,34	24,34
	K_p		11,88	10,71	10,40	9,68	10,42	9,96
	K_r		25,08	24,74	25,56	24,45	25,28	25,51
Współczynnik permeacji [dm ³ / (bar · h)] Permeability coefficient	Q_{CO_2}		283,71	245,84	406,47	228,04	183,13	129,47
	Q_{O_2}		45,00	55,81	54,94	52,27	67,74	67,16
	Q_{CH_4}		6,72	7,25	8,49	5,99	10,82	9,22
	Q_{N_2}		8,45	10,32	11,93	10,93	12,77	11,71
Współczynnik rozdziału CO ₂ /CH ₄ Separation coefficient	α_{CO_2/CH_4}		42,22	33,91	47,88	38,07	16,93	14,04

Dla zobrazowania skuteczności procesu permeacji na module kapilarnym z poli-metylopentenu obliczono współczynniki rozdziału głównych składników biogazu $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ przez membranę. W analizowanym przypadku współczynniki te zmniejszają się ze wzrostem temperatury i wzrostem stosunku ciśnień surowca do permeatu.

W serii B przeprowadzono 4 doświadczenia w celu określenia wpływu temperatury na przebieg procesu permeacji. Dla uzyskania jednoznacznego określenia wpływu temperatury starano się utrzymywać możliwie stały przepływ gazu (190 dm³/h) i ciśnienie (3,1–3,4 bara). Temperaturę zmieniano w bezpiecznym dla tworzywa, z którego wykonano kapilarę, zakresie 35–50°C (poniżej temp. zeszklenia). Proces prowadzono przy zastosowaniu próżni w układzie odbioru permeatu dla szybkiego usunięcia produktu przenieszonego przez kapilarę stanowiącego w tym przypadku ok. 35% surowca.

Z przedstawionych w tabeli 4 danych wynika, że temperatura w badanym zakresie w nieznacznym stopniu wpływała na zmiany składu produktów, powodując na ogół niewielki wzrost zawartości węglowodorów w retentacie. Obliczone wielkości gęstości i wartości opałowej wskazują, że wzrost temperatury w zakresie 35–50°C praktycznie nie powoduje jednoznacznych i ukierunkowanych zmian w składzie chemicznym permeatu i retentatu. Obliczone współczynniki rozdziału $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ wskazują, że w zakresie temperatur 35–45°C proces przebiega stabilnie, a rozdział nieznacznie maleje ze wzrostem temperatury. Temperatura w badanym zakresie nie wykazała istotnego wpływu na przebieg procesu permeacji i stopień wzbogacania retentatu w węglowodory gazowe.

W serii C podjęto próbę określenia wpływu ciśnienia na skuteczność procesu permeacji. Zgodnie z podanymi przez producenta kapilar bezpiecznymi warunkami pracy, ciśnienie zmieniano w granicach 2,5–8,4 bara. Również i w tej serii w układzie permeatu pracowała pompa próżniowa, nie dopuszczając do zalegania permeatu w przestrzeni przy kapilarze. Strumień permeatu w tej serii stanowił 30–35% strumienia surowca.

Jak wykazują wyniki badań przedstawione w tabeli 5, ze wzrostem ciśnienia w zakresie 2,5–8,4 bara obserwowano zwiększenie przepływu strumieni (wzrost wydajności modułu membranowego) i odpowiednie zwiększenie w retentacie stężenia CH₄ i C₂H₆ a obniżenie CO₂. Odpowiednio do zmian w składzie chemicznym gazów obserwowano zmiany gęstości. Ze wzrostem ciśnienia gęstość permeatu rosła, a retentatu obniżała się. Istotne zmiany występowały w wartości współczynnika permeacji oraz rozdziału w miarę wzrostu ciśnienia. Obserwowano systematyczny wzrost rozdziału w miarę wzrostu ciśnienia.

