

**Очищення та збагачення біогазу
(видалення CO₂) – види технологій,
капітальні та експлуатаційні витрати**

Володимир Крамар

Біоенергетична асоціація України
(UABIO), експерт

Зміст

1. Порівняння типового складу біогазу з біогазової установки та вимог до складу природного газу та біометану
2. Основні матеріальні потоки та побічні продукти процесів збагачення біогазу
3. Методи видалення небажаних компонентів з біогазу на етапі попередньої обробки
4. Класифікація основних методів збагачення біогазу до біометану
5. Порівняння принципів і основних виробничих характеристик технологій збагачення біогазу
6. Питомі виробничі витрати
7. Європейська статистика поширення різних технологій

Порівняння типового складу біогазу з біогазової установки та вимог до складу природного газу та біометану

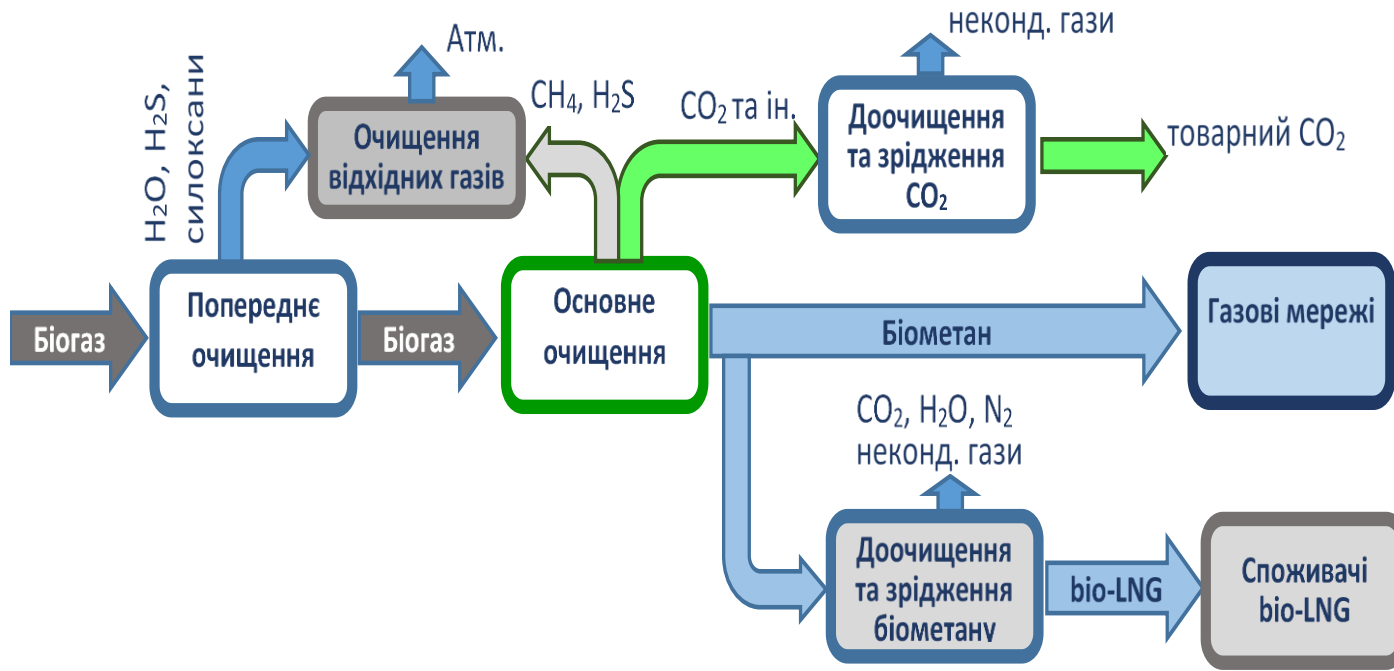
Склад та інші характеристики	Біогаз з відходів сільського господарства	«Усереднений» біогаз	Вимоги Кодексу газотранспортної системи (ГТС) України	Вимоги до якості біометану, що передається до газорозподільної мережі
метан (CH ₄), %об.	50-80	50-75	>90	97,5-97,8%
вуглекислий газ (CO ₂), %об.	19-50	25-45	< 2	Те ж що для ГТС
вода (H ₂ O), %об.	<6	2-7	-	
азот (N ₂),%об.	0-1	1-5	< 5	
кисень (O ₂),%об.	0-1	<2	< 0,2	< 1
водень (H ₂),%об.	0-2	0-3	-	
сірководень (H ₂ S), ppm	2160-10000	0,1-0,5%	< 6 мг/м ³	
амоній (NH ₃), ppm	50-144	<1	-	Те ж що для ГТС
моноксид вуглецю (CO),%об.	0-1	0-0,3%	-	
загальний хлор (Cl) мг/м ³	-	-	-	
силоксани, %об.	сліди	-	-	
Вища теплотворна здатність (25°C / 20°C)	20,5-23	-	мін. 36,20 МДж/м ³ (10,06 кВт·год/м ³) макс. 38,30 МДж/м ³ (10,64 кВт·год/м ³)	

Вимоги Кодексу ГТС України щодо постачання природного газу та біометану до мережі ГТС

Кодекс ГТСУ: біометан - біогаз, що за своїми фізико-хімічними характеристиками відповідає вимогам нормативно-правових актів до природного газу для подачі до газотранспортної або газорозподільної системи.

