

Analiza techniczno-ekonomiczna wybranych metod oczyszczania biogazu do biometanu

Techno-economic analysis of selected biogas upgrading methods to biomethane

Szymon Pałyga, Andrzej J. Osiadacz^{*}

Słowa kluczowe: biogaz, biometan, oczyszczanie biogazu, odsiarczanie biogazu, usuwanie CO₂ z biogazu, technologie oczyszczania biogazu

Streszczenie

W artykule przeprowadzono analizę techniczno-ekonomiczną wybranych metod oczyszczania biogazu do biometanu. Przedstawiono dwa kluczowe etapy oczyszczania: usuwanie siarkowodoru (H₂S) oraz separację dwutlenku węgla (CO₂). W zakresie odsiarczania biogazu przedstawiono metody biologiczne oraz fizykochemiczne, m.in.: mikroaerację powietrza, absorpcję wodną oraz absorpcję chemiczną w roztworach związków chelatowych żelaza (III). Następnie przedstawiono i porównano metody usuwania dwutlenku węgla (CO₂), omówiono: separację membranową, absorpcję wodną, absorpcję chemiczną z wykorzystaniem płuczek aminowych oraz adsorpcję zmiennociśnieniową (PSA). Stwierdzono, że oczyszczanie biogazu to proces, który wiąże się z nieuniknionym zużyciem energii, wynikającym bezpośrednio z wymagań dotyczących końcowej jakości gazu. Zużycie energii w tych procesach nie jest parametrem swobodnie podlegającym optymalizacji, a ewentualna redukcja kosztów procesu wiąże się przede wszystkim z poszukiwaniem tańszych źródeł jej pozyskiwania.

Keywords: Biogas, biomethane, biogas purification, biogas desulfurization, CO₂ removal from biogas, biogas purification technologies

Abstract

The article presents a techno-economic analysis of selected biogas upgrading methods for biomethane production. Two key purification stages are discussed: hydrogen sulfide (H₂S) removal and carbon dioxide (CO₂) separation. In the context of desulfurization, biological and physicochemical methods are presented, including microaeration, water absorption, and chemical absorption using iron (III) chelate solutions. Subsequently, methods for carbon dioxide (CO₂) removal are presented and compared, such as membrane separation, water absorption, chemical absorption using amine scrubbers, and pressure swing adsorption (PSA). It is concluded that biogas upgrading to biomethane quality is inherently associated with energy consumption, directly resulting from the required final gas purity. Energy consumption in these processes cannot be freely optimized, and any cost reduction is primarily achieved through the use of cheaper energy sources.

1. Wstęp

Biogaz to mieszanina gazów powstająca w wyniku mikrobiologicznego rozkładu substancji organicznych w procesie fermentacji metanowej. Jego skład zależy m.in. od rodzaju zastosowanych substratów i technologii produkcji [23], lecz głównym składnikiem zawsze pozostaje metan, który decyduje o wartości energetycznej gazu. Biogaz znajduje powszechne zastosowanie w jednostkach kogeneracyjnych, gdzie wykorzystywany jest do skojarzonej produkcji energii elektrycznej i ciepła, np. w odpowiednio przystosowanych silnikach gazowych [13, 21].

Alternatywną metodą wykorzystania biogazu jest poddanie go dalszym procesom oczyszczania, które obejmują m.in. usunięcie dwutlenku węgla, siarkowodoru oraz pary wodnej. Dwutlenek węgla, jako niepalny związek chemiczny, obniża całkowitą wartość opałową gazu, natomiast siarkowodór, choć występuje w niewielkiej ilości w mieszaninie, może powodować problemy techniczne związane z korozją chemiczną rurociągów.

Tabela 1 Skład biogazu – opracowanie własne na podstawie [3]

Table 1 Biogas composition – own elaboration based on [3]

Składnik	Zawartość
Metan [CH ₄]	50-75 %
Dwutlenek węgla [CO ₂]	25-45 %
Siarkowodor [H ₂ S]	20-20 000 ppm
Wodór [H ₂]	< 1 %
Tlenek węgla [CO]	0-2,1 %
Azot [N ₂]	< 2 %
Tlen [O ₂]	< 2 %
inne	śladowe ilości

Usunięcie tych zanieczyszczeń prowadzi do uzyskania produktu o wysokiej zawartości metanu i parametrach zbliżonych do wysokometanowego gazu ziemnego. Tak powstały gaz – biometan – oferuje szerokie możliwości zastosowania. Jego kluczową zaletą jest możliwość transportu istniejącą siecią gazociągową, bez konieczności

^{*} Szymon Pałyga, Andrzej J. Osiadacz – Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska

wprowadzania zmian technologicznych w infrastrukturze przesyłowej. Zamiast lokalnej produkcji energii, gaz może być dostarczony do oddalonych miejsc odbioru. Biometan nie zawiera zanieczyszczeń degradujących infrastrukturę gazociągową i charakteryzuje się wyższą wartością opałową. Jako odpowiednik gazu ziemnego, może odegrać istotną rolę w trwającej transformacji energetycznej, ponieważ w przeciwieństwie do innych odnawialnych źródeł energii, jego produkcja wyróżnia się niezależnością względem panujących warunków atmosferycznych. Biometan może stanowić stabilny element systemu energetycznego i jednocześnie podlegać łatwemu magazynowaniu. Ponadto, jego produkcja wpisuje się w koncepcję gospodarki obiegu zamkniętego. Jego wytworzenie może następować m.in. z biologicznych odpadów, osadów ściekowych, a także z pozostałości rolniczych lub spożywczych. Proces fermentacji metanowej pozwala uzyskać paliwo gazowe, a bogata w składniki odżywcze masa pofermentacyjna, może być wykorzystana jako nawóz organiczny.

Korzyści płynące z produkcji biometanu, zarówno środowiskowe, jak i energetyczne, są znaczące i wielowymiarowe. Polska dzięki dużej dostępności różnorodnych substratów organicznych dysponuje istotnym potencjałem do rozwoju sektora produkcji biogazu i biometanu. Kluczowym, a zarazem najbardziej wymagającym etapem całego procesu, pozostaje jednak oczyszczanie biogazu. To technicznie złożone i kosztowne zadanie, które w dużej mierze wpływa na opłacalność ekonomiczną przedsięwzięcia.

2. Opis metodologii

W celu przeprowadzenia analizy techniczno-ekonomicznej, dokonano przeglądu dostępnych źródeł literaturowych. Zebrane materiały obejmowały m.in.: artykuły naukowe, raporty branżowe oraz literaturę tematyczną. Uwzględniono dwa główne etapy procesu oczyszczania: usuwanie siarkowodoru (H_2S) oraz separację dwutlenku węgla (CO_2). Na podstawie literatury scharakteryzowano wybrane technologie oraz dokonano porównania parametrów technicznych, a także kosztów operacyjnych i inwestycyjnych poszczególnych metod.

3. Usuwanie siarkowodoru

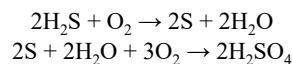
Siarkowódór to związek chemiczny, który działa korozyjnie na rurociągi, armaturę, a także zbiorniki, np. komory fermentacyjne, będące elementem instalacji wytwarzania biogazu. Jego usunięcie jest niezbędne, aby biometan został wprowadzony do sieci gazociągowej. Na zawartość siarkowodoru w biogazie wpływa wiele czynników, w tym miejsce jego powstawania. Wyróżnia się m.in.: biogaz ściekowy, wytwarzany w oczyszczalniach ścieków oraz rolniczy. Większość biogazowni w Polsce to instalacje rolnicze, w których standardowe stężenie siarkowodoru mieści się w przedziale od 3000 do 10000 mg/m³ [17]. Jego usunięcie może być zrealizowane w oparciu o metody fizyczne, chemiczne i biologiczne. Metody fizykochemiczne obejmują przede wszystkim procesy absorpcji, natomiast metody biologiczne polegają na utlenianiu siarkowodoru przy udziale mikroorganizmów należących do chemoautotrofów. W przypadku wysokiej jakości biometanu, metody fizyczne i chemiczne stanowią podstawowe rozwiązanie. Niektóre z nich można zintegrować z technologiami usuwania dwutlenku węgla, co dodatkowo uzasadnia ich stosowanie z punktu widzenia ekonomicznego i technicznego.

3.1. Metoda in-situ (mikroaeracja powietrza)

Metoda polega na odsiarczaniu biogazu bezpośrednio w komorze fermentacyjnej. Proces ten zachodzi przy udziale tlenu oraz bakterii *Sulfobacter oxydans* [10]. Do komory dawkuje się powietrze, którego ilość wynosi zwykle od 1 do 3% objętości gazu pofermentacyjnego, w zależności od zawartego w nim siarkowodoru [24]. Bakterie w obecności tlenu doprowadzają do jego utlenienia w proste związki siarki, które odbierane są wraz z masą pofermentacyjną. Wy-

korzystywane bakterie są powszechnie obecne w środowisku, dlatego nie ma konieczności oddzielnego ich zaszczerpienia [10]. W komorze znajduje się również wystarczająco dużo substancji odżywczych do wzrostu bakterii, takich jak: węgiel, azot, fosfor czy potas [16].

