

# **Jakość biogazu, a wymogi kogeneracji w instalacji CHP – świadomość surowca, analiza potencjału oraz zanieczyszczeń. Doświadczenia i technologie.**

**Grzegorz Piechota**

G.P.Chem. Praktyczne Analizy i Technologie dla Biznesu

Zastosowanie biogazu jako biopaliwa w jednostkach kogeneracyjnych produkujących energię elektryczną i ciepło wymaga jego wcześniejszej szczegółowej analizy pod kątem jakościowych parametrów energetycznych surowca jak również pod kątem zawartości zawartych w nim zanieczyszczeń. Biogaz wykorzystywany jako paliwo w jednostkach prądotwórczych musi spełniać ściśle określone kryteria jego utylizacji, zgodne z wytycznymi producenta. W wytycznych producenta jednostek prądotwórczych bardzo szczegółowo opisano parametry biogazu, kwalifikujące gaz jako paliwo danej kategorii: *low*, *medium* lub *high* (w tym przypadku kogeneratory jednego z niemieckich producentów). Kwalifikacja biogazu do jednej z powyższych kategorii ma bezpośredni wpływ na czas pracy silnika pomiędzy obowiązkowymi przerwami technicznymi, wykazując jednocześnie pośredni – ekonomiczny charakter związany kosztownością serwisu, wymianą eksploatowanych części czy oleju smarowego. Częstość obowiązkowego, technicznego serwisowania agregatu zależy głównie od producenta jednostki prądotwórczej, niemniej jednak większość producentów deklaruje, iż obowiązkowa przerwa techniczna powinna być wykonywana raz na 4 miesiące nieprzerwanej pracy agregatu. W przypadku agregatów kogeneracyjnych jednej z niemieckich firm okres obowiązkowej przerwy technicznej uzależniony jest w dużej mierze tylko od jakości surowca podawanego na silnik, odpowiednio wg poniższego zestawienia: *Low*: obowiązkowy serwis co 2000 godzin pracy agregatu, *Medium*: obowiązkowy serwis co 4000 godzin pracy agregatu, *High*: obowiązkowy serwis co 6000 godzin pracy agregatu.

Określenie wartości energetycznej surowca oraz poziomu zanieczyszczeń wraz z klasyfikacją biogazu stanowi istotną informację inwestycyjną na podstawie której dokonywane jest określenie rodzaju, typu agregatu oraz mocy agregatu jak również, określa się harmonogram przeglądów serwisowych wraz z kosztorysem. W poniższych tabelach nr 1, 2, 3 oraz 4 przedstawiono szczegółowe wytyczne dotyczące jakości gazu pędnego podawanego na agregat dla jednostek prądotwórczych wiodących europejskich producentów. Poniższe parametry są stosowane również dla systemów wyposażonych w CHP działających w małej oraz mikro skali, jednak zakres limitów zanieczyszczeń jest znacznie mniejszy.

Tabela 1. Parametry graniczne biogazu wykorzystywanego w agregatach prądowórczych jednego z europejskich producentów.

Parametr	Jednostka	Limit
Zawartość metanu	wartość kaloryczna kWh/m <sup>3</sup>	>5
	wartość opałowa H [MJ/m <sup>3</sup> ] (0°C; 101,335 kPa)	W <sub>u</sub> > 18
	vol %	40-70, <90
H <sub>2</sub> S	ppm	<200
Suma siarki	mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	<200
Halogeny (Cl, Br, F, I)	mg/ m <sup>3</sup> <sub>N</sub> CH <sub>4</sub>	<80
Pyły	mg/ m <sup>3</sup> <sub>N</sub> CH <sub>4</sub> ziarno <5 μm	<10
Mgła olejowa (OM)	mg/ m <sup>3</sup> <sub>N</sub> CH <sub>4</sub>	<400
VOCs	mg/ m <sup>3</sup> <sub>N</sub> CH <sub>4</sub>	<25
Zawartość krzemu (Si)	mg/ m <sup>3</sup> <sub>N</sub> CH <sub>4</sub>	<2
Wilgotność względna	rH % / °C	<80
Amoniak	mg/ m <sup>3</sup> <sub>N</sub> CH <sub>4</sub>	<30
Temperatura gazu	°C	10<T<30
Zawartość tlenu	%	< 2

Zawartość krzemu przeliczono jako wkład ilościowy masy krzemu do ogólnej masy oznaczanego związku zgodnie z poniższą tabelą nr 2.