Параметр	Значення
вміст метану (C1), мол. %	≥ 90
вміст етану (C2), мол. %	≤ 7
вміст пропану (C3), мол. %	≤ 3
вміст бутану (C4), мол. %	≤ 2
вміст пентану та інших важчих вуглеводнів (C5+), мол. %	≤ 1
вміст азоту (N2), мол. %	≤ 5
вміст вуглецю (CO2), мол. %	≤ 2
вміст кисню (O2), мол. %	$\leq 0,2$
вища теплотворна здатність (25°C / 20°C)	мін. 36,20 МДж/м ³ (10,06 кВт·год/м ³) макс. 38,30 МДж/м ³ (10,64 кВт·год/м ³)
вища теплотворна здатність (25 °C/0 °C)	мін. 38,85 МДж/м ³ (10,80 кВт·год/м ³) макс. 41,10 МДж/м ³ (11,42 кВт·год/м ³)
нижча теплотворна здатність (25 °C/20 °C)	32,66 МДж/м ³ (09,07 кВт·год/м ³) 34,54 МДж/м ³ (09,59 кВт·год/м ³)
температура точки роси за вологістю °C при абсолютному тиску газу 3,92 МПа	≤ -8
температура точки роси за вуглеводнями при температурі газу не нижче 0 °C	$\leq 0^{\circ}\text{C}$
вміст механічних домішок:	відсутній
вміст сірководню, г/м ³	$\leq 0,006$
вміст меркаптанової сірки, г/м ³	$\leq 0,02$

Основні матеріальні потоки та супутні продукти процесів очищення біогазу та його подачі споживачам



Крім CO₂, мають вилучатись:

- ❑ **вода (H₂O)**, що сприяє корозії шляхом утворення кислотних сполук, а також може пошкодити обладнання при конденсації чи замерзанні при низьких температурах;
- ❑ **сірководень (H₂S)**, що є токсичним газом та утворює ще більш токсичні сполуки при спалюванні, може детонувати при спалюванні в ДВЗ, сприяє корозії обладнання, отруює каталізatori та адсорбенти на подальших технологічних стадіях та при кінцевому використанні;
- ❑ **силоксани**, що утворюють оксид кремнію і мікрокристалічний кварц при спалюванні, які потім відкладаються на головках циліндрів двигунів, клапанах, свічках запалювання, посилюючи абразивний знос обладнання.
- ❑ **аміак (NH₃)**, що є токсичним газом та створює токсичні сполуки при спалюванні, сприяє корозії обладнання;
- ❑ **кисень**- може спричиняти займання при певних концентраціях;
- ❑ **леткі органічні сполуки (надалі- ЛОС)**, що є канцерогенними та токсичними, утворюють діоксини та фурани, справляють корозійний вплив на двигуни внутрішнього згорання, руйнують резину і пластики.

Способи видалення небажаних компонентів

Компонент	Способи видалення
Вода	1) З біогазу: конденсація при стисканні та охолодженні 2) З біометану: адсорбція силікагелем чи оксидом алюмінію
H ₂ S	1) Біологічна десульфуризація в реакторі- сірководень може бути видалений шляхом окислення хемоавтотрофними мікроорганізмами виду Thiobacillus або Sulfolobus . 2) Біологічна десульфуризація (окремий скруббер). 3) Хіміко-окислювальне очищення- поглинання сірководню лужними розчинами в спеціальних колоннах. 4) Осадження сполуками заліза в реакторі 5) Адсорбція на оксидах металів або активованому вугіллі.
Силоксани	1) Водяний скруббер 2) Кислотне очищення 3) Охолодження та очищення в шарі активованого вугілля чи молекулярних сит. 4) Вакуумний адсорбер змінного тиску чи змінної температури
Аміак	1) Конденсація парів води та видалення конденсату з розчиненим аміаком. 2) Установка промивання та осушення газу, що поєднує висушування з абсорбцією NH₃ і H₂S у воді. 3) Установки на основі молекулярних сит.

Способи видалення небажаних компонентів

Компонент	Способи видалення
Кисень	1) Каталітичне окислення 2) Хемосорбція
Леткі органічні сполуки (ЛОС)	1) Фільтрація через активоване вугілля 2) Мембранна фільтрація 3) Каталітичне видалення 4) Адсорбер змінної температури
Метан у відхідних газах	1) Регенеративне термічне окислення. 2) Регенеративне каталітичне окислення. 3) Додавання до горючих газів з подальшим спалюванням та виробленням енергії. 4) Кріогенна дистиляція

Фільтрування та осушення

- ❑ Фільтр грубих частинок як перша лінія захисту для всього наступного обладнання
- ❑ Матеріал фільтра повинен бути стійким до агресивних забруднень



Джерело:
Parker



Перший ступінь фільтрації: гравій (розмір зерна $30 < d < 60$ мм)
Другий ступінь фільтрації: багаторазові керамічні свічки (розмір пор 60 мікрон)

Джерело:
<https://www.progecosrl.com/>

Осушення охолодженням:
використання різниці температур між біогазом і ґрунтом - зазвичай для невеликих установок



Джерело: BIOGASKONTOR Köberle GmbH

Осушення сорбцією :