Tlen doprowadzany jest do komory fermentacyjnej poprzez wprowadzenie powietrza np. przy pomocy niewielkiego kompresora. Reakcje, które zachodzą w czasie rozkładu H_2S przedstawiono poniżej [16]:



Okolo 75% H_2S w biogazie przekształcane jest przez bakterie w siarkę elementarną [16]. Aby osiągnąć wysoką skuteczność odsiarczania, metoda wymaga odpowiednich powierzchni wewnątrz komory, na których może nastąpić wzrost bakterii uczestniczących w procesie. Niektóre źródła wskazują, że odsiarczenie 20 m³ biogazu w ciągu doby, wymaga powierzchni 1 m², przy temperaturze biogazu 20°C [16]. Dla większych biogazowni, o mocy powyżej 200 kW, wskazane są inne metody biologiczne takie jak biofiltry z warstwą nawadnianą, czy też bioskrubery [4]. Fermentacja metanowa to proces, który zachodzi w warunkach beztlenowych, dlatego ze względu na ryzyko zaburzenia procesu produkcji biogazu i zmniejszenia efektywności instalacji, wprowadzenie powietrza do komory musi następować w sposób kontrolowany.

Technologia charakteryzuje się dużą bezawaryjnością, niskimi kosztami i nie wymaga wielu prac konserwacyjnych. Pozwala osiągnąć skuteczność usuwania siarkowodoru na poziomie okolo 99%, nawet przy wysokim początkowym stężeniu H_2S wynoszącym do 4000 mg/m³ [12]. Zaletą metody jest również brak potrzeby budowania dodatkowego układu do oczyszczania biogazu (proces zachodzi w komorze fermentacyjnej, która stanowi podstawowy element instalacji biogazowni). Temperatura procesu wytwarzania biogazu, która zwykle odpowiada warunkom mezofilnym (85% instalacji) lub termofilnym, jest odpowiednia dla prawidłowego funkcjonowania bakterii utleniających związki siarki. Zastosowanie tej technologii nie wymaga doprowadzenia dodatkowego ciepła.

Technologia ma również pewne wady, proces charakteryzuje się ograniczonymi możliwościami sterowania oraz koniecznością zapewnienia odpowiednich powierzchni narostowych dla bakterii w komorze fermentacyjnej, np. w postaci drewnianych konstrukcji, takich jak stropy belkowe. Dodatkowo, biologiczne odsiarczanie w komorze fermentacyjnej prowadzi do korozji elementów wewnętrznej konstrukcji, w której magazynowany jest biogaz. Niezbędne w tym procesie dozowanie powietrza powoduje również zanieczyszczenie biogazu tlenem i azotem, co generuje dodatkowe koszty związane z ich późniejszym usuwaniem [1].

Koszty: koszt inwestycyjny zależy od wielu czynników i zmienia się wraz z wielkością wydajności biogazowni. W skład instalacji wchodzi m.in. elementy automatyki, bezpieczeństwa, konstrukcji oraz system dozowania powietrza. W literaturze brak jest jednoznacznych informacji dotyczących kosztów inwestycyjnych instalacji, jednak na podstawie niektórych źródeł szacuje się je na okolo 0,016 \$/m³ [20]. W przypadku kosztów operacyjnych wskazywana jest wartość ok. 0,003 \$/m³ [5, 20]. Na koszt wpływa głównie energia elektryczna potrzebna do zasilenia dmuchawy/sprężarki dozowania powietrza oraz do zasilenia systemu sterowania i automatyki.

3.2. Biofiltry z warstwą nawadnianą (BTF – ang. Biotrickling filters)

W technologii biofiltrów z warstwą nawadnianą (BTF), mikroorganizmy osadzone są na wypełnieniu stałym, które jest dla nich obojętne (pierzchnie Raschiga, kulki szklane lub inne materiały syntetyczne) [24]. Biogaz przepływa przeciwnie do przepływu cieczy, które zraszane jest cyrkulowaną cieczą ze składnikami odżywczymi,

zawierającymi m.in.: azot, fosfor oraz inne związki pozwalające na regulację pH.

Aby zapewnić prawidłowe warunki do rozwoju mikroorganizmów, należy do układu doprowadzić odpowiednią ilość tlenu. W tym celu biogaz dostarczany jest do kolumny filtracyjnej wraz z udziałem powietrza. Proces wymaga doprowadzenia tlenu w ilości około 4% w stosunku do objętości oczyszczanego biogazu. Z uwagi na granice wybuchowości metanu (5–15% tlenu), stosowanie tej metody wymaga zastosowania systemów automatycznego zabezpieczenia i ciągłego monitoringu składu gazu. [24].

Zraszanie złoża filtracyjnego umożliwia kontrolę temperatury, wartości pH oraz pozwala zapewnić optymalne warunki dla rozwoju mikroorganizmów. Objętość złoża (można policzyć zgodnie ze wzorem:

$$V_f = \frac{Q \cdot C_G}{LR} [m^3] \quad [11, 18] \quad (1)$$

gdzie:

C_G – udział siarkowodoru w biogazie [$g \cdot m^{-3}$],

Q – natężenie przepływu (biogaz i powietrze łącznie) [$m^3 \cdot h^{-1}$],

LR – (ang. Loading Rate) obciążenie siarkowodore, wyrażone jako ilość H_2S [g], na jednostkę objętości złoża [m^3] i czasu [h], podawane w jednostce [$g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$].

Wartość LR osiągnięta w przypadku biofiltrów BTF wynosi do $330 g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1} H_2S$ [2].

Efektywność oczyszczania RE (ang. Removal efficiency) biofiltrów można określić ze wzoru:

$$RE = \frac{C_{IN} - C_{OUT}}{C_{IN}} \cdot 100\% [\%] \quad [18] \quad (2)$$

gdzie:

C_{IN} – udział siarkowodoru w biogazie przed oczyszczaniem [$g \cdot m^{-3}$],

C_{OUT} – udział siarkowodoru w biogazie po oczyszczeniu [$g \cdot m^{-3}$],

RE – Efektywność oczyszczania [%].

Efektywność oczyszczania w przypadku filtrów BTF wynosi 95-99% [2].

Zraszanie złoża filtracyjnego wymaga zapewnienia odpowiedniego przepływu, który można policzyć ze wzoru:

$$Q_{pomp} = TLV \cdot \pi \cdot \frac{D^2}{4} [m^3 \cdot h^{-1}] \quad [18] \quad (3)$$

gdzie:

Q_{pomp} – wymagane natężenie przepływu pompy cyrkulacyjnej [$m^3 \cdot h^{-1}$],

(ang. trickling liquid velocity) – prędkość strugi cieczy [$m \cdot h^{-1}$],

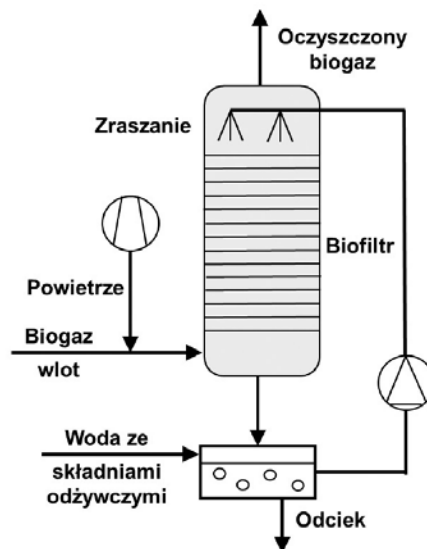
D – średnica filtra BTF [m].

Zgodnie z dostępnymi źródłami, optymalna wartość współczynnika TLV dla filtrów BTF wynosi $15 m \cdot h^{-1}$ [18]. Wysokość podnoszenia pompy cyrkulacyjnej musi pozwolić na pokonanie oporów przepływu wynikających m.in. z wysokości hydraulicznej kolumny filtracyjnej oraz oporów miejscowych.

Jednym z problemów spotykanych w przypadku filtrów BTF jest potencjalny wzrost oporu przepływu, który może wystąpić w wyniku nadmiernego wzrostu biomasy [2]. Układ powinien być wyposażony w system ogrzewania cieczy obiegowej, w celu utrzymania optymalnych warunków dla mikroorganizmów.

Filtry biologiczne mają zwykle cylindryczną budowę. Zależność pomiędzy wysokością a średnicą kolumny powinna wynosić w zakresie 5-10, w celu zapewnienia płynnego przepływu biogazu i uniknięcia nadmiernego spadku ciśnienia wzdłuż złoża. Średnica filtra standardowo wynosi od 1 do 2 m [18].