Tabela 2. Udział procentowy atomów krzemu w cząsteczce VMSs.

Związek	Udział atomów Si w cząsteczce związku (g/g)
Trimetylosilanol	0,312
Heksametylodisiloksan	0,347
Heksametylocyklotrisiloksan	0,380
Oktametylotetrasiloksan	0,357
Oktmetylocyklotetrasiloksan	0,380
Dekametylopentasiloksan	0,362
Dekametylocyklopentasiloksan	0,380
Dodekametylocykloheksasiloksan	0,380

Jednostki, w których opisane zostały zanieczyszczenia tj. mg/ m<sup>3</sup><sub>N</sub> CH<sub>4</sub> jak również mg/10kWh używane są przez producentów naprzemiennie oraz są równoważne.

Tabela 3. Parametry graniczne biogazu wykorzystywanego w agregatach prądotwórczych jednego z niemieckich producentów.

Parametr	Jednostka	Limit
Zawartość metanu	wartość kaloryczna kWh/m <sup>3</sup>	>5
	vol. %	50>
Suma siarki / H <sub>2</sub> S	ppm/10 kWh	<1500
Siarka niebędąca pochodną H <sub>2</sub> S	mg/10 kWh	-
Halogeny (Cl, Br, F, I)	mg/10 kWh	<100
Pyły	mg/10 kWh ziarno 3-10 μm	<10
Mgła olejowa (OM)	mg/10 kWh	<400
Związki krzemu (Si)	mg/10 kWh	<20
Wilgotność względna	RH % / °C	<80%
Amoniak	mg/10 kWh	<30

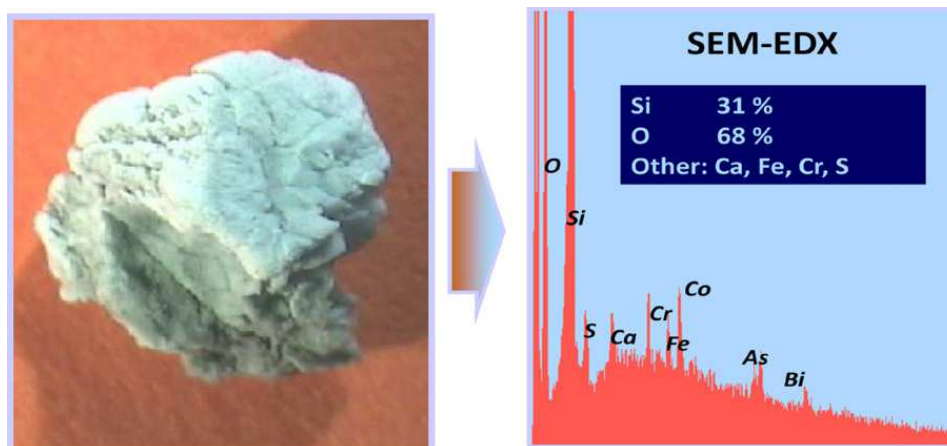
Tabela 4. Parametry graniczne zanieczyszczeń do klasyfikacji jakości biogazu wykorzystywanego w agregatach prądotwórczych jednego z niemieckich producentów.