Адсорбція – силікагель



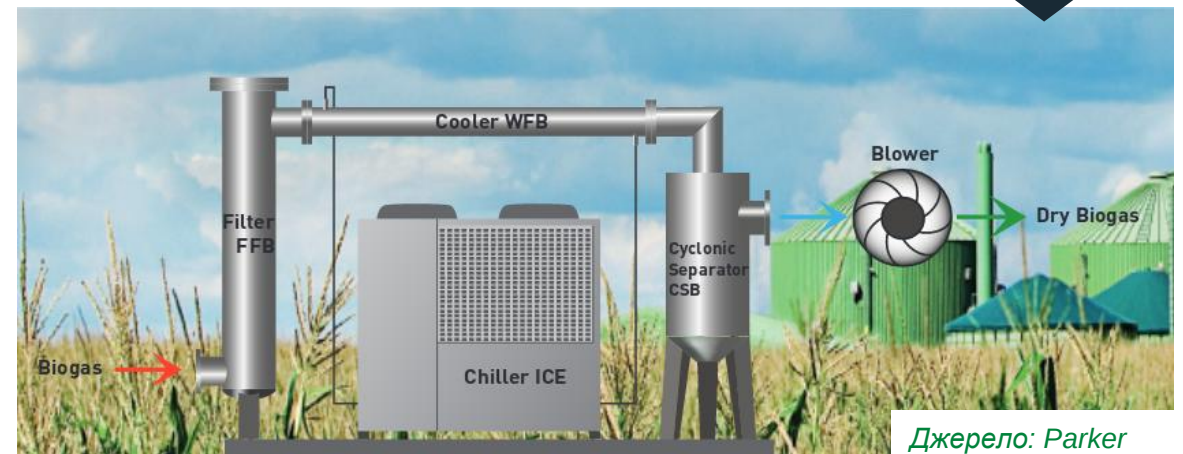
Джерело: www.multisorb.com

Абсорбція – триетиленгліколь



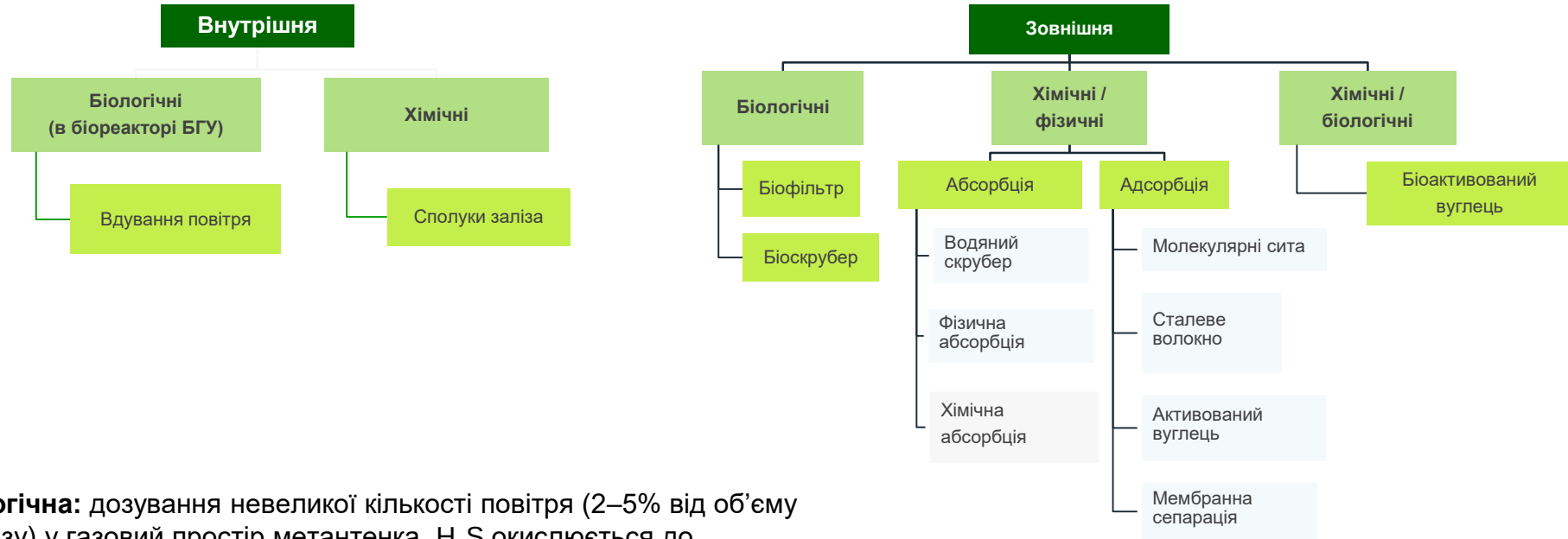
<http://www.pytech.com.cn>

Охолодження чилером: ефективний, компактний, можливий в різних налаштуваннях, напр. вертикальні або горизонтальні теплообмінники



Джерело: Parker

Десульфуризація



- ❑ **Внутрішня Біологічна:** дозування невеликої кількості повітря (2–5% від об'єму виробленого біогазу) у газовий простір метантенка. H_2S окислюється до елементарної сірки метаболічними процесами бактерій.
- ❑ **Зовнішня Біологічна:** Проводиться у спеціальних колонах. H_2S також окислюється за допомогою бактерій. Біологічне окислення H_2S відбувається на межі розділу фаз.
- ❑ **Внутрішня – Хімічна:** Додавання іонів двовалентного або тривалентного заліза в субстрат → осадження сірки у вигляді сульфідів заліза FeS .
 - Оксид заліза
 - Гідроксид заліза
 - Хлорид залізаЦей метод можна розглядати лише як процес часткового видалення, і його потрібно використовувати в поєднанні з іншою технологією, щоб знизити вміст H_2S до 10 ppmv