Koszty: koszty inwestycyjne rosną wraz z wielkością objętości filtra, która z kolei zależy od przepływu biogazu i stężenia H_2S . Wysokie nakłady inwestycyjne dla filtrów BTF wynikają przede wszystkim z konieczności budowy dużego, odpornego chemicznie



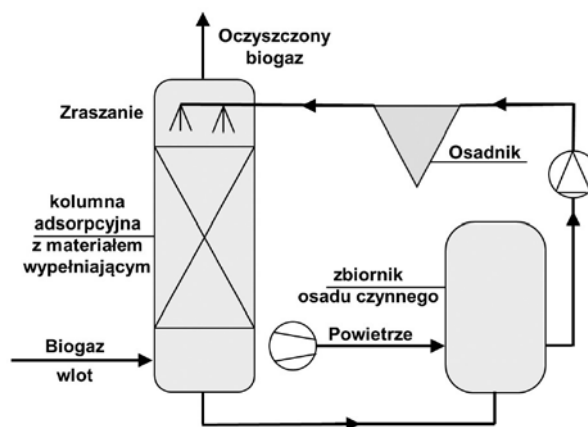
Rys. 1 schemat ideowy biofiltra z warstwą nawadnianą przeznaczonego do odsiarczania biogazu, opracowanie własne na podstawie [24]

Fig.1 Conceptual diagram of a biotrickling filter for biogas desulfurization, own elaboration based on [24]

zbiornika o znacznej kubaturze, użycia odpowiednich materiałów do konstrukcji i wypełnienia, a także instalacji układów recyrkulacji cieczy i napowietrzania. Źródła szacują koszt inwestycyjny na ok. 1,48 \$/m³ biogazu [2, 20]. Koszt operacyjny wynika z energii potrzebnej do zasilenia m.in. dmuchawy doprowadzającej powietrze, pompy recyrkulacji cieczy oraz układu sterowania i monitorowania systemu. Szacuje się, że koszt ten wynosi ok. 0,01 \$/m³ biogazu [2].

Bioskrubery (BS – ang. Bioscrubbers)

Bioskrubery (BS) to filtry składające się z kolumny absorpcyjnej połączonej ze zbiornikiem osadu czynnego (rys. 2). W kolumnie kontaktowej siarkowodor absorbowany jest przez ciecz, natomiast w zbiorniku z osadem czynnym dochodzi do jego biologicznego utleniania przez mikroorganizmy. W kolumnie, która zwykle wypełniona jest losowo zorientowanymi elementami z tworzywa sztucznego (np. pierścienie Raschiga), związki siarki przenikają do fazy wodnej, która następnie kierowana jest do zbiornika osadu czynnego.



Rys. 2 Ideowy schemat instalacji bioskrubera, opracowanie własne na podstawie [18]

Fig.2 Schematic diagram of Bioscrubber, own elaboration based on [18]

Do zbiornika doprowadzane jest powietrze, które wspomaga proces utleniania. W tym przypadku biogaz nie miesza się bezpośrednio z powietrzem, co zapobiega dodatkowemu zanieczyszczeniu biogazu. Do oddzielenia biomasy odpadowej i siarki elementarnej z cieczy cyrkulacyjnej, wymagany jest dodatkowy element układu – osadnik [2].

Odpowiednio przygotowany biogaz wprowadzany jest do kolumny absorpcyjnej, w której woda przepływa w przeciwnym kierunku (typowe zużycie wody wynosi 0,18-0,23 m³/m³ biogazu i zależy od ciśnienia w kolumnie oraz temperatury gazu) [9]. W kolumnach, w celu zwiększenia powierzchni kontaktu między fazami, stosuje się wypełnienie. Oczyszczony biogaz odprowadzany jest w górnej części kolumny. Metoda pozwala na osiągnięcie stopnia czystości biogazu wynoszący nawet do 5 mg/m³ biogazu [1, 19] i jest stosowana głównie w dużych instalacjach. Pozwala na efektywne usuwanie H₂S przy przepływie biogazu wynoszącym od 100 do nawet 10 000 m³/h [19].

Możliwe są dwa warianty układu: jeden z systemem regeneracji wody, umożliwiającym jej oczyszczenie i ponowne wykorzystanie, oraz drugi – w którym woda wykorzystywana jest jednorazowo. W pierwszym przypadku, ponieważ metan również jest częściowo rozpuszczany w wodzie, nasycona woda kierowana jest najpierw do zbiornika odgazowującego. W zbiorniku poprzez zmniejszenie ciśnienia (do 2-4 bar) możliwe jest odzyskanie metanu z wody, którego zawartość wynosi zwykle 5-6% [9]. Następnie woda kierowana jest do drugiej kolumny, w której oczyszczanie następuje poprzez kontakt z doprowadzonym powietrzem, parą wodną lub gazem obojętnym. W zbiorniku następuje desorpcja CO₂ z wody do powietrza, które następnie odprowadzone jest do atmosfery [8].

W przypadku, gdy woda jest regenerowana i używana do procesu kilka razy, istnieje zagrożenie, że instalacja ulegnie korozji z powodu kwasu siarkowego obecnego z procesu utleniania siarkowodoru. Woda musi zostać okresowo wymieniana – zwykle objętość wody zużywanej w ciągu dnia wynosi około 0,5 do 5 m³, ale wartość ta zależy od środowiska pracy i wielkości instalacji [19].

Mimo, że metoda pozwala na bardzo wysoki stopień oczyszczenia, to zasadne jest wcześniejsze zgrubne odsiarczenie biogazu. Płuczka wodna jest w stanie skutecznie oczyścić biogaz o stężeniu wejściowym H₂S do 2500 ppm. Wcześniejsze oczyszczenie jest pomocne w celu uniknięcia zatykania i zanieczyszczenia układu regeneracyjnego oraz uniknięcia znacznych emisji H₂S do atmosfery [1, 19, 8].

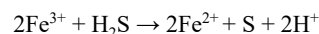
Koszty: metoda pozwala usunąć z biogazu zarówno siarkowodor (H₂S) jak i dwutlenek węgla (CO₂). Usuwanie związków z biogazu różni się kosztami. Wynika to przede wszystkim z różnic we właściwościach fizykochemicznych oraz stężeń związków w biogazie. Siarkowodor cechuje się znacznie większą rozpuszczalnością w wodzie niż CO₂, co oznacza, że może być efektywnie usuwany przy znacznie mniejszym zużyciu wody oraz energii. Ponadto, dwutlenek węgla występuje w biogazie w znacznie większej ilości, dlatego jego usuwanie wymaga większego przepływu wody, wyższego ciśnienia roboczego oraz bardziej rozbudowanego systemu regeneracji. W praktyce, podstawowym zastosowaniem metody jest redukcja zawartości CO₂ w biogazie. Dostępne dane dotyczące zużycia energii i kosztów eksploatacyjnych odnoszą się niemal wyłącznie do procesu usuwania CO₂. W przypadku usuwania siarkowodoru, w celu zwiększenia rozpuszczalności H₂S i poprawy skuteczności procesu, woda stosowana do jego usuwania często wzbogacana jest o środki zasadowe. Przykładem takiego rozwiązania jest technologia Sulfurex (absorpcja H₂S w roztworze zasadowym NaOH). Koszty inwestycyjne takich rozwiązań szacuje się na 2,33 \$/m³, a koszty operacyjne 0,018 \$/m³ [20]. Analiza kosztów systemu przy jednoczesnym usuwaniu H₂S i CO₂ została natomiast przedstawiona w rozdziale poświęconym usuwaniu dwutlenku węgla.

3.5. Absorpcja w roztworach związków chelatowych żelaza (III)

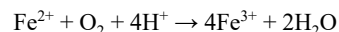
Proces usuwania H₂S za pomocą roztworów związków chelatowych to proces chemicznej absorpcji gazu (H₂S) do cieczy. W tej technologii siarkowodor zostaje zaabsorbowany przez wodny roztwór zawierający kompleks żelaza (III) z organicznymi ligandami. Jonem centralnym w związku chelatowym jest jon żelaza o trójwartościowym stanie utlenienia Fe³⁺. Jako ligandy najczęściej stosowane są

kwasy: etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), nitrylotrioctowy (NTA) lub hydroksyetylenodiaminotrioctowy (HEDTA) [24].