W serii D przeprowadzono cztery doświadczenia permeacji przy ciśnieniu 2,5 i 8,2 bara i w temp. ok. 50°C. Surowcem dla doświadczeń w tej serii były preparowane gazy o składzie odpowiadającym składowi retentatu z czwartego doświadczenia serii C oraz szóstego doświadczenia serii A. Tę serię zrealizowano uważając, że uzyskany stopień wzbogacania energetycznego retentatu w dotychczasowych badaniach jest niezadowalający i należałoby uzyskać informację, jaki efekt wzbogacania jest możliwy do osiągnięcia po dobudowaniu do układu drugiego stopnia permeacji. Wyniki tej serii badań przedstawiono w tabeli 6.

Uzyskane doświadczalnie wyniki wskazują, że w tym stopniu permeacja przez membranę przebiega podobnie jak w seriach A,B,C i wzrost ciśnienia permeacji powoduje niewielki wzrost wydajności permeatu, ale też zwiększenie w nim zawartości

Tabela 4. Wpływ temperatury na przebieg separacji membranowej biogazu:
przeciuprąd, podciśnienie po stronie permeatu
Effect of temperature on membrane separation of landfill gas: countercurrent flow,
vacuum on permeate side

Warunki eksperymentu Experimental conditions		Oznaczenie Symbol	Doświadczenie nr Experiment No.			
			1	2	3	4
Ciśnienie [bar] Pressure		p_s	3,1	3,2	3,0	3,3
		p_p	0,3	0,25	0,3	0,27
		p_r	3,2	3,3	3,3	3,4
Stosunek ciśnień Ratio of pressure		δ	10,33	12,80	10,00	12,22
Temperatura °C Temperature		T_s	35	45	48	50
		T_p	28	42	42	42
		T_r	33	44	50	50
Przepływ [dm ³ /h] Flow		V_s	190	190	190	190
		V_p	65	70	70	78
		V_r	125	120	120	112
Stosunek przepływów Flow ratio		θ	0,342	0,368	0,368	0,410
CO ₂	[% obj.] [% vol.]	C_s	34,2	34,2	34,2	34,2
		C_p	58,6	57,0	56,9	57,6
		C_r	21,6	20,6	21,0	21,0
O ₂		C_s	1,3	1,3	1,3	1,3
		C_p	2,1	2,5	1,5	1,6
		C_r	0,8	0,9	1,1	1,1
CH ₄		C_s	57,4	57,4	57,4	57,4
		C_p	33,2	34,4	34,9	34,1
		C_r	70,4	70,8	70,5	70,3
N ₂	C_s	6,5	6,5	6,5	6,5	
	C_p	5,7	5,8	6,3	6,3	
	C_r	6,9	7,0	6,7	6,9	
C ₂ H ₆	C_s	0,6	0,6	0,6	0,6	
	C_p	0,4	0,4	0,4	0,4	
	C_r	0,7	0,7	0,7	0,7	
Gęstość [kg/m ³] Density	d_s	1,196	1,196	1,196	1,196	
	d_p	1,395	1,487	1,481	1,484	
	d_r	1,034	1,229	1,029	1,031	
Wartość opałowa [MJ/m ³] Calorific value	K_s	20,93	20,93	20,93	20,93	
	K_p	12,14	12,51	12,75	12,39	
	K_r	25,65	25,64	25,69	25,61	
Współczynnik permeacji [dm ³ / (bar · h)] Permeability coefficient	Q_{CO_2}	55,27	54,34	60,54	59,51	
	Q_{O_2}	51,98	60,27	33,29	35,06	
	Q_{CH_4}	11,47	12,24	13,48	13,30	
	Q_{N_2}	19,47	20,12	24,61	24,09	
Współczynnik rozdziału CO ₂ /CH ₄ Separation coefficient	α_{CO_2/CH_4}	4,82	4,44	4,49	4,47	

Tabela 5. Wpływ ciśnienia na przebieg separacji membranowej biogazu:
przeciwwrząd, podciśnienie po stronie permeatu
Effect of pressure on membrane separation of landfill gas: countercurrent flow,
vacuum on permeate side