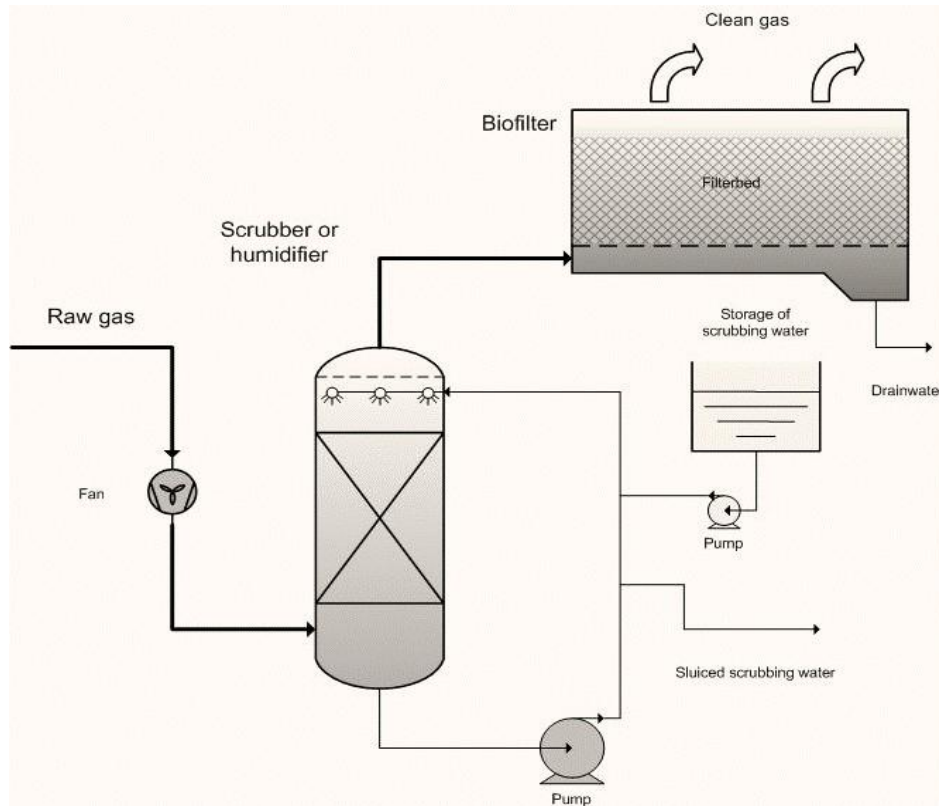
- ❑ **Зовнішня – Хімічна:** H_2S адсорбується/абсорбується на фільтруючому середовищі з подальшим каталітичним окисленням O_2 з утворенням елементарної сірки.

Абсорбція: H_2S видаляється шляхом поглинання водою або іншими розчинниками, такими як метанол та ефіри поліетиленгліколю.

Адсорбція: уловлювання домішок на великій площі поверхні. Адсорбент має високу внутрішню пористість і утримує забруднюючу речовину через міжмолекулярні сили.

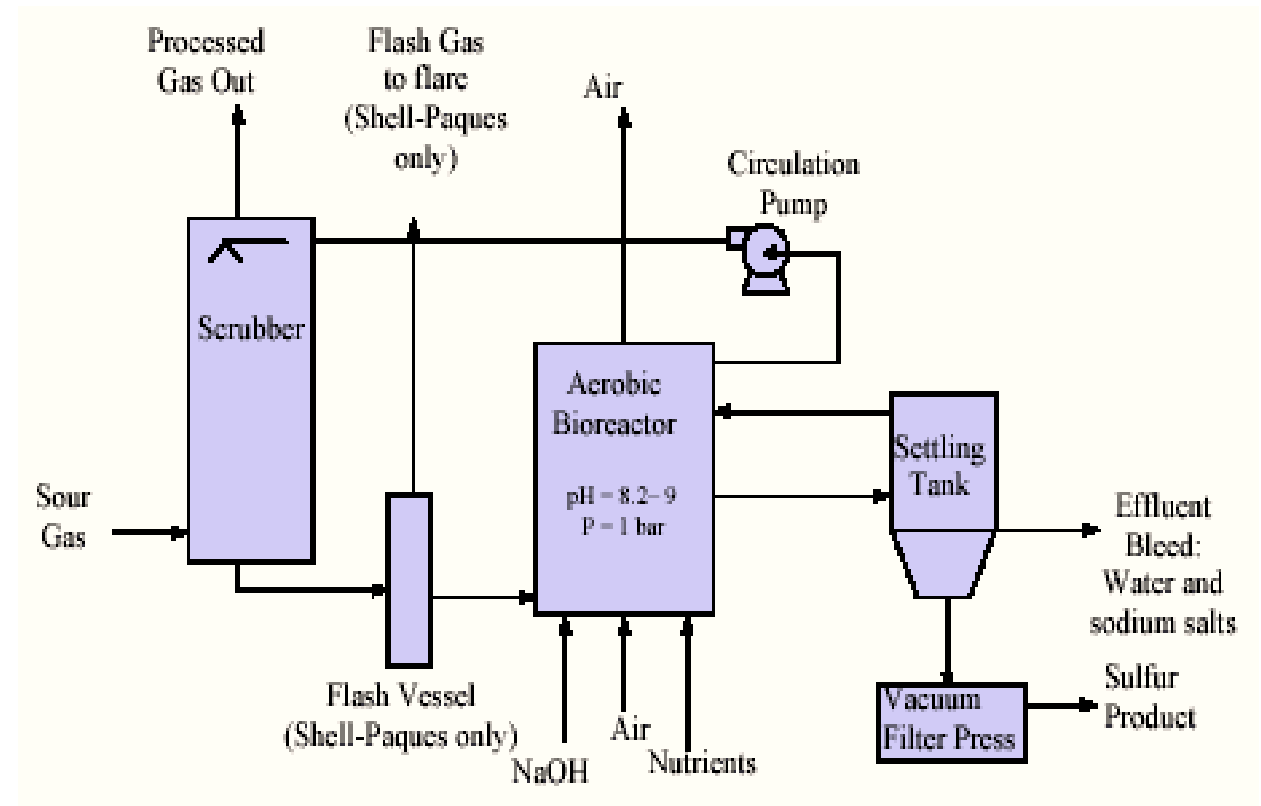
Десульфуризація: Зовнішня Біологічна - біофільтр, омивний біофільтр, біоскруббер