Zanieczyszczony biogaz przepływa przez kolumnę absorpcyjną wypełnioną roztworem chelatowym żelaza (III), który absorbuje cząsteczki H₂S przenosząc je do fazy ciekłej. Siarkowodor reaguje z jonami żelaza (III) – zachodzi proces, w wyniku którego powstaje siarka elementarna, a jony żelaza (III) Fe³⁺ ulegają redukcji do jonów żelaza (II) Fe²⁺ [24, 1]:

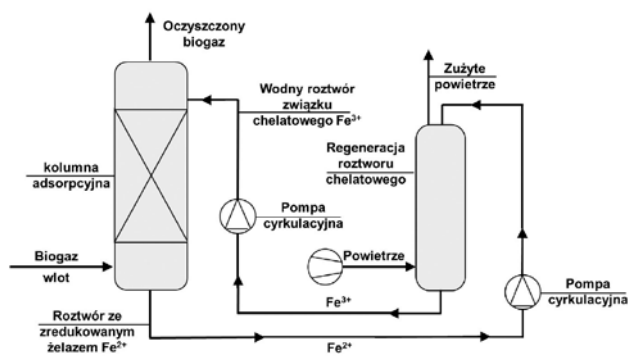


Aby proces zachodził w sposób ciągły, roztwór wymaga regeneracji do formy Fe³⁺, co następuje w osobnym zbiorniku. Roztwór przepływa do kolumny, do której doprowadzone jest powietrze. Następuje natlenianie roztworu – gazowy tlen (O₂) zawarty w powietrzu rozpuszcza się w wodzie:



Jest to metoda stosowana w skali przemysłowej. Komercyjne nazwy rozwiązań, które są oparte na tej technologii to: Sulferox, Lo-Cat i IGIN-G-Chelate [24].

Istotną kwestią jest zapewnienie optymalnego stosunku pomiędzy natężeniem przepływu roztworu, a natężeniem przepływu biogazu, przy zagwarantowaniu ścisłego kontaktu między fazami. Jeśli wartość stosunku będzie mniejsza od optymalnej, może to doprowadzić do niskiej wydajności procesu, natomiast jeśli wartość jest wyższa, spowoduje to nieuzasadnione zwiększenie kosztów operacyjnych [24].



Rys. 4. Ideowy schemat układu absorpcji H₂S w roztworach związków chelatowych żelaza(III) opracowanie własne na podstawie [24, 1]

Fig. 4. Schematic diagram of hydrogen sulfide (H₂S) absorption in ferric chelate solutions – own elaboration based on [24, 1]

Metoda działa skutecznie bez konieczności stosowania dodatkowego ciepła [1]. Do głównych zalet metody należy wysoka efektywność. Rozwiązanie LO-CAT pozwala na osiągnięcie zawartości H₂S na wylocie z systemu oczyszczania poniżej 2 mg/m³ przy wysokich stężeniach na wlocie 500-30000 mg/m³ [4].

Podczas oczyszczania biogazu powstaje siarka elementarna, która wytrąca się w postaci drobnych cząstek. Aby zapobiec ich akumulacji i ewentualnym problemom operacyjnym, konieczne jest ich regularne usuwanie [6]. Można to zrealizować za pomocą filtracji, która polega na mechanicznej separacji cząstek z roztworu lub sedymentacji, która następuje w wyniku różnicy gęstości. Jak wskazują niektóre źródła, średnica cząstek siarki wzrasta wraz z czasem recykulacji – początkowo wynosi około 4 μm, a po 10 godzinach może przekraczać 10 μm, co umożliwia ich skuteczną separację [6].

Koszty: Główne koszty operacyjne wynikają ze zużycia energii elektrycznej wymaganej do zasilenia pomp i dmuchaw oraz ewentualnego sprężenia gazu przed wprowadzeniem do kolumny absorpcyjnej [1]. Koszty związane są również z koniecznością wymiany roztworu

Tabela 2 Zestawienie wybranych metod usuwania siarkowodoru H₂S z biogazu, opracowanie własne
Table 2 Summary of selected hydrogen sulfide (H₂S) removal methods from biogas – own elaboration

Metoda	Zasada działania	Max. H ₂ S wlot [mg/m ³]	Min. H ₂ S wlot [mg/m ³]	Koszty*	
				CAPEX	OPEX
Mikroaeracja powietrza (in-situ)	Metoda biologiczna utlenianie H ₂ S przez mikroorganizmy	4000 [12]	20 [1, 12]	0,016 \$/m ³ [20]	ok. 0,003 \$/m ³ [5,20]
Biofiltr z systemem nawadniania (BTF)	Metoda biologiczna utlenianie H ₂ S przez mikroorganizmy	3000 [16]	75 [4]	1,48 \$/m ³ [2]	0,01 \$/m ³ [2]
Bioskruker (BS)	Metoda biologiczna utlenianie H ₂ S przez mikroorganizmy	30000 [4]	30 [15]	0,16 \$/m ³ [2]	0,02 \$/m ³ [2]
Absorpcja wodna (płuczka wodna)	Metoda fizyczna Absorpcja w wodzie	3500 [19,8]	5 [1,19]	2,33 \$/m ³ [20]**	0,018 \$/m ³ [20]**
Absorpcja w roztworach związków chelatowych żelaza (III)	Metoda chemiczna Absorpcja w roztworach chelatowych	30000 [4]	2	0,17 \$/m ³ [1,20]	0,07 \$/m ³ [1,20]

* Podane wartości pochodzą w większości z wcześniejszych opracowań i mogą nie odzwierciedlać obecnych warunków rynkowych; koszty energii ulegają ciągłym zmianom, co znacząco wpływa na koszty operacyjne. Dlatego wartości te należy traktować jedynie poglądowo.

**Koszt absorpcji H₂S w roztworze zasadowym NaOH. Koszt systemu do usuwania H₂S i CO₂ przedstawiono w części dot. usuwania CO₂.

roboczego, który z czasem ulega degradacji. Szacuje się, że koszty operacyjne instalacji wynoszą 0,07 \$/m³ [20].

Natomiast na koszt inwestycyjny wpływa przede wszystkim wielkość instalacji i stężenie siarkowodoru w biogazie. Koszt generują zbiorniki, pompy, system napowietrzania i aparatura odporna na korozję, a także system regeneracji roztworu. Koszt inwestycyjny szacuje się na ok. 0,17 \$/m³ [20].

3.6. Usuwanie siarkowodoru – analiza i wnioski

W artykule przedstawiono i porównano pięć wybranych metod usuwania siarkowodoru. W pierwszej kolejności omówiono metody biologiczne, które choć charakteryzują się niskimi kosztami i pozwalają na znaczną redukcję H₂S, to jednak w większości przypadków wymagają zastosowania dodatkowych systemów oczyszczających, aby osiągnąć jakość gazu wymaganą dla zastosowań sieciowych. Metody fizykochemiczne oparte na absorpcji, takie jak płuczka wodna oraz absorpcja w roztworach związków chelatowych żelaza(III), oferują bardzo wysoką skuteczność usuwania H₂S. Są to rozwiązania, które mogą samodzielnie zapewnić odpowiednią jakość gazu bez konieczności stosowania dodatkowych etapów.

Metody absorpcyjne mimo wysokiej skuteczności są jednak obciążone wyższymi kosztami – głównie ze względu na większe zużycie energii i konieczność regeneracji roztworów. Procesy osiągają efektywność usuwania H₂S pozwalającą spełnić rygorystyczne normy dotyczące jakości biometanu, dlatego wysoki CAPEX i OPEX tych metod jest uzasadniony zdolnością do uzyskania bardzo niskich stężeń H₂S. Wybór efektywnej i dopasowanej metody odsiarczania ma kluczowe znaczenie – przy podejmowaniu decyzji należy uwzględnić przede wszystkim skalę instalacji, skład chemiczny biogazu oraz dostępne zasoby techniczne i finansowe.

4. Usuwanie dwutlenku węgla

Dwutlenek węgla, jako drugi pod względem udziału składnik biogazu, musi zostać usunięty w procesie jego oczyszczania do postaci biometanu, ponieważ obniża wartość energetyczną gazu. Usunięcie CO₂ pozwala uzyskać gaz o wysokiej, niemal całkowitej zawartości metanu, co umożliwia osiągnięcie wymaganego ciepła spalania gazu. Proces usuwania dwutlenku węgla jest skomplikowany i wiąże się z wysokimi kosztami. Poniżej przedstawiono najbardziej efektywne i najczęściej spotykane metody usuwania CO₂ zgodnie z raportem EBA (European Biogas Association) „Statistical Report 2023”.

4.1. Separacja membranowa

Separacja membranowa polega na zastosowaniu specjalnych materiałów filtracyjnych, które umożliwiają zatrzymanie jednego lub więcej składników z przepływającej mieszaniny gazowej. Techniki membranowe umożliwiają separację nie tylko dwutlenku węgla, ale również siarkowodoru (choć nie jest to optymalne rozwiązanie). Rozdzielenie zachodzi na skutek różnic w szybkości transportu poszczególnych substancji.