Warunki eksperymentu Experimental conditions		Oznaczenie Symbol	Doświadczenie nr Experiment No.			
			1	2	3	4
Ciśnienie [bar] Pressure	p_s	2,5	4,0	6,7	8,4	
	p_p	0,01	0,05	0,6	1,3	
	p_r	2,5	4,0	7,2	8,4	
Stosunek ciśnień Ratio of pressure	δ	250,00	80,00	11,17	6,46	
Temperatura °C Temperature	T_s	18	18	18	18	
	T_p	16	15	16	17	
	T_r	18	18	18	18	
Przepływ [dm ³ /h] Flow	V_s	160	280	610	921	
	V_p	55	100	190	280	
	V_r	105	180	420	641	
Stosunek przepływów Flow ratio	θ	0,344	0,357	0,311	0,304	
CO ₂	[% obj.] [% vol.]	C_s	34,7	34,7	34,7	34,7
		C_p	52,7	51,9	61,9	66,6
		C_r	25,2	25,1	20,4	21,2
O ₂		C_s	1,2	1,2	1,2	1,2
		C_p	1,6	2,1	3,2	2,7
		C_r	0,9	1,1	0,8	0,8
CH ₄		C_s	57,9	57,9	57,9	57,9
		C_p	40,1	37,5	30,4	25,4
		C_r	67,4	69,0	70,3	71,2
N ₂	C_s	5,6	5,6	5,6	5,6	
	C_p	5,2	8,0	4,0	4,8	
	C_r	5,8	4,1	6,3	6,4	
C ₂ H ₆	C_s	0,6	0,6	0,6	0,6	
	C_p	0,4	0,5	0,5	0,5	
	C_r	0,7	0,7	0,7	0,7	
Gęstość [kg/m ³] Density	d_s	1,196	1,196	1,196	1,196	
	d_p	1,400	1,544	1,514	1,604	
	d_r	1,075	1,064	1,039	1,026	
Wartość opalowa [MJ/m ³] Calorific value	K_s	21,11	21,11	21,11	21,11	
	K_p	14,618	12,99	11,20	9,42	
	K_r	24,57	25,15	25,61	25,94	
Współczynnik permeacji [dm ³ /(bar · h)] Permeability coefficient	Q_{CO_2}	39,17	44,34	79,61	124,33	
	Q_{O_2}	33,85	46,49	123,87	149,60	
	Q_{CH_4}	14,15	15,04	13,54	13,91	
	Q_{N_2}	20,14	42,05	20,23	30,43	
Współczynnik rozdziału CO ₂ /CH ₄ Separation coefficient	α_{CO_2/CH_4}	2,77	2,95	5,88	8,94	

Tabela 6. Wyniki wzbogacenia uzyskane w procesie dwustopniowym:
przeciwprąd, podciśnienie po stronie permeatu
Results of enrichment in two-step process: countercurrent flow,
vacuum on permeate side