Біофільтр



Джерело: BAT-knowledge centre

Біоскруббер



Джерело: Biogas upgrading – Evaluation of methods for H₂S removal. Danish Technological Institute

Основні методи збагачення біогазу до біометану

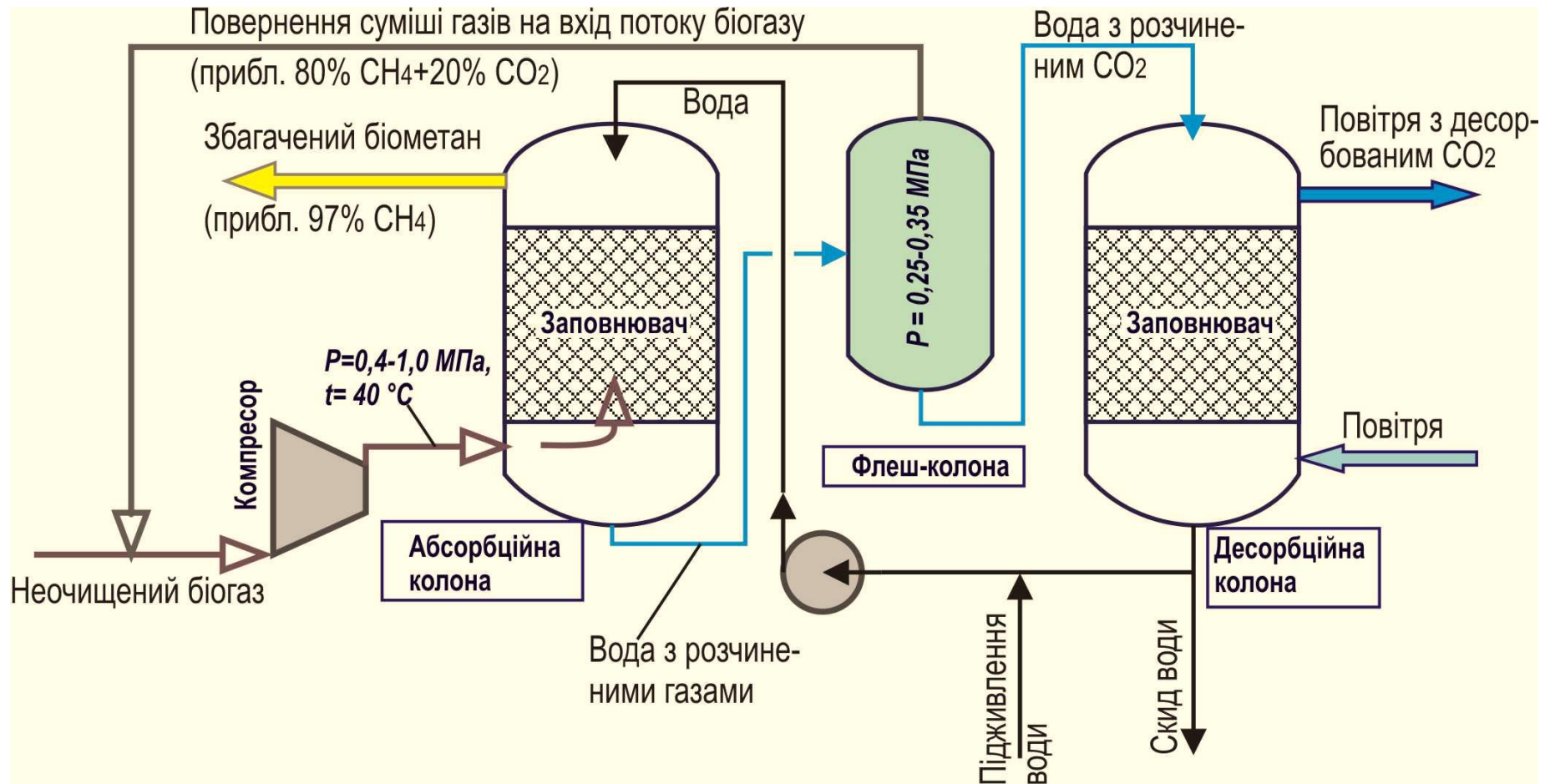
Найбільш розповсюдженими технологіями, що досягли комерційного рівня, є наступні:

1. Абсорбція водою (водяний скруббер, надалі- “high pressure water scrubber”, HPWS).
2. Фізична абсорбція органічними сорбентами (органічний фізичний скруббер, надалі- “physical scrubber”, PS).
3. Хімічна абсорбція (амінний скруббер, надалі- “chemical scrubber”, CS).
4. Адсорбція зі зміною тиску (надалі- “pressure swing adsorption”, PSA).
5. Мембранна сепарація (надалі- “membrane separation”, MS).
6. Кріогенна сепарація (надалі- “cryogenic separation”, CrS).

