

# Separace CO<sub>2</sub> z bioplynu membránami

Ing. Kristýna Hádková

MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, Stráž pod Ralskem 471 27  
kristyna.hadkova@membrain.cz

## Abstrakt

Biomethan je zajímavou alternativou využití energie obsažené v bioplynu. Pro získání biomethanu je nutné z bioplynu odstranit nežádoucí CO<sub>2</sub>, což je možné realizovat několika technologiemi. Membránová separace oxidu uhličitého je technologií, která prochází velkým rozvojem a začíná nacházet stále větší uplatnění v praxi. Membrány a membránové moduly musí dosahovat mnoha parametrů, aby v praxi vykazovaly co nejlepší výsledky ve všech požadovaných ohledech. Tato práce pojednává o obecných aspektech membránové separace plynů, blíže se zaměřuje na membrány pro separaci bioplynu a také představuje aparaturu pro testování laboratorních membránových modulů pro separaci CO<sub>2</sub> z bioplynu.

## Úvod

Bioplyn obsahuje z energetického hlediska zajímavý methan. Běžně se spaluje v kogeneračních jednotkách, aby se současně získala elektrická energie a teplo. Odstraněním CO<sub>2</sub> z bioplynu lze získat tzv. biomethan, což lze provést mimo jiné právě membránovou separací. Aby dosahovala technologie membránové separace co největších výtěžků methanu, je třeba nalézt vhodnou membránu, membránový modul a optimální provozní podmínky. Cílem je odstranit oxid uhličitý do té míry, aby získaný biomethan dosahoval kvality zemního plynu. Samotná membrána musí mít odpovídající separační vlastnosti, být dostatečně chemicky a mechanicky odolná. Modul musí především umožnit umístění co největší membránové plochy. V daném uspořádání je pak důležité nalézt optimální provozní parametry pro co nejúčinnější separaci CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

## Bioplyn

Bioplyn je plynná směs především methanu a oxidu uhličitého. Může vznikat přírodní cestou např. v hlubokých jezerech nebo bažinách, cíleně se produkuje na zemědělských bioplynových stanicích, čistírnách odpadních vod, nebo se odsává ze skládek odpadů. Důvodem zájmu o získávání bioplynu je methan, který dělá z bioplynu zajímavý zdroj energie. Methan společně s oxidem uhličitým tvoří téměř 100 % obj. bioplynu, který však obsahuje i některé příměsi, např. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, vodní páru a další. Poměr methanu a oxidu uhličitého, stejně jako minoritních látek, závisí na substrátu a podmínkách vzniku bioplynu. Methan může tvořit mezi 50 – 85 % obj., zbytek je především oxid uhličitý, stopově se pak objevují výše zmíněné složky. Množství těchto příměsí a případně i dalších stopových prvků a sloučenin se výrazně mění především u skládkového plynu. Také množství methanu může značně kolísat podle stádia vývinu skládky a podle odpadů, které jsou na skládce umístěny, což ovlivňuje právě i složení minoritních látek v bioplynu. U bioplynových stanic a na čistírnách odpadních vod vzniká bioplyn v reaktorech a je tedy možné korigovat přívod vzduchu a tedy z velké části obsah dusíku a kyslíku. V případě skládky odpadů se nejedná o plynotěsné těleso, takže nejen obsah methanu a samozřejmě také oxidu uhličitého, dusíku a kyslíku může značně kolísat.

Bioplyn vzniká v několika fázích. První z nich je hydrolyza, při které se začne organický substrát složený z rozpuštěných i nerozpuštěných makromolekulárních látek rozkládat a vznikají nízkomolekulární látky, které jsou rozpustné ve vodě. Následuje acidogeneze, kdy se tyto nízkomolekulární látky rozkládají na jednoduché organické látky. Jedná se hlavně o mastné kyseliny, alkoholy, CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>. Třetím stádiem je acetogeneze, při které vzniká kyselina octová, CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>. V poslední fázi, metanogenezi, se tvoří methan ze vzniklého CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>.