Jakość gazu/ Parametry	Low	Medium	High
Siarka (łącznie S) na 10 kWh	poniżej 2200 mg	poniżej 440 mg	poniżej 15 mg
Siarkowódor (łącznie H <sub>2</sub> S) w odniesieniu do 10kWh	poniżej 1500 ppm (odpowiada 0,15 obj. %)	poniżej 300 ppm (odpowiada 0,03 obj. %)	10 ppm (odpowiada 0,001 obj. %)
Chlor (łącznie Cl) na 10 kWh	poniżej 100 mg	poniżej 20 mg	poniżej 2 mg
Fluor (łącznie F) na 10 kWh	poniżej 50 mg	poniżej 10 mg	poniżej 1 mg
Chlor i fluor (suma Cl i F) na 10 kWh	poniżej 100 mg	poniżej 20 mg	poniżej 2 mg
Amoniak (łącznie NH <sub>3</sub> ) na 10 kWh	poniżej 150 mg	poniżej 30 mg	poniżej 2 mg
Wilgotność	poniżej 80 %	poniżej 50 %	poniżej 50 %
Związki krzemu (VMSS) na 10 kWh	poniżej 20 mg	poniżej 1 mg	0 mg
Zawartość pyłu. Całkowita na 10 kWh	poniżej 10 mg	poniżej 2 mg	poniżej 0,5 mg
Ziarnistość pyłu	powyżej 3 μm	powyżej 2 μm	powyżej 2 μm
Wyższe węglowodory i smoły powyżej C5 / poniżej C10 na 10 kWh	poniżej 3000 mg	poniżej 600 mg	poniżej 100 mg
większe/równe C10 na 10 kWh	poniżej 250 mg	poniżej 50 mg	poniżej 10 mg
większe/równe C12 na Nm <sup>3</sup>	poniżej 0,5 mg	0 mg	0 mg

Wpływ związków krzemu oraz innych zanieczyszczeń obecnych w biogazie na produkcję energii i ciepła w procesie kogeneracji

Oprócz swoich właściwości energetycznych biogaz charakteryzuje się bardzo złożoną matrycą organiczną. Matryca ta zawiera w swoim składzie ponad 400 różnych związków pochodzenia organicznego – od prostych węglowodorów po skomplikowane pochodne terpenów. Z drugiej strony, obecność związków chemicznych takich jak siarkowodor, amoniak, chlorowcopochodne (halogeny), mgła olejowa (OM *ang. Oil Mist*) - węglowodory o zawartości powyżej 10 atomów węgla w cząsteczce, silany, metylosiloksany czy trimetylosilanol ma istotny wpływ na wydajność produkcji energii z biogazu. Większość organicznych zanieczyszczeń obecnych w biogazie powstaje w skutek rozkładu substancji zawartych w materii organicznej oraz charakteryzuje się różną polarnością, rozpuszczalnością w wodzie, lotnością czy prężnością par, co stwarza szczególne trudności podczas ich kontroli, oznaczania czy usuwania. Z drugiej strony, mając na uwadze zastosowanie biogazu jako paliwa w silnikach biogazowych należy uwzględnić wpływ matrycy oraz wpływ zanieczyszczeń gazu na efektywność pozyskiwanej energii, zarówno w kontekście technologicznym jak i ekonomicznym jego aspekcie. Zawartość mniej lub bardziej problematycznych związków w biogazie pozostawia po sobie ślad w postaci zmniejszenia efektywności pracy agregatu, skrócenia czasu pomiędzy obowiązkowym serwisem czy przestojów w pracy instalacji związanych z wymianą części wewnętrznych instalacji czy agregatu.

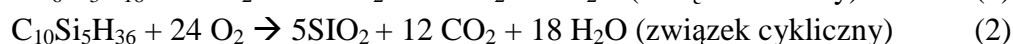
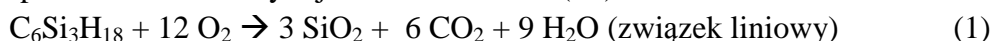
Obecność lotnych związków krzemu w biogazie stwarza bardzo poważne problemy operatorom biogazowych agregatów prądotwórczych. Podczas utylizacji biogazu w komorze spalania agregatu zachodzi szereg reakcji chemicznych z udziałem lotnych związków krzemu. Główną reakcją zachodzącą z udziałem lotnych związków krzemu zawartych w biogazie jest reakcja utleniania, w której produktem końcowym jest mikrokrystaliczny tlenek krzemu (IV), potocznie nazywany depozytem silnikowym lub nagarem. Mikrokrystaliczny depozyt pochodzący z komory spalania w składzie oprócz zdecydowanej przewagi SiO<sub>2</sub> charakteryzuje się obecnością innych pierwiastków takich jak: wapń, bizmut, cynk czy siarka. Większość analizowanych depozytów silnikowych posiada białą lub lekko szarą barwę. Struktura morfologiczna powierzchni jest różna, w zależności od miejsca jego powstawania. Wyróżniamy depozyty o różnych strukturach fizycznych od idealnie gładkiej przez gronową do całkowicie niejednorodnej. Mikrokrystaliczny SiO<sub>2</sub> w swojej różnorodnej postaci idealnie pokrywa wewnętrzne części silnika, niekiedy kilkumilimetrową trudną do usunięcia warstwą. Tendencja do tworzenia się cienkiej warstwy mikrokrystalicznego zależy głównie od wewnętrznej temperatury w komorze spalania, ciśnienia wewnątrz komory, użytego katalizatora czy typu powierzchni narażonej na adhezję. Ponadto, warstwa mikrokrystalicznego SiO<sub>2</sub> osadzona na wewnętrznych częściach agregatu działa dodatkowo jak izolator uniemożliwiając prawidłowe jego chłodzenie, co w konsekwencji prowadzi do przegrzewania się elementów pracującego silnika. Najbardziej narażone na działanie mikrokrystalicznego osadu można wymienić: komory spalania, zawory, gniazda zaworów, korony cylindrów, ściany cylindrów, korony tłoków oraz panewki - są to jednocześnie najgorętsze części pracującego silnika. Mikrokrystaliczny depozyt pochodzący z biogazowego silnika wraz z jego analizą SEM-EDX przedstawiono na rysunku nr 1.