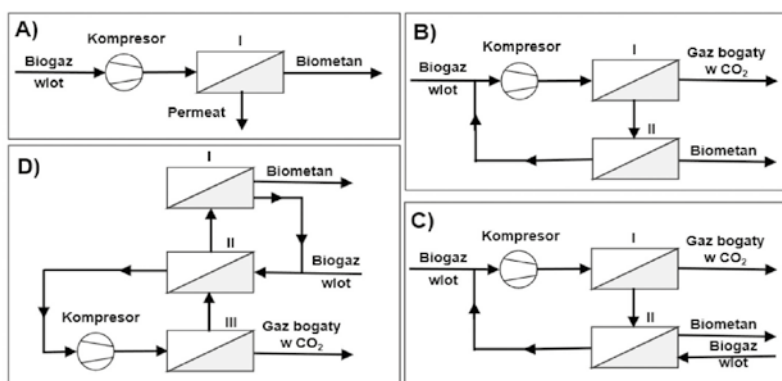
Wyróżnia się następujące rodzaje sił napędowych wywołujące transport substancji przez membranę: procesy ciśnieniowe, różnica stężeń, różnica temperatur oraz różnica potencjału elektrycznego [24]. W przypadku biogazu proces separacji membranowej opiera się na przenikaniu gazów przez pory membrany z różną selektywnością – proces, w których siłą napędową jest różnica stężeń.

Selektywność membrany jest miarą wskazującą na praktyczne możliwości rozdzielania składników mieszaniny. Wielkość tę można określić z równania definiującego tzw. współczynnik separacji (α_{ij}), gdzie i oraz j to dwa składniki, które mają ulec rozdzielaniu [22]:

$$\alpha_{ij} = \frac{c_i^II / c_j^II}{c_i^I / c_j^I}$$

gdzie:

c_i^I, c_j^I – stężenia składników i oraz j w mieszaninie gazu w nadawie,
 c_i^II, c_j^II – stężenia składników i oraz j w mieszaninie gazu w permeacie.



Rys. 5 Konfiguracja membran w separacji membranowej: A) konfiguracja jednostopniowa, B) konfiguracja dwustopniowa z recyrkulacją, C) konfiguracja dwustopniowa z przemiataniem, D) konfiguracja trzystopniowa z przemiataniem, opracowanie własne na podstawie [9]

Fig.5 Membrane configurations in membrane separation: A) single-stage configuration, B) two-stage configuration with recirculation, C) two-stage configuration with sweep gas, D) three-stage configuration with sweep gas, own elaboration, based on [9]

Membrany stosowane do oczyszczania biogazu są blisko 20 razy bardziej przepuszczalne dla CO_2 niż dla CH_4 [9, 22] przy czym współczynniki selektywności CO_2/CH_4 sięgają nawet do 1000/1.

W procesach separacji gazów wykorzystuje się membrany o budowie symetrycznej i asymetrycznej. W przypadku pierwszych, membrana ma jednorodną budowę z jednolitą strukturą w przekroju, natomiast membrany asymetryczne posiadają cienką warstwę aktywną (odpowiada za selektywność składników) i porowaty podkład (zapewnia stabilność i wytrzymałość membrany, ale nie uczestniczy w separacji).

Membrana może mieć kształt płaskiej folii, kapilary albo tzw. włókna kapilarnego [22]. Przy oczyszczaniu biogazu głównie stosuje się membrany kapilarne [9]. Z powodu małych rozmiarów światła membrany kapilarnej, które wynosi od 200 do 10 μm [22], wymuszanie przepływu wymaga stosowania wysokich ciśnień. Typowe ciśnienie robocze dla separacji membranowej biogazu wynosi od 7 do 20 barów [9]. Dlatego membrana musi być wykonana z materiału, który będzie wytrzymały mechanicznie. Małe rozmiary otworów mogą również doprowadzić do zablokowania jej kanałów, co zmniejsza efektywność procesu i prowadzi do zwiększenia kosztów jego przeprowadzenia.

W technice separacji gazów wyróżnia się trzy główne typy membran: nieorganiczne, polimerowe i mieszane, z czego membrany polimerowe są najczęściej stosowane [9]. Materiały z tej grupy posiadają wysoką wytrzymałość mechaniczną i termiczną, a dodatkowo ich wytwarzanie nie wymaga stosowania skomplikowanych technik. Do tej grupy materiałów zalicza się np. poliamid, poliwęglan oraz octanu celulozy (materiał preferowany, głównie ze względu na niski koszt produkcji) [9].

Proces separacji membranowej można podzielić na: jednostopniowy, dwustopniowy z kaskadą gazową, dwustopniowy z pętlą recyrkulacyjną oraz dwustopniowy lub trzystopniowy z „wymiatającym” strumieniem biogazu (rys. 5). Zawartość metanu (CH_4) po procesie oczyszczania metodą membran mieści się w granicy 90-99% [9, 22]. Biogaz jest oczyszczany maksymalnie do 92% CH_4 w systemach jednoetapowych, natomiast aby osiągnąć biometan o wysokiej czystości (powyżej 95% CH_4) stosuje się wieloetapowe oczyszczanie (dwie lub trzy) membrany. Moduły wielostopniowe poprawiają odzysk CH_4 z 80% do nawet 99% [14]. Mimo, że usuwanie siarkowodoru (H_2S) jest technicznie możliwe w tej technologii, zaleca się aby odsiarczanie zostało zrealizowane na wcześniejszym etapie. Siarkowodor jest agresywny chemicznie i może uszkadzać membrany polimerowe, dlatego większość systemów membranowych wymaga wcześniejszego usunięcia H_2S . Obecność składnika w strumieniu gazu może prowadzić do degradacji membran, co skutkuje obniżeniem ich wydajności.

Proces oczyszczania wiąże się z koniecznością sprężania biogazu – wraz ze wzrostem ciśnienia, wzrasta również temperatura gazu, dlatego membrany muszą być odporne na wysokie temperatury (do 60°C). Technologia separacji membranowej ze względu na efektywność energetyczną, prostą konstrukcję oraz łatwość skalowania i budowy modułów jest szeroko stosowana. Kluczowe zalety separacji membranowej to głównie prostota procesu ze względu na modułową i prostą konstrukcję. Jest to metoda fizyczna, więc nie wymaga również stosowania niebezpiecznych lub toksycznych środków (brak dodatkowych produktów ubocznych). Separacja membranowa charakteryzuje się mniejszym wymaganiem odnośnie zajmowanych powierzchni oraz łatwością obsługi instalacji [22].

Do wad technologii zalicza się niższą efektywność oczyszczania biogazu w porównaniu z innymi metodami (strata 1-6% CH_4 , ponieważ metan w pewnym stopniu również przedostaje się przez pory membrany pod ciśnieniem) oraz zagrożenie związane z zablokowaniem kanałów kapilarnych – znaczny wzrost kosztów prowadzenia procesu oraz spadek efektywności. Cena membran zależy głównie

od materiału i technologii w jakiej została wykonana, ich żywotność w technologii oczyszczania biogazu ocenia się między 5 a 10 lat.

Separacja membranowa jest wrażliwa na obecność zanieczyszczeń w biogazie, takich jak siloksany, siarkowodor (H_2S), para wodna i oleiste cząstki. Składniki te mogą prowadzić do chemicznego uszkodzenia membran, co znacząco skraca ich żywotność i obniża efektywność separacji [22, 9]. Cząstki stałe można usunąć np. za pomocą filtrów włókninowych zainstalowanych w rurach.

Koszty: Koszty operacyjne wynikają przede wszystkim z kosztów energii zużywanej przez sprężarki oraz z konieczności okresowej wymiany zużytych membran (żywotność 5-10 lat). Proces przebiega pod średnim lub wysokim ciśnieniem, co wiąże się ze zużyciem energii w zakresie 0,2–0,38 kWh/ m^3 [14]. Szacunkowe koszty operacyjne oczyszczania biogazu metodą membranową wynoszą w zakresie 15,8 – 10,1 € za m^3/h (przy wydajności 100-500 m^3/h) [22]. Koszty inwestycyjne wiążą się z kosztem modułów membranowych oraz systemem sprężania gazu – niezbędne są sprężarki i odpowiednia infrastruktura do ich obsługi. Koszt membran zależy od zastosowanego materiału i technologii (np. membrany polimerowe, ceramiczne). Koszty inwestycyjne szacuje się na 6000 – 2500 € za m^3/h (dla wydajności biogazowni w zakresie 100-400 m^3/h) oraz 2000 € za m^3/h (dla wydajności powyżej 1000 m^3/h) [14].

4.2. Absorpcja wodna (płuczka wodna)

Technologia została przedstawiona w części poświęconej technologii usuwania siarkowodoru, ponieważ pozwala skutecznie usunąć zarówno dwutlenek węgla jak również siarkowodor. Metoda polega na różnicy rozpuszczalności składników biogazu w wodzie. W temperaturze 25°C rozpuszczalność dwutlenku węgla jest 36 razy większa niż metanu, a siarkowodoru nawet 73 razy (zgodnie z prawem Henry’ego) [9]. Schemat technologiczny przedstawiono na rys. 3.