Bioplyn je stále více využívaným alternativním zdrojem energie. Jeho velkým benefitem je především to, že kromě cíleně pěstovaných plodin je možné k jeho výrobě použít také odpadní produkty, ať už ze zemědělské činnosti, nebo odpad přímo na skládkách. Počet bioplynových stanic v České republice se každoročně zvyšuje, za uplynulých 11 let vzrostl z 6 na 481 a produkováný bioplyn tvoří 15,9 % OZE. Bioplyn je v současnosti v České republice využíván ke kombinované výrobě elektřiny a tepla spalováním v kogeneračních jednotkách. Část elektrické energie je možné využít přímo na bioplynové stanici, většina se dodává do elektrické sítě. Produkováno teplo však obvykle plně využito není, protože bioplynové stanice často nejsou v blízkosti obytné zástavby. Část tepla je možno využít např. k ohřevu fermentorů, zbytek se však vypouští do ovzduší a tím samozřejmě klesá využití energie obsažené v bioplynu. Tuto energii je možné lépe využít po úpravě na tzv. biomethan, tedy plyn o kvalitě zemního plynu. Ten je pak možné jako zemní plyn také využívat, tedy vtlačet ho do plynárenské sítě nebo ho použít jako palivo pro pohon motorových vozidel. Tato praxe je běžná např. ve Švédsku, Německu nebo Švýcarsku.

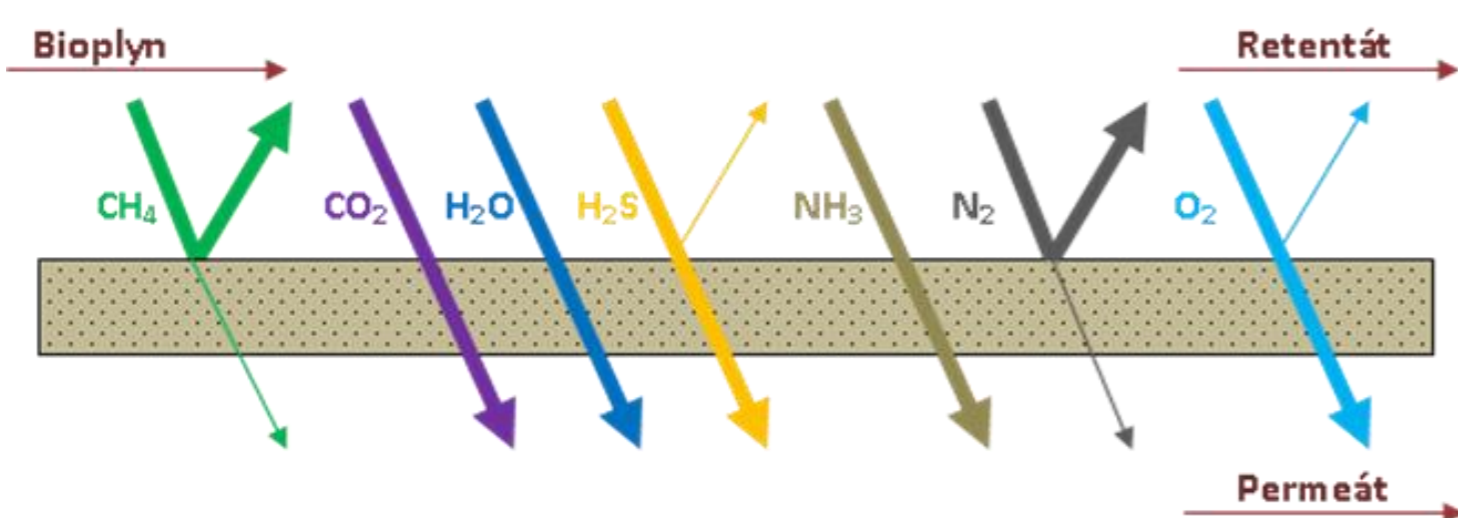
## Princip

Separace složek pomocí membrány probíhá díky vrstvě, která je propustná pouze pro některé látky a pro jiné není. Látky, které membránou prochází, tvoří tzv. permeát. Látky, které zůstanou na původní, nástříkové straně, tvoří tzv. retentát. Membránami lze separovat směsi plynů i kapalin na základě několika mechanismů, případně jejich kombinací. Prvním je síťový mechanismus, při kterém dochází k oddělení částic na základě jejich různé velikosti. Druhou možností je separace na základě různé afinity složek směsi k materiálu membrány a jejich různé rychlosti difúze, tedy mechanismus rozpouštění – difúze. Další mechanismus probíhá na principu elektrochemických interakcí mezi složkami směsi a materiálem membrány Průchod látek membránou závisí nejen na vlastnostech dané látky, ale také na vlastnostech membrány.