Rysunek 1. Mikrokrystaliczny depozyt silnikowy oraz jego analiza SEM-EDX.

Powstawanie mikrokrystalicznego osadu w procesie utleniania VMSs wewnątrz agregatu prądotwórczego opisano dwuetapowo. W pierwszym etapie, w komorze spalania w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia następuje utlenianie lotnych metylosiloksanów do amorficznej, ciekłej formy mikrokrystalicznego szkła. Drugi etap to proces krystalizacji, zachodzi ona po ochłodzeniu silnika, podczas tego etapu przy powolnym ochładzaniu amorficzna forma krystalizuje, pokrywając cienką warstwą depozytu wewnętrzne części agregatu. Depozyt nie rozkłada się wewnątrz agregatu równomiernie, jego występowanie zależy głównie od prędkości stygnięcia wewnętrznych części agregatu. Najwięcej depozytu gromadzi się w komorze spalania na tłokach oraz cylindrach, z kolei nierównomierne jego rozłożenie narusza geometrię spalania komory prowadząc do nieporządkach sił stukowych a w konsekwencji niejednorodnego spalania biogazu, a tym samym generuje wyższy poziom emisji zanieczyszczeń do atmosfery.

Poniżej przedstawiono reakcje utleniania wybranych lotnych związków krzemu, których produktem końcowym jest tlenek krzemu (IV):