Warunki eksperymentu Experimental conditions		Oznaczenie Symbol	Doświadczenie nr Experiment No.			
			1	2	3	4
Ciśnienie [bar] Pressure	p_s	2,5	8,2	2,4	8,2	
	p_p	0,01	1,1	0,01	1,2	
	p_r	2,5	8,3	2,4	8,1	
Stosunek ciśnień Ratio of pressure	δ	250,00	7,36	240,00	6,83	
Temperatura °C Temperature	T_s	50	50	50	50	
	T_p	48	46	48	48	
	T_r	50	50	50	50	
Przepływ [dm ³ /h] Flow	V_s	140	760	150	740	
	V_p	50	280	50	270	
	V_r	90	480	100	470	
Stosunek przepływów Flow ratio	θ	0,357	0,368	0,333	0,365	
CO ₂	[% obj.] [% vol.]	C_s	22,6	22,6	21,2	21,2
		C_p	38,2	40,3	34,9	37,7
		C_r	13,9	12,4	14,2	12,0
O ₂	[% obj.] [% vol.]	C_s	0,8	0,8	0,5	0,5
		C_p	1,4	1,1	1,4	1,3
		C_r	0,5	0,6	0,6	0,6
CH ₄	[% obj.] [% vol.]	C_s	70,2	70,2	71,2	71,2
		C_p	58,3	57,0	61,2	58,6
		C_r	76,9	77,9	75,8	78,4
N ₂	[% obj.] [% vol.]	C_s	5,8	5,8	6,4	6,4
		C_p	1,6	1,3	2,0	3,2
		C_r	8,1	8,4	8,6	8,2
C ₂ H ₆	[% obj.] [% vol.]	C_s	0,6	0,6	0,7	0,7
		C_p	0,5	0,3	0,5	0,2
		C_r	0,6	0,7	0,8	0,8
Gęstość [kg/m ³] Density	d_k	1,043	1,043	1,026	1,022	
	d_p	1,220	1,241	1,180	1,206	
	d_r	0,941	0,926	0,950	0,922	
Wartość opałowa [MJ/m ³] Calorific value	K_s	25,51	25,51	25,51	25,51	
	K_p	21,19	20,59	21,97	21,04	
	K_r	27,91	28,20	27,45	28,38	
Współczynnik permeacji [dm ³ /(bar · h)] Permeability coefficient	Q_{CO_2}	42,20	113,35	39,62	112,05	
	Q_{O_2}	42,74	67,61	48,25	80,53	
	Q_{CH_4}	15,89	29,30	17,39	23,15	
	Q_{N_2}	4,64	6,37	5,55	15,43	
Współczynnik rozdzielu CO ₂ /CH ₄ Separation coefficient	α_{CO_2/CH_4}	2,66	3,87	2,28	4,84	

składników palnych i obniżenie CO_2 i N_2 . Zawartość CH_4 w retentacie podniosła się o około 6–7%, a C_2H_6 o ok. 0,1%. W stosunku do gęstości surowca gęstość retentatu z $1,043 \text{ g/cm}^3$ obniżyła się do $0,94 \text{ g/cm}^3$ i odpowiednio zwiększyła się gęstość permeatu.

Bilans masowy i zmiany składu biogazu w dwustopniowym procesie wzbogacania biogazu zaprezentowano na rysunku 2.

WNIOSKI

Jednym z powodów nie zagospodarowywania biogazu jest niska w nim zawartość gazów palnych, czyniąca jego pozyskiwanie nie ekonomicznym, a w pewnych przypadkach także technicznie nieuzasadnionym. Niskie stężenie gazów palnych nie zapewnia prawidłowego i bezpiecznego spalania się biogazu. Istotne jest zatem wzbogacenie biogazu w metan, a co za tym idzie podwyższenie jego wartości opałowej.