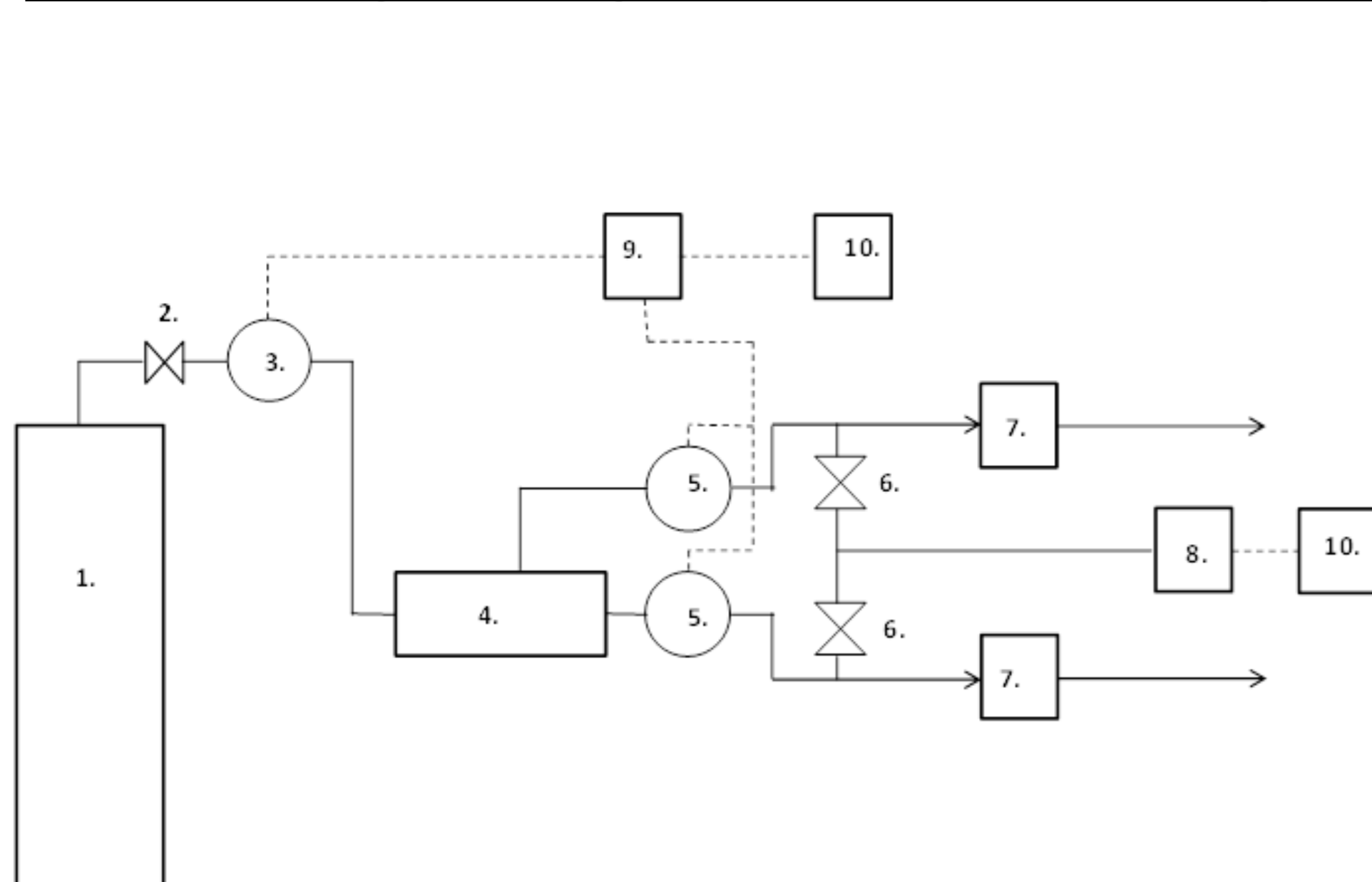
## Separace CO<sub>2</sub> z bioplynu

Pro upgrading bioplynu je třeba odstranit z bioplynu oxid uhličitý. Pro tyto aplikace je třeba vybrat membránu, která má co nejvyšší propustnost pro CO<sub>2</sub> a zároveň selektivitu CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Při separaci dochází i oddělování dalších složek obsažených v bioplynu. Tuto separaci nejdůležitějších složek ukazuje následující obrázek.

V praxi se pro separaci plynů používají membrány polymerní asymetrické nebo kompozitní. Ty zajišťují odpovídající separační vrstvu s potřebnou propustností a selektivitou, potřebná membránová plocha je zajištěna dostatečným množstvím dutých vláken, nebo plochých listů. Membránový materiál musí být dostatečně mechanicky odolný, protože separace probíhá za zvýšeného tlaku na retentátové straně, který může dosahovat až 10 MPa. Membrány musí být také chemicky stabilní, protože bioplyn kromě methanu a oxidu uhličitého obsahuje i další složky jako je H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> nebo vodní páru, které mohou přispět k degradaci membrány. K poškození membrán může dojít také vyšší teplotou plynu, protože polymerní membrány mají omezenou teplotní stabilitu. Pro technologickou praxi by měly vydržet teplotu 50 °C, případně i vyšší.



## Laboratorní aparatura pro testování membránových modulů



Laboratorní aparatura