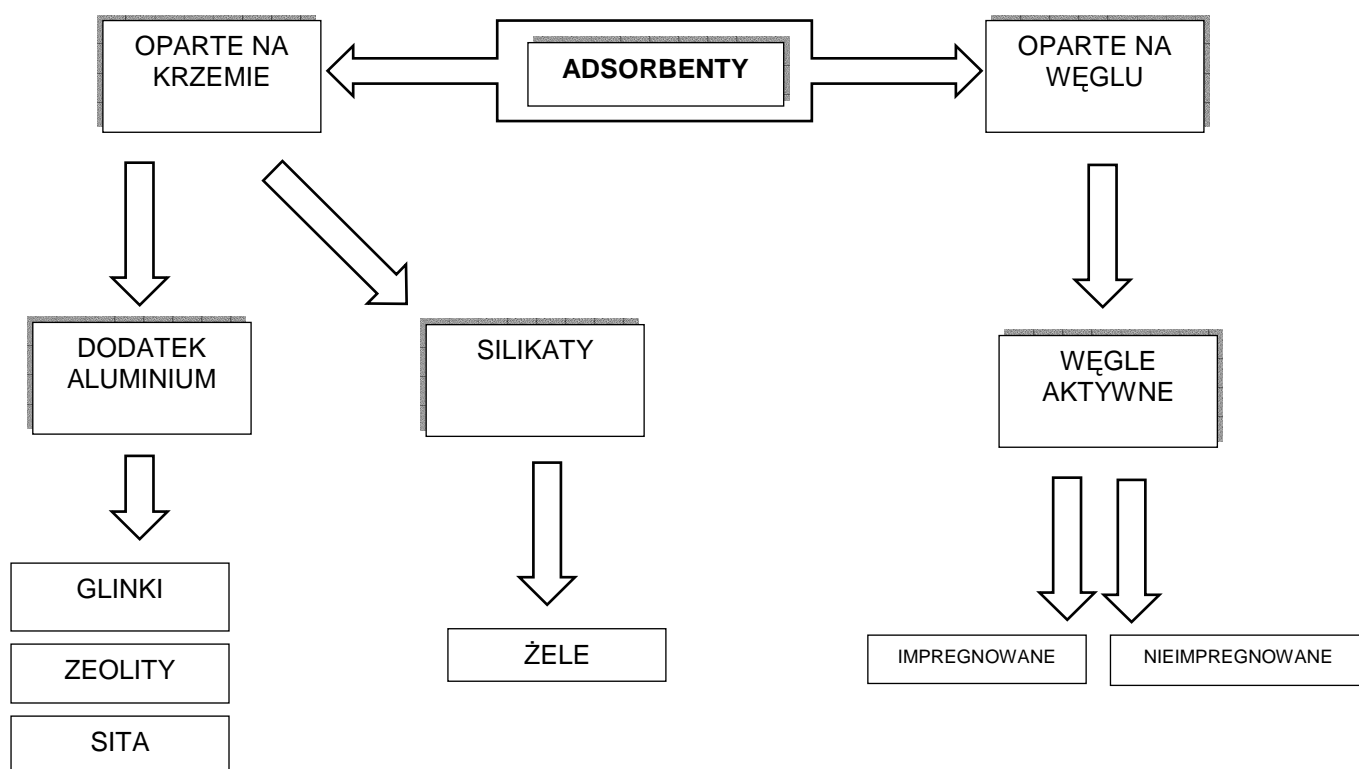
W tym samym czasie, inne zanieczyszczenia obecne w biogazie takie jak mgła olejowa, halogeny, siarkowodór rozpuszczają się w wilgoci (RH – *ang. Relative Humidity*) obecnej w biogazie tworząc organiczne i nieorganiczne kwasy ( $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ ,  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ ,  $\text{HF}_{\text{aq}}$ ), które obecne w oleju silnikowym, powodują drastyczne obniżenie jego właściwości smarnych.

### Usuwanie lotnych metylosiloksanów z biogazu.

Opisując sposoby usuwania lotnych metylosiloksanów z biogazu wzięto pod uwagę kilka powszechnie stosowanych metod uwzględniono zjawiska biologiczne, fizyczne czy chemiczne, które im towarzyszą jak również właściwości fizyczne i chemiczne VMSs. Poniżej przedstawiono korelacje pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi VMSs, a zjawiskami fizycznymi i biologicznymi, na których potencjale oparte są powszechnie stosowane metody usuwania VMSs z biogazu.

Usuwanie VMSs oparte o zjawisko adsorpcji.

Jedną z najbardziej popularnych metod usuwania VMSs jest metoda oparta na zjawisku adsorpcji fizycznej molekuł metylosiloksanów na wewnętrznych jak i zewnętrznych powierzchniach materiałów adsorpcyjnych, co w dużej mierze zależy od porowatości adsorbentu. Na rysunku nr 2 przedstawiono podział adsorbentów powszechnie stosowanych w procesie usuwania metylosiloksanów z biogazu z względu na budowę chemiczną.



Rysunek 2. Podział adsorbentów VMSs ze względu na budowę chemiczną.

Kolejnymi adsorbentem powszechnie używanym w technologii puryfikacji biogazu są sorbenty oparte na węglu, takie jak węgiel aktywny, grafit czy łupiny orzechów koksowych. Biorąc pod uwagę najbardziej powszechny technologicznie węgiel aktywny charakteryzuje się on dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą sięgającą  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$  oraz wysoko rozbudowaną strukturą porowatą. Jest bardzo uniwersalnym sorbentem, wykorzystywanym na szeroką skalę w systemach oczyszczania biogazu z VMSs. Jednak nie do końca stanowi to o jego zaletach i konkretniej wyższości nad pozostałymi krzemo-pochodnymi adsorbentami. Główną jego wadą jest brak selektywności w stosunku do adsorpcji VMSs. Jak dowiodły badania przeprowadzone przez Wheless'a i Pierce'a efektywność adsorpcji VMSs przez węgle aktywne klasuje się w przedziale od 5000 do 15000  $\text{mg}_{\text{siloksanów}}/\text{kg}_{\text{węgla}}$ , przy jednoczesnym zachowaniu parametrów odpowiedniego ciśnienia i temperatury, co skutkuje realną efektywnością procesu adsorpcji na poziomie 0,5-1,5% wagowych użytego filtra.