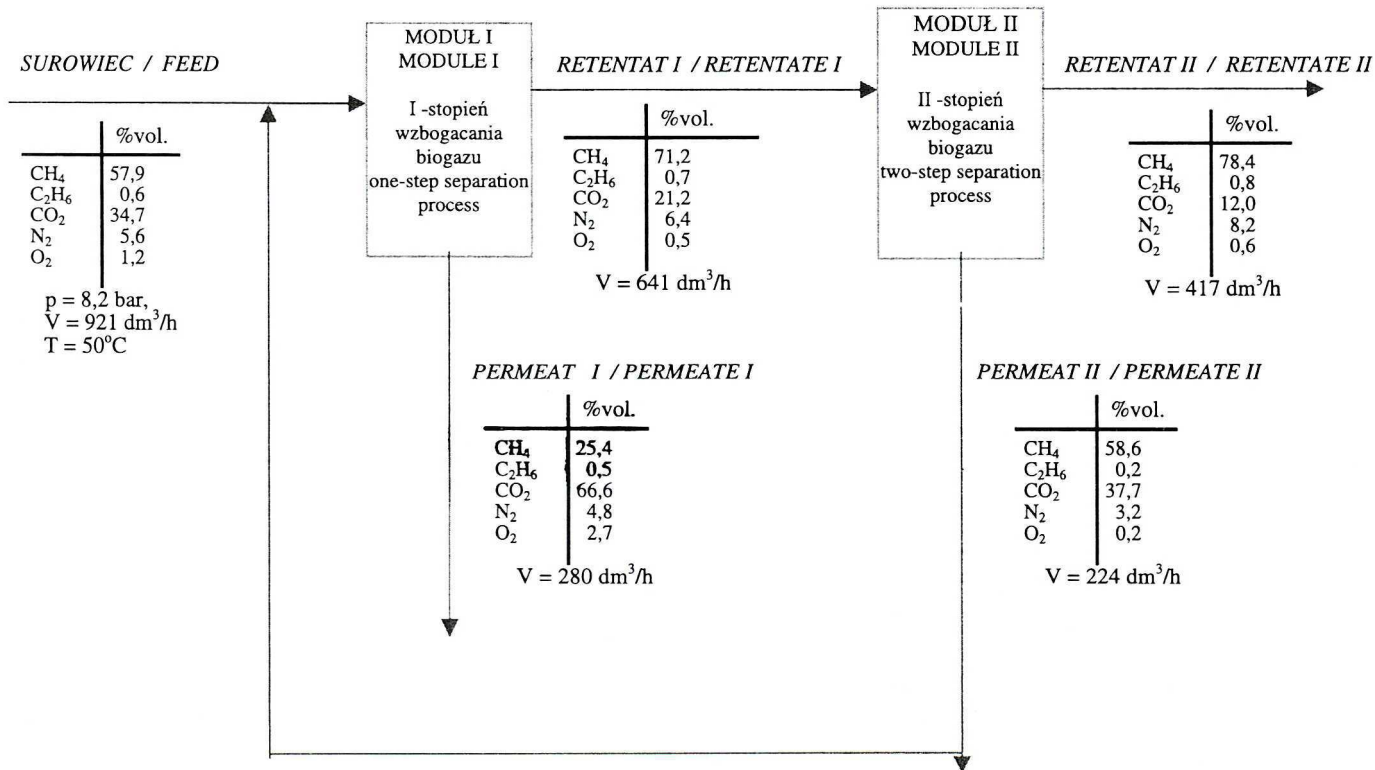
Przeprowadzone badania uprawniają do wyciągnięcia następujących wniosków:

- separacja średniometanowego biogazu na membranach kapilarnych z poli-metylo-pentenu pozwala na uzyskanie retentatu o zwiększonej koncentracji metanu w stosunku do surowca o 23% w procesie jednostopniowym oraz o 35% w procesie dwustopniowym,
- strumień gazu wzbogaconego stanowił w procesie jednostopniowym 70% obj. strumienia surowca, a w przypadku procesu dwustopniowego 45% obj.,
- badanymi parametrami procesu były: temperatura i ciśnienie.

Temperatura procesu w zakresie $20\text{--}50^\circ\text{C}$ (poniżej temp. zeszklenia polimeru) ma nieznaczny wpływ na wydajność i skład produktów permeacji.

Ciśnienie w zakresie 2,5–8,4 bara (grubość ścianki włókna – 12 μm ograniczyła stosowane ciśnienie do max 10 bar) wykazuje istotny wpływ na przebieg procesu permeacji zwiększając głównie strumień usuwanego CO_2 ,

- proces permeacji prowadzono na module kapilarnym o niewielkich gabarytach (wysokość 1 m, średnica 0,11 m, masa modułu 12 kg), uzyskując już w temperaturze 18°C zwiększenie koncentracji metanu w retentacie o 19%, zaś maksymalne wzbogacenie biogazu w metan uzyskano prowadząc proces w temp. 50°C i pod ciśnieniem 8–9 bara,
- zastosowany moduł wydaje się nie być optymalnym; jednostopniowa permeacja biogazu nie daje zadowalającego wzbogacenia retentatu w węglowodory palne i dla uzyskania wartości opałowej gazu ok. 28 MJ/m^3 niezbędnym jest prowadzenie procesu dwustopniowo.