Analytická část aparatury

Z tlakové lahve s požadovanou směsí (1) vstupuje přes regulační ventil (2) a regulátor průtoku (3) plynná směs do membránového modulu (4), kde dochází k separaci složek. Z modulu vystupuje permeát a retentát, na každé straně je regulátor tlaku (5) a z obou proudů je přes uzavírací ventily (6) možnost odběru do analyzátoru (8) napojeného na počítač (10). Průtok permeátu i retentátu je měřen plynoměrem (7). Celá aparatura je ovládána řídicí jednotkou (9) napojenou na počítač (10).

## Vlastnosti membrán

Při charakterizaci membrán je třeba brát v úvahu několik základních vlastností.

Permeabilita – množství látky prošlé jednotkovou plochou membrány za jednotku času při jednotkové hnací síle.

Permeance – permeabilita vztažená na tloušťku membrány.

Recovery – poměr množství požadované složky v produktu k celkovému množství v nástřiku.

Selektivita – schopnost membrány přednostně propouštět jednu složku z nástřiku ve styku s membránou.

Stage cut – podíl z celkového množství nástřiku do membránového modulu, který prochází membránou jako permeát.

Selektivita je dána ideálním separačním faktorem  $\alpha$ . Jedná se o poměr permeabilit  $P$  (koeficientů propustnosti) dvou od sebe separovaných složek  $i$  a  $j$ .

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j}$$

kde  $i \neq j$ .

Samotnou permeabilitu určuje součin difúzního koeficientu  $D$  a koeficientu rozpustnosti  $S$ .