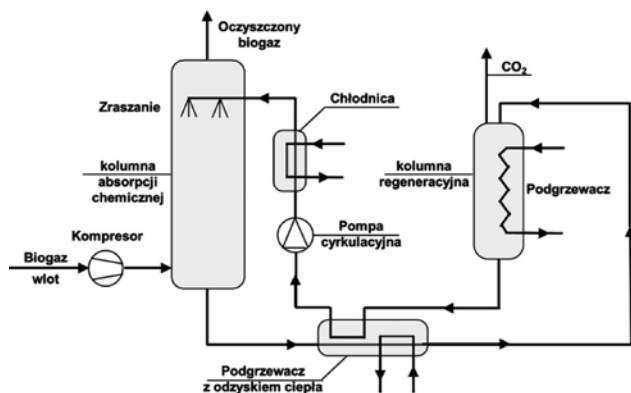
Metoda pozwala na osiągnięcie zawartości CH_4 powyżej 97% przy przepływach od 10-10000 m^3/h . W rzeczywistych układach w normalnej eksploatacji odnotowuje się straty CH_4 rzędu 8-10% [8].

Koszty: Koszty inwestycyjne zmniejszają się wraz ze wzrostem przepustowości – są niższe przy wyższych wydajnościach. Większa instalacja wykorzystuje te same elementy (kolumnę kontaktową, pompy, sprężarki) efektywniej, co obniża koszty jednostkowe materiałów i montażu. Koszty wynoszą w zakresie od 5000 do 2000 € za m^3/h dla wydajności od 250 do 500 m^3/h i pozostają stałe na poziomie 1000 € za m^3/h przy wydajności powyżej 700 m^3/h [8].

W przypadku kosztów operacyjnych, głównie wynikają one z konieczności zasilenia układu w energię elektryczną na potrzeby: sprężania biogazu, obiegu cieczy cyrkulacyjnej, a także do schłodzenia biogazu. Szacuje się, że na poszczególne elementy wymagane są następujące ilości energii [8]: do sprężenia gazu (0,10–0,15 kWh/ m^3), do zasilenia pompy cyrkulacyjnej wody (0,05–0,1 kWh/ m^3), na potrzeby schłodzenia biogazu – w przypadku chłodzenia wodnego (0,01–0,05 kWh/ m^3). Pozostałe koszty związane są z cyrkulacją dużych objętości wody – koszt wody stanowi istotną część OPEX tej metody i nie może być pomijany. Choć wodę można regenerować, należy ją okresowo wymieniać (około 0,5 do 5 m^3 w ciągu doby). OPEX szacuje się na poziomie 14 – 9,1 € za m^3/h dla wydajności od 100 do 500 m^3/h [22].

4.3. Absorpcja chemiczna (płuczka aminowa)

Płuczka aminowa to metoda usuwania dwutlenku węgla (CO_2) z biogazu, która opiera się na absorpcji chemicznej. Proces ten polega na reakcji chemicznej pomiędzy CO_2 a roztworem amin i pozwala na skuteczne oddzielenie go od pozostałych składników biogazu. Metoda bazuje na takich samych zasadach jak płuczka wodna, ale zamiast wody do absorpcji dwutlenku węgla wykorzystywane są organiczne związki aminowe.



Rys. 6 Schemat instalacji chemicznej absorpcji do oczyszczania biogazu z CO_2
Fig.6 Diagram of a chemical absorption system for CO_2 removal from biogas

Biogaz jest wprowadzany do kolumny absorpcyjnej, gdzie dochodzi do kontaktu z wodnym roztworem aminy, którą zwykle stanowi monoetanolamina (MEA). Można stosować także inne roztwory takie jak dietanolamina (DEA), diglikoloamina (DGA), czy N-metylodietanolamina (MDEA), natomiast to MEA ma najwięcej zalet – charakteryzuje się niską lepkością i wysoką pojemnością sorpcyjną [9].

Proces w odróżnieniu od płuczki wodnej zachodzi pod niższym ciśnieniem operacyjnym wynoszącym 1-2 bar [19]. W kolumnie absorpcyjnej biogaz oraz roztwór aminowy przepływają przeciwnie do kierunku przepływu. Metoda pozwala na usunięcie z biogazu zarówno dwutlenku węgla, jak i siarkowodoru, które w kolumnie są absorbowane przez roztwór amin (maksymalna zawartość H_2S w biogazie może wynosić 300 ppm). Proces absorpcji przez roztwory amin to reakcja egzotermiczna, w wyniku której temperatura wzrasta do ok. 45 – 65 °C [19]. Oczyszczony gaz odprowadzany jest w górnej części komory absorpcyjnej. Metoda pozwala na osiągnięcie biometanu o zawartości metanu (CH_4) ponad 99%, przy typowych stratach CH_4 wynoszących ok. 0,1–1,2% [8]. Roztwór bogaty w CO_2 oraz H_2S jest odprowadzany do kolumny regeneracyjnej. Ciecz przepływa najpierw przez wymiennik ciepła, który odzyskuje część ciepła z roztworu za komorą regeneracyjną. Do roztworu należy doprowadzić ciepło, ponieważ proces regeneracji zachodzi przy wysokiej temperaturze ok. 120–160 °C [14]. Ciepło umożliwia przerwanie wiązań chemicznych powstałych w wyniku procesu absorpcji. Z kolumny desorpcyjnej para zawierająca CO_2 jest odprowadzana do atmosfery.

W metodzie stosuje się również chłodnicę roztworu, która zainstalowana jest w obiegu aminowym po regeneracji, aby obniżyć temperaturę cieczy zanim trafi z powrotem do kolumny. Przy wyższej temperaturze rozpuszczalność CO_2 w aminie spada, przez co skuteczność całego procesu maleje. Podstawową zaletą metody jest bardzo wysoka skuteczność oczyszczania oraz niskie ciśnienie robocze procesu, co ogranicza zużycie energii. Do głównych wad należą natomiast toksyczność roztworów aminowych, duże zapotrzebowanie na energię do regeneracji roztworu oraz ogólna złożoność procesu.

Koszty: Koszty inwestycyjne obejmują budowę kolumn (absorpcji i desorpcji), wymienników ciepła oraz całego systemu przygotowania i obiegu amin. Dużą część kosztów stanowi również zabezpieczenie antykorozyjne, ponieważ aminy w obecności CO_2 i H_2S tworzą środowisko silnie korozyjne. Koszty inwestycyjne szacuje się w zakresie 3200 € za m^3/h przy wydajności 600 m^3/h , 1500 € za m^3/h przy wydajności 1800 m^3/h i większych – kwota maleje wraz ze wzrostem wydajności [14]. Koszt operacyjny jest relatywnie wysoki z powodu intensywnego zużycia energii cieplnej potrzebnej do regeneracji absorbentu (ok. 3,3 MJ/kg CO_2). Zużycie energii do sprężania gazu i przepływu roztworu

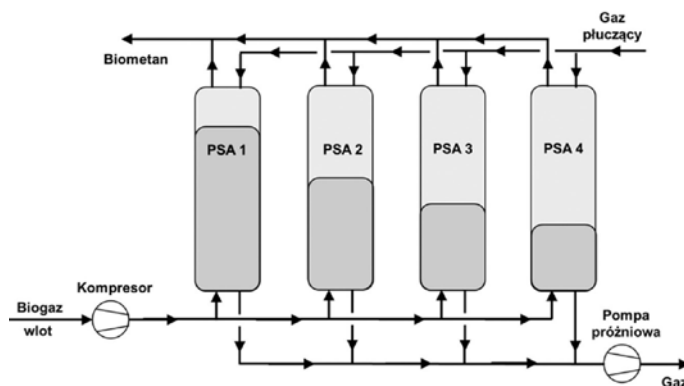
wynosi ok. 0,12–0,15 kWh/ m^3 , natomiast energia potrzebna do regeneracji aminy to ok. 0,55 kWh/ m^3 . Szacunkowy koszt operacyjny wynosi w zakresie 14,4 – 11,2 € za m^3/h przy wydajności od 100 do 500 m^3/h . [22]

4.4. Adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA)

Adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA) to technologia rozdzielania składników mieszanin gazowych poprzez selektywne adsorbowanie pod zwiększonym ciśnieniem. W tym procesie adsorbenty znajdują się w czterech połączonych naczyniach, które działają w różnych fazach: adsorpcji, dekompresji, regeneracji i ponownego sprężania [9, 8].

W pierwszym etapie – adsorpcji – sprężony biogaz o ciśnieniu 4-10 bar jest wprowadzany do dolnej części naczynia adsorpcyjnego. Następuje tam selektywna adsorpcja CO_2 , a oczyszczony gaz opuszcza górną część kolumny [14, 9]. Gdy w danej kolumnie adsorbent jest już nasycony, przepływ gazu kierowany jest do następnej kolumny, tak aby układ mógł pracować w sposób ciągły.

Wtedy następuje drugi etap – dekompresji. Stopniowe zmniejszanie ciśnienia w nasyconej kolumnie ma na celu desorpcję CO_2 – cząsteczki są uwalniane z powierzchni adsorbenta i usuwane z kolumny. Ciśnienie najpierw obniżone zostaje do 3-4 bar, następnie do ciśnienia zbliżonego do atmosferycznego, a ostatecznie do warunków zbliżonych do próżni [14].