Kolejną barierą technologiczną zastosowania węgla w procesie puryfikacji gazu jest wymóg usunięcia nadmiaru wilgoci ze strumienia biogazu trafiającego na filtr węglowy. Nadmiar wilgoci w znacznym stopniu obniża efektywność pracy filtra poprzez blokowanie powierzchni sorpcyjnej przez cząsteczki wody, co w efekcie znacznie obniża sprawność procesu adsorpcji. Z drugiej strony, węgiel aktywny poddany dodatkowemu procesowi impregnacji – pokrycia jego powierzchni odpowiednim związkiem chemicznym (np. KI czy NaOH) uzyskuje dodatkowe właściwości pozwalające na usuwanie siarkowodoru na drodze alkacymetrycznej reakcji kwasu z zasadą. Jak udowodniono, w przypadku usuwania VMSs (z wyjątkiem TMSOH) na impregnowanym filtrze, pokryty odpowiednią warstwą węgiel aktywny posiada znacznie mniejszą sprawność adsorpcyjną i znacznie obniża efektywność pracy filtra. Do największych zalet zastosowania filtrów węglowych w komercyjnych technologiach oczyszczania gazu należą jego niska cena, dostępność oraz nisko kosztowy proces jego termicznej regeneracji. W poniższej tabeli nr 5 zabrano wyżej opisane komercyjnie stosowane adsorbenty VMSs i porównano je ze sobą pod kątem struktury, polarności, porowatości, powierzchni właściwej oraz rozmiarów porów.

Tabela 5. Wybrane właściwości fizyczne adsorbentów VMSs.

Adsorbent	Struktura fizyczna	Polarność	Porowatość (%)	Powierzchnia właściwa (m <sup>2</sup> /g)	Rozmiar porów (nm)
Żele krzemionkowe	amorficzna	polarny	70	750	2,2
Sita molekularne	krystaliczna	polarny	40-55	600-700	3,0-9,0
Węgla aktywne	amorficzna	nie polarny	55-75	600-1600	1,5-2,0

Usuwanie VMSs oparte o zjawisko absorpcji chemicznej oraz fizycznej.

Usuwanie VMSs oparte o zjawisko absorpcji chemicznej w ciekłym medium, podejmowane było kilkakrotnie przez różnych badaczy. Absorpcja chemiczna lotnych metylosiloksanów z biogazu oparta o zastosowanie stężonych kwasów i zasad, nie do końca okazała się skuteczną metodą oczyszczania biogazu. Z drugiej strony biorąc pod uwagę stabilność chemiczną łańcucha siloksanowego usuwanie VMSs oparte na bezpośredniej jego dysocjacji (również w mocnych kwasach i zasadach) może okazać się nieefektywne, mając na uwadze wysoką energię jonizacji wiązania Si-O

Usuwanie VMSs oparte o procesy biologiczne.

Metoda usuwania VMSs z biogazu oparta o procesy biologiczne stanowi alternatywę dla metod komercyjnie wykorzystywanych w technologii oczyszczania biogazu, niemniej jednak metoda biodegradacji posiada kilka znaczących ograniczeń, które wymagają dalszego rozpoznania naukowo-technologicznego. Mimo, iż VMSs wykazują względną odporność