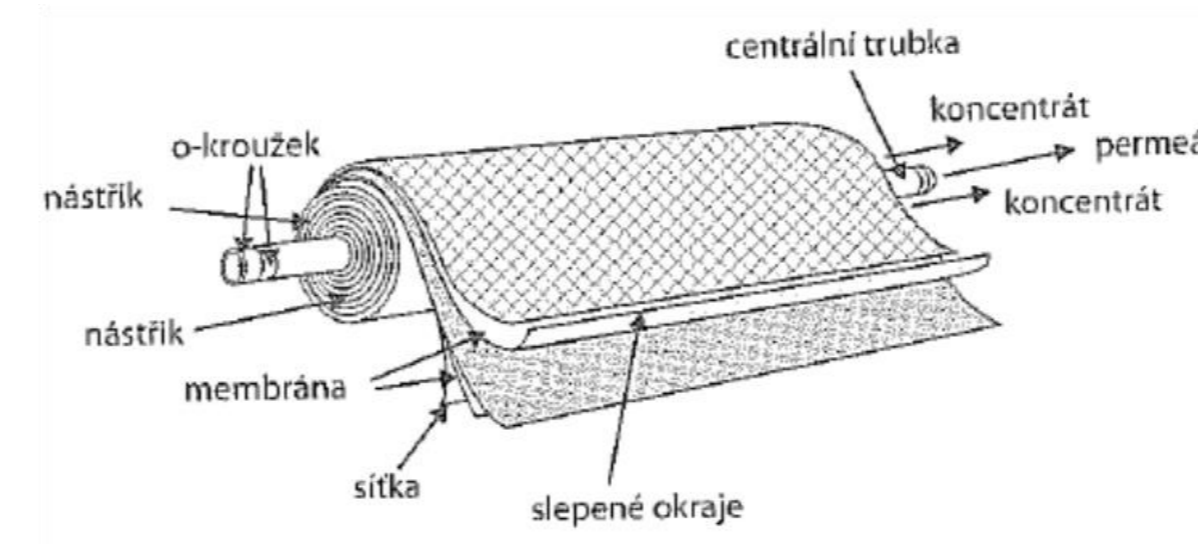
$$P_i = D \cdot S_i$$

Ideální separační faktor uvažuje samotné permeability jednotlivých složek, neuvazuje však jejich vzájemnou interakci při průchodu membránou. Nemusí se tedy jednat o skutečnou selektivitu.