Ці технології відмічені темнішим кольором



Абсорбція водою (водяний скруббер, HPWS)

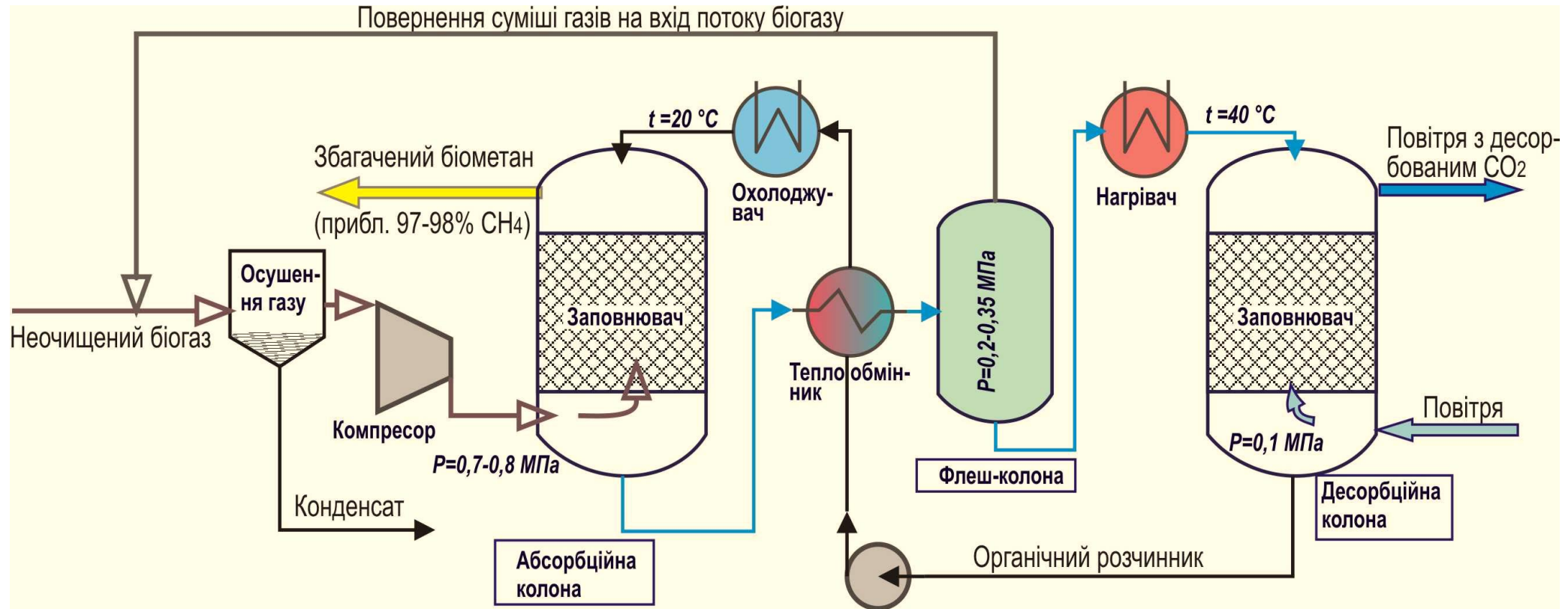


Процес базується на тому, що вуглекислий газ значно (приблизно в 26 разів) краще розчиняється у воді, ніж метан. Збільшення тиску сприяє розчиненню вуглекислого газу. Збільшення температури, навпаки, цьому заважає. Використовується лише вода, без додавання інших хімічних сполук.

Абсорбція водою (водяний скруббер, HPWS) – приклади діючих установок



Фізична абсорбція органічними сорбентами (органічний фізичний скруббер, PS)