Rys. 7 Schemat metody adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) do usuwania CO_2 – opracowanie własne na podstawie [9, 8]

Fig.7 Conceptual diagram of the Pressure Swing Adsorption (PSA) process for CO_2 removal – own elaboration based on [9, 8]

Następnym etapem jest regeneracja. Jest to etap oczyszczania, w którym część biometanu jest poddawana recykulacji do regenerowanej kolumny w celu wyparcia CO_2 . Gaz odlotowy z początkowej fazy, o wysokim stężeniu CH_4 jest ponownie doprowadzony do wlotu biogazu, w celu zmniejszenia straty CH_4 . Gaz odlotowy z późniejszego etapu regeneracji jest bogaty w CO_2 , który może być kierowany do atmosfery [14]. Regeneracja adsorbentu, znana jako cykl Skarstroma, trwa zwykle od 2 do 10 minut [8, 9]. Ostatnim etapem jest kompresja – przed ponownym rozpoczęciem fazy adsorpcji, naczynie adsorpcyjne jest ponownie stopniowo sprężane do wartości ciśnienia operacyjnego [14].

Materiał, który pełni rolę adsorbentu powinien być wysoce porowaty. Powszechnie stosowane są zeolity, materiały polimerowe i sorbenty węglowe (np. węgiel aktywny) [9]. Średnica porów musi pozwolić na skuteczne usunięcie CO_2 i jednocześnie umożliwić przepływ CH_4 . Jest to możliwe przy zastosowaniu odpowiednich sit molekularnych, ponieważ cząsteczka CO_2 ma mniejszą średnicę kinetyczną niż CH_4 [19].

Ważne jest, aby przed wprowadzeniem gazu do systemu przeprowadzić jego odsiarczanie. Siarkowodor może być adsorbowany, co skutkuje niszczeniem struktury materiału oraz prowadzi do spadku efektywności procesu [19, 9]. Biogaz oczyszczony metodą PSA po-

siada zawartość metanu CH₄ na poziomie 96–98%, przy stratach CH₄ poniżej 4%. Dodatkowo, metoda pozwala na usuwanie również N₂ i O₂, co wyróżnia ją na tle innych [8]. Technologia PSA, bazująca na selektywnej adsorpcji CO₂ na złożu stałym, jest wrażliwa na obecność pary wodnej i zanieczyszczeń chemicznych, które mogą zajmować miejsca aktywne adsorbentu i prowadzić do jego przedwczesnego zużycia. Szczególnie wrażliwe są adsorbenty typu węgiel aktywny i zeolity, które tracą zdolności separacyjne w obecności wilgoci.

Koszty: Koszty inwestycyjne wynikają ze skomplikowanych układów kolumnowych z automatycznymi zaworami oraz adsorbentu (komercyjne instalacje oczyszczania biogazu składają się z co najmniej 4 kolumn). Koszty wynoszą 2700 € za m³/h dla instalacji o wydajności oczyszczania 600 m³/h do 1500 € za m³/h dla instalacji o wydajności 2000 m³/h [14]. Koszty operacyjne w metodzie PSA wynikają głównie ze sprężania biogazu oraz konserwacji systemu adsorpcyjnego. Adsorbenty wymagają regeneracji lub wymiany, a cykliczna praca instalacji wiąże się ze znacznym zużyciem energii elektrycznej (0,2 kWh/m³, a jeśli jednostka wyposażona jest w układ osuszania, dodatkowe 0,17 kWh/m³ [8]). To przekłada się na koszt operacyjny w zakresie 12,8 – 9,2 € za m³/h dla wydajności od 100 do 500 m³/h.

4.5. Usuwanie CO₂ – analiza i wnioski

Wybór optymalnej metody usuwania CO₂ z biogazu powinien być uzależniony od skali instalacji, dostępności energii oraz stopnia zanieczyszczenia biogazu innymi związkami. Żadna z metod nie jest jednoznacznie najlepsza – każda wymaga kompromisu między kosztami, efektywnością, a warunkami eksploatacyjnymi. Analiza danych wskazuje, że przy większych wydajnościach instalacji koszty inwestycyjne (CAPEX) jednostkowo się stabilizują i utrzymują na zbliżonym poziomie niezależnie od wybranej technologii. Koszty operacyjne (OPEX) również wykazują tendencję spadkową w przeliczeniu na jednostkę przetwarzanego gazu, co może wynikać z tzw. efektu skali. Większe instalacje mogą efektywniej wykorzystywać

energię i zasoby techniczne, a także lepiej rozkładać koszty stałe na większy wolumen produkcji. Należy zaznaczyć, że wartości CAPEX i OPEX przedstawione w tab. 3 pochodzą z dostępnych źródeł opublikowanych w różnych latach, co oznacza, że mogą nie odzwierciedlać aktualnych kosztów ze względu na zmieniające się ceny m.in. energii. Dlatego przy analizie przedstawionych powyżej wyników, wartości te traktowano orientacyjnie, mając na uwadze ich zależność od kontekstu czasowego oraz zmiennych uwarunkowań ekonomicznych.

Wnioski

Przeprowadzona analiza techniczno-ekonomiczna wybranych metod oczyszczania biogazu do biometanu pozwala na sformułowanie wniosków dotyczących zarówno efektywności technologicznej, jak i uwarunkowań ekonomicznych tych procesów. W artykule omówiono dwa główne etapy oczyszczania biogazu: usuwanie siarkowodoru (H₂S) oraz usuwanie dwutlenku węgla (CO₂), z których każdy ma kluczowe znaczenie dla końcowej jakości biometanu.

W zakresie odsiarczania zauważono, że choć metody biologiczne charakteryzują się niskimi kosztami, to nie zawsze zapewniają skuteczne obniżenie stężenia siarkowodoru do poziomu dopuszczalnego. W wielu przypadkach konieczne jest uzupełnienie ich o dodatkowy etap oczyszczania. Z kolei technologie oparte na absorpcji wodnej i chemicznej mimo wyższych nakładów oferują większą niezawodność i stabilność procesu, umożliwiając osiągnięcie wymaganych parametrów czystości gazu w jednym etapie.

W przypadku separacji CO₂ wszystkie analizowane metody (PSA, absorpcja wodna, separacja membranowa oraz płuczki aminowe) pozwalają na skuteczne usunięcie CO₂ i osiągnięcie odpowiedniego poziomu czystości biometanu. Poszczególne technologie różnią się jednak istotnie pod względem kosztów, energochłonności oraz wrażliwości na inne zanieczyszczenia biogazu.

Tabela 3. Zestawienie wybranych metod usuwania dwutlenku węgla CO₂ z biogazu, opracowanie własne

Table 3 Summary of selected CO₂ removal methods from biogas – own elaboration

Metoda	Separacja membranowa	Absorpcja wodna (płuczka wodna)	Absorpcja chemiczna (płuczka aminowa)	Absorpcja zmiennociśnieniowa (PSA)
Podstawa procesu	Przenikanie permeatu przez membranę	Absorpcja fizyczna	Absorpcja chemiczna	Adsorpcja
Udział metanu w biometanie	90-99 % [9, 22]	> 97 % [8]	do 99 % [8]	96–98% [8]
Ciśnienie operacyjne	7 – 20 bar [9]	6-20 bar [9]	1-2 bar [19]	4-10 bar [14, 9]
Temperatura operacyjna	25 – 60 °C [14]	Optymalnie 20-25 °C	45 – 65 °C [19]	50–60 °C [14]
CAPEX	6000-2500 € za m ³ /h dla wydajności biogazowni w zakresie 100-400 m ³ /h [14] 2000 € za m ³ /h przy wydajności biogazowni powyżej 1000 m ³ /h [14]	5000-2000 € za m ³ /h dla wydajności biogazowni w zakresie 250-500 m ³ /h [8] 1000 € za m ³ /h przy biogazowni wydajności powyżej 700 m ³ /h [8]	3200 € za m ³ /h przy wydajności 600 m ³ /h [14] 1500 € za m ³ /h przy wydajności >1800 m ³ /h [14]	2700 € za m ³ / przy wydajności 600 m ³ /h [14] do 1500 € za m ³ /h dla instalacji o wydajności 2000 m ³ /h [14]
Zużycie energii	0,2–0,38 kWh/m ³ [14]	sprężanie: 0,10-0,15 kWh/m ³ [8] pompa obiegowa: 0,05-0,1 kWh/m ³ [8] chłodzenie: 0,01-0,05 kWh/m ³ [8]	sprężanie biogazu i przepływ roztworu: 0,12–0,15 kWh/m ³ [22] regeneracja aminy: ok. 0,55 kWh/m ³ [22]	cykliczna praca układu: 0,2 kWh/m ³ [8] osuszanie (opcjonalnie) 0,17 kWh/m ³ [8]
OPEX	15,8 – 10,1 € za m ³ /h dla wydajności 100-500 m ³ /h [22]	14 – 9,1 € za m ³ /h dla wydajności 100-500 m ³ /h [22]	14,4 – 11,2 € za m ³ /h dla wydajności 100-500 m ³ /h [22]	12,8 – 9,2 € za m ³ /h dla wydajności 100-500 m ³ /h [22]

W szczególności porównując prostsze technologicznie rozwiązania, takie jak absorpcja wodna, z zaawansowanymi systemami opartymi na absorpcji aminowej, zauważa się, że wyższe koszty inwestycyjne i operacyjne wiążą się bezpośrednio z możliwością uzyskania bardzo wysokiej czystości biometanu przy niskich stratach metanu.