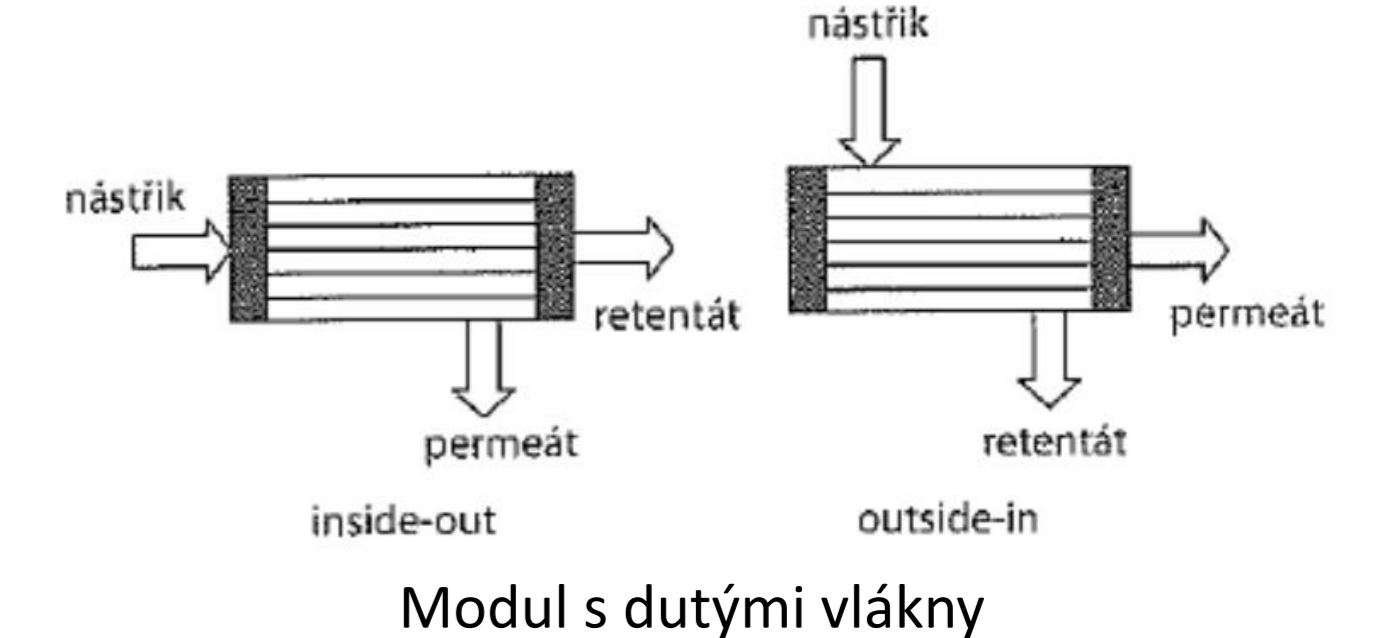
## Membránové moduly

Pro průmyslové využití jsou membrány umístěny do membránových modulů, do nichž proudí vstupní plyn a vystupují dva oddělené proudy, permeát a retentát. Základní dělení modulů je na plošné a tubulární. V případě plošných modulů tvoří membrána buď několik plochých vrstev na sobě, pak jde o deskový modul, nebo jsou tyto vrstvy svinuté kolem středové osy, pak se jedná o spirálně vlnitý modul. Tubulární moduly jsou tvořeny trubičkami s různým průměrem. Moduly trubkové mají trubky o průměru 4 – 20 mm, moduly kapilární 1,5 – 4 mm a moduly s dutými vlákny mají trubičky o průměru menším než 1,5 mm.

Pro separaci plynů se nejvíce využívají spirálně vlnité moduly a moduly s dutými vlákny. Střed spirálně vlnitého modulu tvoří perforovaná trubice, kolem které jsou navinuty membrány. Mezi dvojicí membrán je rozdělovací síťka, dvojice je k sobě natočena permeátovou stranou a slepena. Vstupní plyn prochází ve směru osy středové trubky, permeátu prochází membránou kolmo ke středové trubce a to je pak odvedeno. Modul s dutými vlákny obsahuje velmi slabé trubičky, které jsou spojeny do jednoho svazku a konce mají slepeny obvykle epoxidovou pryskyřicí. Podle toku nástřiku a permeátu lze rozlišit uspořádání inside-out, nebo outside-in. Tyto dvě možnosti ukazují následující obrázky.



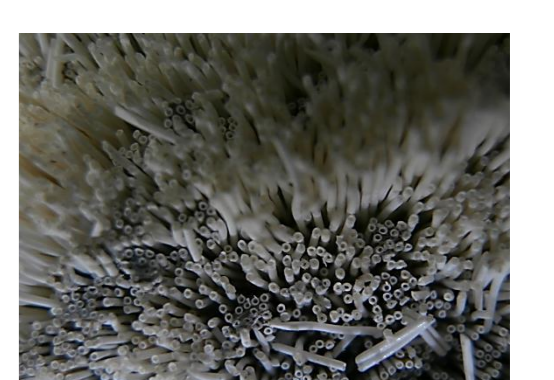
Spirálně vlnitý modul



Modul s dutými vlákny



Modul s dutými vlákny firmy Air Product PA1010-P3-2A-D0 s Prism® Nitrogen Membrane



## Závěr

Získání biomethanu jako náhrady za zemní plyn je velmi zajímavou alternativou využití energie z bioplynu. Membránová separace prochází velkým rozvojem, vyvíjí se stále nové membránové materiály a optimalizují se technologické parametry a provozní podmínky. Pro úspěšnost celé technologie je třeba primárně vybrat vhodnou membránu pro separaci směsi CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, která však nejen co nejlépe separuje tyto dvě složky, ale má také dostatečnou chemickou odolnost vůči dalším složkám bioplynu a dostatečnou mechanickou odolnost, aby vydržela provozní podmínky separace. Tato práce shrnuje základní vlastnosti membránových materiálů, modulů a parametry ovlivňující provoz. U kombinace každé membrány a každého modulu s konkrétní plynnou směsí je třeba všechny tyto podmínky skloubit do co nejoptimálnější kombinace. Teoretické znalosti a zkušenosti s komerčně dodávanými moduly by měly vést k vývoji vlastní membrán a membránových modulů, jejichž testování bude další stupněm této práce.

## Poděkování

Výsledek vznikl v rámci řešení projektu číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0084 s názvem „Membránové inovační centrum“.