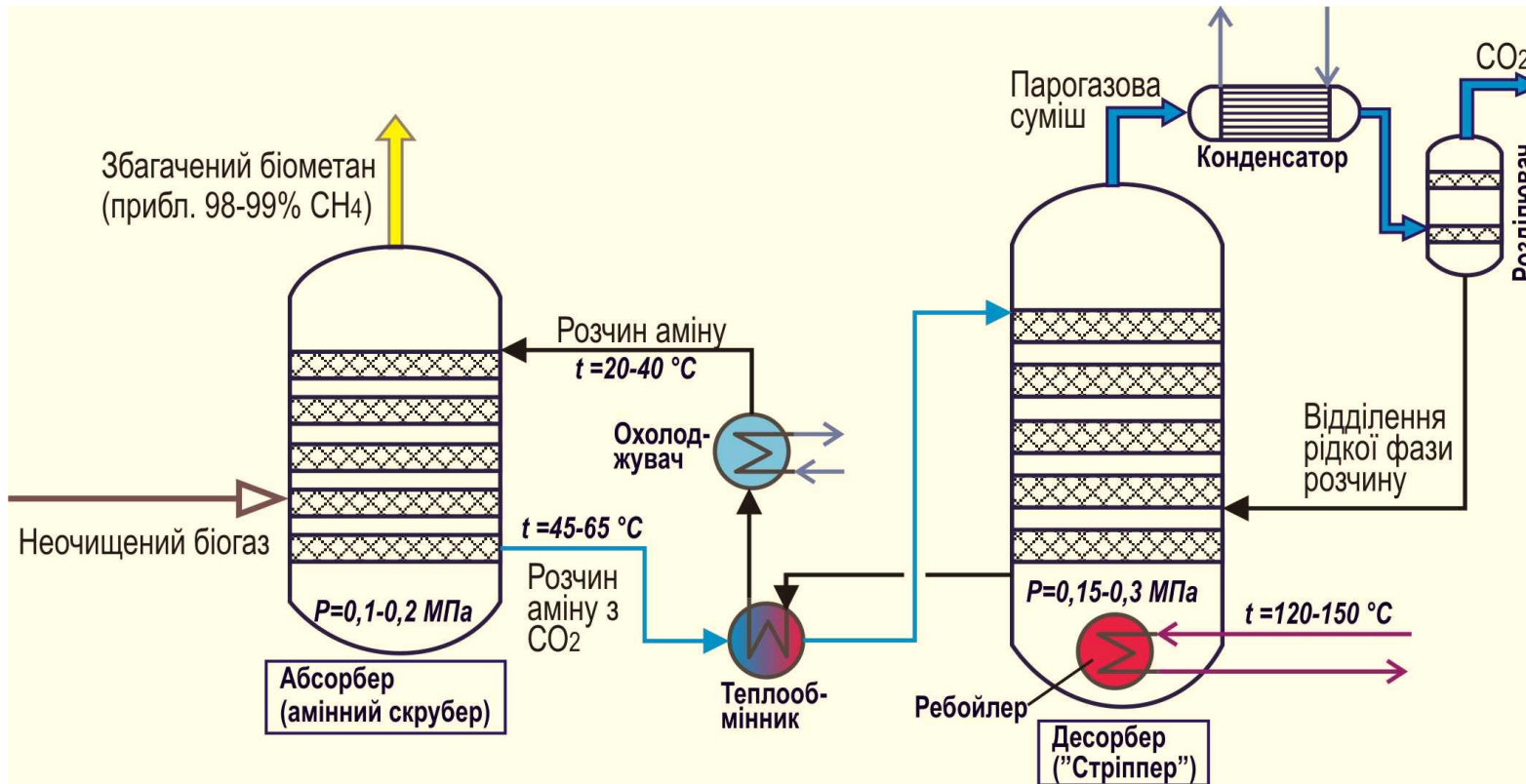


Процес та обладнання схожі на водяний скруббер, але на основі органічних розчинників. Розчинники: Селексол, Геносорб- суміш диметиллових ефірів поліетиленгліколю. Розчинність CO_2 в них більша в кілька разів, ніж у воді. Також використовують метанол, N-метилпіролідон.

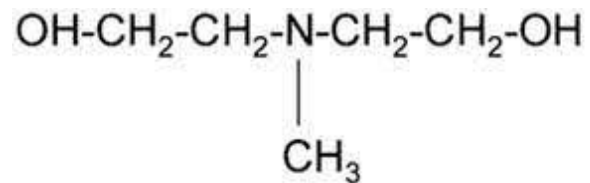
Органічний фізичний скруббер (PS) – приклади діючих установок



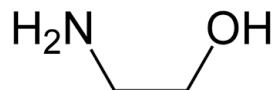
Хімічна абсорбція (амінний скруббер, CS)



Основна особливість цієї технології полягає у використанні реагенту, який **хімічно** зв'язується з молекулами CO₂, видаляючи їх з газу. Найчастіше для цього використовують водний розчин амінів. Для видалення вуглекислого газу та сірководню використовують метилдіетаноламін (MDEA), діетиламін (DEA) і моноетаноламін (MEA). Найпоширенішою амінною системою на даний час є суміш MDEA та піперазину (PZ), яку часто називають активованою MDEA (aMDEA).



метилдіетаноламін (MDEA)