Rys. 2. Bilans masowy i skład gazu w dwustopniowym procesie wzbogacania
Material balance and gas composition in two-step separation process

OZNACZENIA
SYMBOLS

- C – stężenie gazu, % obj.
gas concentration, vol. %
- d – gęstość, kg/m^3
density
- K – wartość opałowa, MJ/Nm^3
calorific value
- p – ciśnienie gazu, bar
gas pressure
- Q – współczynnik permeacji, $\text{dm}^3/\text{bar}\cdot\text{h}$
permeability coefficient
- T – temperatura, $^{\circ}\text{C}$
temperature
- V – strumień gazu, dm^3/h
flow rate
- x – udział molowy składnika w surowcu/retentacie
mole fraction of component in feed or retentate
- y – udział molowy składnika w permeacie
mole fraction of component in permeate
- α – selektywność separacji gazów przez membranę
membrane separation selectivity of gases
- δ – stosunek ciśnienia w strefie zasilania do ciśnienia permeatu
ratio of pressure on feed side to permeate pressure
- θ – stosunek strumieni permeatu do surowca
permeate to feed stream ratio

INDEKSY DOLNE
SUBSCRIPTS

- k – składnik „k” mieszaniny,
„k” component of mixture
- p – permeat
permeate
- r – retentat
retentate
- s – surowiec
feed
- 1, 2, 3, 4 – dotyczy składników mieszaniny
refer to components

LITERATURA

- [1] Berge T., G. Schoemaker: *Upgrading of landfill gas to natural gas quality by means of membrane technology*, International Gas Union, Mediolan 1994.
- [2] Dudek J., J. Rachwałski: *Pozyskiwanie i utylizacja gazu wysypiskowego*, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, **4**, 170–175 (1997).
- [3] Dudek J., J. Rachwałski: *Badania i pomiary mające na celu uzyskanie danych do projektowania instalacji odgazowania wysypisk odpadów komunalnych*, Nafta, Gaz, **1**, 64–69 (1995).
- [4] Gaj K., H. Cybulska, F. Knop, J. Mech, B. Mendyka, J. Robaszkiewicz: *Składowiska odpadów komunalnych jako źródła emisji zanieczyszczeń powietrza*, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, **4**, 337–344 (1999).
- [5] Kesting R.E., A.K. Fritzsche: *Polymeric gas separation membranes*, J. Wiley & Sons, N. York 1993.
- [6] Kowalik P.: *Energetyczne wykorzystanie biomasy w Polsce*, Karbo, **3**, 108–111 (1999).
- [7] Kulawski J., B. Bialecka, A. Pilch-Kowalczyk: *Separacja gazów kopalnianych w membranach kapilarnych z poli(4-metylopentenu-1)*, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, **20**, 465–484 (1999).
- [8] Mi Y.: *Molecular design of highly selective polyimide membranes for gas separation*, Proceedings of EUROMEMBRANE '95, Univ. of Bath 1995, 160–166.
- [9] Nowakowski S.: *Pozyskiwanie biogazu wysypiskowego do celów energetycznych*, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, **1**, 20–24 (1997).
- [10] Praca zbiorowa pod redakcją A. Narębskiej: *Membrany i membranowe techniki rozdzielania*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 1997.
- [11] Rautenbach R.: *Procesy membranowe*, WNT, Warszawa 1996.
- [12] Schnell R.: *Waerme aus Biogas*, Abwassertechnik, **2**, 20–24 (1997).
- [13] Sebastian M., A. Sikora, R.R. Szpadt: *Emisje i imisje zanieczyszczeń z gazami ze składowisk odpadów*, Materiały II Międzynarodowego Forum Gospodarki Odpadami, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań 1997, 283–290.
- [14] Sokółowska E., D. Walczak: *Eksploatacja gazu wysypiskowego w Bydgoszczy*, Przegląd Komunalny, **9**, 60–61 (1999).
- [15] Winiański J.: *Gospodarcze wykorzystanie metanu czynnikiem poprawy środowiska naturalnego*, Gospodarka Paliwami i Energią, **3**, 13–16 (1999).

Wpłynęło: 1 marca 2001, zaakceptowano do druku: 10 lipca 2001.