Można więc wywnioskować, że wyższe nakłady ponoszone w przypadku niektórych technologii wynikają z konieczności technologicznej i przekładają się bezpośrednio na jakość oraz bezpieczeństwo procesu oczyszczania biogazu. Można również wskazać, że wzrost skali produkcji przynosi wymierne korzyści – większe jednostki charakteryzują się niższymi jednostkowymi kosztami operacyjnymi oraz lepszą integracją procesów energetycznych.

Oczyszczanie biogazu do jakości biometanu, to proces, który wiąże się z nieuniknionym zużyciem energii i wynika on bezpośrednio z wymagań dotyczących końcowej czystości gazu. Każdy z analizowanych procesów niezależnie od przyjętej technologii wymaga określonego nakładu energetycznego, niezbędnego do usunięcia zanieczyszczeń siarkowych oraz dwutlenku węgla. Zużycie energii w tych procesach nie jest parametrem swobodnie podlegającym optymalizacji. Osiągnięcie minimalnego stężenia H_2S , czy wysokiej zawartości metanu wiąże się z koniecznością zużycia określonej ilości energii, której nie można znacząco ograniczyć bez pogorszenia jakości biometanu.

Ewentualna optymalizacja kosztów związanych z procesami oczyszczania biogazu nie wynika z możliwości istotnego ograniczenia zużycia energii, lecz przede wszystkim z dostępu do tańszych źródeł jej pozyskania. Jedynym realnym sposobem obniżenia kosztów operacyjnych jest wykorzystanie tanich, odnawialnych źródeł energii, takich jak np. instalacje fotowoltaiczne, biogaz z własnej produkcji czy w niektórych przypadkach odpadowe ciepło procesowe.

Wybór odpowiednio dopasowanej, efektywnej metody może przyczynić się do obniżenia kosztów procesu, jednak tylko w kontekście konkretnej instalacji i lokalnych warunków. Technologie uzdatniania różnią się między sobą m.in. podatnością na skład biogazu oraz efektywnością energetyczną, dlatego ich opłacalność jest zawsze względna. Oznacza to, że nie istnieje jedna uniwersalna technologia, czy też ciąg technologiczny, który byłby najtańszy we wszystkich przypadkach – natomiast właściwe dopasowanie rozwiązania do skali, jakości biogazu i dostępnych zasobów pozwala uniknąć niepotrzebnych kosztów.

LITERATURA

- [1] Bailon Allegue Laura, Hinge Jørgen. „Biogas upgrading Evaluation of methods for H_2S removal”. Danish Technological Institute. Dostępny w internecie: https://www.teknologisk.dk/_media/60599_Biogas+upgrading.+Evaluation+of+methods+for+H2S+removal.pdf.
- [2] Cattaneo Carlos R., Muñoz Raul [i. in.]. 2023. „Biological desulfurization of biogas: A comprehensive review on sulfide microbial metabolism and treatment biotechnologies”. *Science of The Total Environment*, Volume (893).
- [3] Curkowski Andrzej, Mroczkowski Przemysław [i.in.]. 2009. „Biogaz rolniczy – produkcja i wykorzystanie”. Mazowiecka Agencja Energetyczna Sp. z o.o.. Dostępny w Internecie: https://www.mae.com.pl/files/poradnik_biogazowy_mae.pdf.
- [4] Deublein Dieter, Steinhauser Angelika. 2008. „Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction”. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.*
- [5] Díaz I., Ramos I., Fdz-Polanco M.. 2015. „Economic analysis of microaerobic removal of H_2S from biogas in full-scale sludge digesters”. *Bioresource Technology*. Volume (192): 280-286.
- [6] Frare L.M., Vieira M.G.A. [i. in.]. 2009. „Hydrogen Sulfide Removal from Biogas Using Fe/EDTA Solution: Gas/Liquid Contacting and Sulfur Formation”. *Wiley InterScience*. Dostępny w internecie: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ep.10374>.
- [7] Gantina T. M., Iriani P. [i. in.]. 2020. „Biogas purification using water scrubber with variations of water flow rate and biogas pressure”. *Journal of Physics: Conference Series*. Dostępny w internecie: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1450/1/012011/pdf>.
- [8] Golmakani Ayub, Nabavi Ali, Wadi Basil, Manovic Vasilije. 2022. „Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation”. *Fuel*, Volume (317).
- [9] Grosser Anna, Jasińska Anna [i. in.]. 2022. „Rozdział 5 – Technologie uszlachetniania biogazu do biometanu” przegląd literaturowy. Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska. Inżynieria środowiska i biotechnologia: wyzwania i nowe technologie: monografia / pod redakcją Agaty Rosińskiej, Beaty Karwowskiej, Magdaleny Madely.
- [10] Instytut Energetyki Odnawialnej. 2005. Tłumaczenie „Poradnika otrzymywania i wykorzystywania biogazu” opublikowanego przez Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V.. Dostępny w internecie: https://ieo.pl/dokumenty/obszary_badan/Biogaz%20-%20Produkcja%20Wykorzystywanie.pdf.
- [11] Jason P. Oliver, Curt Gooch. 2016. „HYDROGEN SULFIDE REMOVAL FROM BIOGAS Part 3: Biotrickling filters for H_2S – Overview of configuration and design”. Cornell University. dostępny w internecie: <https://projects.sare.org/media/pdf/F/a/c/Fact-Sheets-H2S-Removal-2B.-Biotrickling-filters-Overview-of-configuration-and-design.pdf>.
- [12] Jeniček P., Horejš J. Pokorná-Krayzelová L., Bindzar J., Bartáček J.. 2017. „Simple biogas desulfurization by microaeration – Full scale experience”. *Anaerobe*, Volume (46): 41-45.
- [13] Kacprzak Anna, Michalska Karina [i.in.]. 2012. „Mikrotechnologie biogazowe jako innowacyjne narzędzie stymulowania rozwoju lokalnego”. *Odzież Polskiej Akademii Nauk w Łodzi*.
- [14] Kapoor Rimika, Ghosh Pooja [i. in.]. 2019. „Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review, *Environmental Science and Pollution Research*”. 26:11631–11661, dostępny w internecie: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-019-04767-1>.
- [15] Kennes C., Veiga M.C.. 2001. „Bioreactors for Waste Gas Treatment”. University of La Coruna. SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, B.V.
- [16] Koziołek Sebastian, Białowiec Andrzej [i. in.]. 2017. „Rozproszone systemy dystrybucji biogazu, Badania, projektowanie i rozwój”. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- [17] Kwaśny Justyna, Banach Marcin [i. in.]. 2023. „Przegląd technologii produkcji biogazu różnego pochodzenia”. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej. *Czasopismo Techniczne, Chemia Zeszyt 2-Ch* (17): 83-102.
- [18] Moo-Young Murray. 2019. „Comprehensive Biotechnology”. University of Waterloo. Elsevier B.V.
- [19] Mwacharo Fiona, Bhandari Suraj [i. in.]. 2020. „BIOGAS DRYING AND PURIFICATION METHODS”. Centria University of Applied Sciences.
- [20] Ramirez Martin. 2020. „Advances in Biogas Desulfurization”. University of Cadiz.
- [21] Rejman-Burzyńska Alina, Maksymiak-Lach Halina [i.in.]. 2013. „Potencjał energetyczny biogazu – ocena zasobów surowcowych do produkcji biogazu w Polsce”. *CHEMIK* 67 (5): 446–453.
- [22] Wawryniuk Katarzyna, Biernat Krzysztof. 2015. „Techniki membranowe w procesach otrzymywania biometanu z biogazu”. *Studia Ecologiae et Bioethicae*. 13(2015)4: 197-219, dostępny w internecie: <https://cejsh.icm.edu.pl/cejsh/element/bwmeta1.element.desklight-9a9415e5-9a5e-442a-a6ac-53f88e886133>.
- [23] Wiącek Dariusz, Tys Jerzy. 2015. „Biogaz – wytwarzanie i możliwości jego wykorzystania”. Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie.
- [24] Żarczyński Andrzej, Rosiak Karolina. 2015. „Praktyczne metody usuwania siarkowodoru z biogazu. Zastosowanie rozwiązań sorpcyjnych i metod biologicznych”. Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej. *ACTA INNOVATIONIS* (nr 15): 57-71.