na reakcje chemicznej i biologicznej degradacji, to znane są techniki ich usuwania oparte o procesy biologiczne. Laboratoryjne biofiltry działają w oparciu o mikroorganizmy żyjące w środowisku wodnym tj. *Pseudomonas* (*P. aeruginosa*, *P. fluorescens*, *P. Putida*) *Agrobacterium* (*A. radiobacter*), *Arthobacter* czy *Fusarium oxysporium*, których głównym problemem adaptacji w warunkach technologicznych jest duży przepływ, a tym samym bardzo krótki czas kontaktu flory bakteryjnej z cząsteczkami VMSs umożliwiającymi zainicjowanie bioreakcji degradacji. Laboratoryjne metody oparte o biofiltry wykazują skuteczność usuwania całego ładunku VMSs ze strumienia podawanego na filter biogazu na poziomie max. 50%, zakładając bardzo niski przepływ biogazu, na ogół nie przekraczający na poziomie 0,5 l/h. Większość prac dotyczących biologicznej degradacji VMSs oparta jest na degradacji cyklicznych D3 lub D4. Reakcję biologicznej degradacji decametylocyklopentasiloksanu działającej w oparciu o mikroorganizmy, gdzie końcowym produktem reakcji jest kwas krzemowy ( $H_4SiO_4$ ) i formaldehyd wraz z mechanizmem zaproponował i opisał Syed et al. W 2006 roku. Działanie biofiltra ma jednak swoje znaczne ograniczenia co stanowi o niskim poziomie wydajności dla VMSs cechujących się małą rozpuszczalnością w wodzie, co w rzeczywistości stanowi poważną barierę w odniesieniu do komercjalizacji technologicznego rozwiązania w zakresie biofiltra do usuwania VMSs. Jak potwierdzają prace naukowe, efektywność usuwania VMSs z biogazu w procesach biologicznych można znacznie poprawić poprzez wzbogacenie biofiltra substancjami o charakterze niejonowym np. alkohol oleinowy. Jak dowiedziono naukowo, w większości przypadków prace nad implementacją biofiltrów do usuwania VMSs z biogazu nadal są na etapie prac projektowych, wśród których największą przeszkodą jest otrzymanie wysokich wydajności usuwania VMSs przy zastosowaniu pełnych przepływów technologicznych biogazu na poziomie do  $1000m^3/h$ .

Inne metody usuwania VMSs z biogazu.

Zapotrzebowanie rynku na prostą, trwałą oraz ekologiczną metodą komercyjnego efektywnego usuwania lotnych związków krzemu, które z jednocześnie zawiera w sobie optimum ekonomiczne jest podstawą prowadzenia zaawansowanych badań nad biogazem i zawartymi w nim VMSs. Doniesienia badawcze wskazują kilka nowych pomysłów, które póki co, nadal nie wychodzą poza skalę laboratoryjną.

Jedną z ciekawych alternatyw dla procesów fizycznych są procesy z wykorzystaniem katalizatorów reakcji spalania VMSs. Katalizator w postaci  $V_2O_5$  osadzony na  $TiO_2$  wraz z biogazem podgrzany do temperatury w zakresie  $250-400^\circ C$  pozwala na usunięcie ładunku krzemowych zanieczyszczeń wraz z innymi organicznymi zanieczyszczeniami przed bezpośrednim podaniem biogazu na agregat. Jedynym mankamentem zastosowanej kombinacji, jest szybkie zużywanie się katalizatora, poprzez pokrycie jego powierzchni mikrokryształicznym  $SiO_2$ . Kolejnym sposobem usunięcia VMSs w postaci D3 było zastosowanie katalizatorów w postaci tlenków tj.  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ , jednak praca katalizatorów w warunkach  $200-400^\circ C$  nie wykazała istotnych efektywności usuwania VMSs.



Usuwanie VMSs z biogazu zaproponował również Albertsen, jak na lata 90-te owe innowacyjne rozwiązanie oparte o procesy membranowej separacji pokazało, iż możliwe jest usuwanie VMSs na poziomie do 80%, niestety przy jednoczesnym braku separacji metanu. Badania nad membranową technologią usuwania VMSs są nadal w fazie testów laboratoryjnych, stwarzają jednak realną szansę ich wdrożenia.

Badania nad metodami usuwania VMSs z biogazu odsłaniają jeszcze dwa zupełnie nowe sposoby oczyszczania biogazu. Pierwszą z nich jest ultrafiltracja, w której związki krzemu usuwane są już w ściekach poprodukcyjnych. Druga metoda oparta jest na procesie peroksydacji, gdzie skuteczność usuwania D4 i D5 występuje na poziomie do 50%.