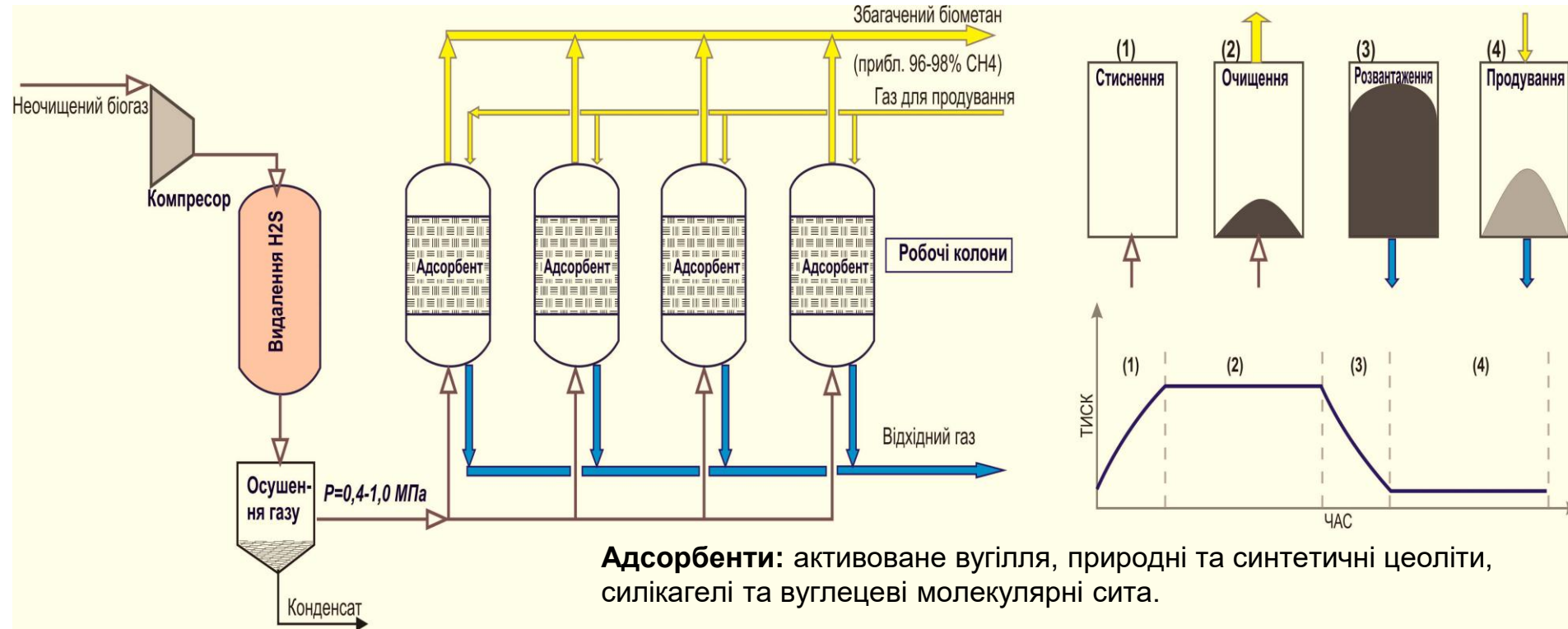


моноетаноламін (MEA)

Хімічна абсорбція (амінний скруббер, CS) – приклади діючих установок



Адсорбція зі зміною тиску (PSA)



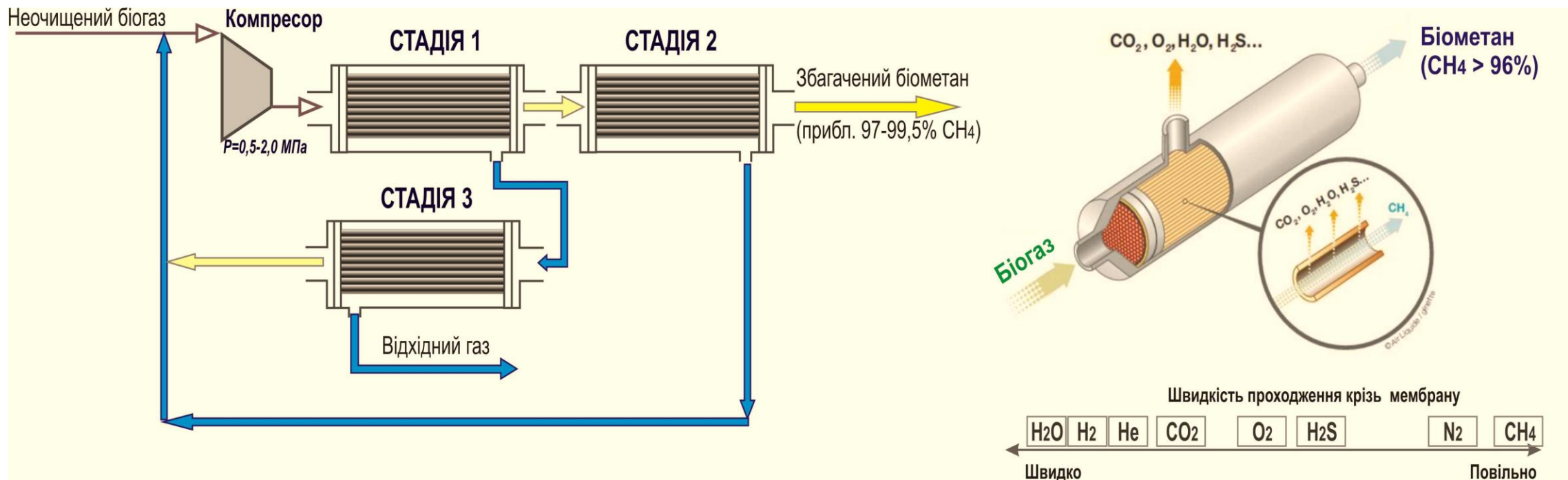
Різновидами реалізації при PSA є наступні:

- ❑ адсорбція зі зміною вакууму (VSA), яка відрізняється тим, що процес регенерації адсорбенту відбувається при тиску нижче атмосферного;
- ❑ адсорбція зі зміною температури (TSA), при якій для регенерації адсорбенту через колону пропускається нагрітий газ;
- ❑ адсорбція зі зміною температури електронагріванням (ESA) є модифікацією процесу TSA, при якій для регенерації адсорбенту застосовується електричне нагрівання колони;
- ❑ адсорбція з мікрохвильовою регенерацією (MR) використовує електромагнітну енергію, яка безпосередньо перетворюється на теплову енергію в шарі адсорбенту, без застосування звичайних процесів теплообміну.

Адсорбція зі зміною тиску (PSA) – приклади діючих установок



Мембранна сепарація (MS)



Типи мембран: Органічні (полімерні, макромолекулярні), Неорганічні (металічні, керамічні, скляні).

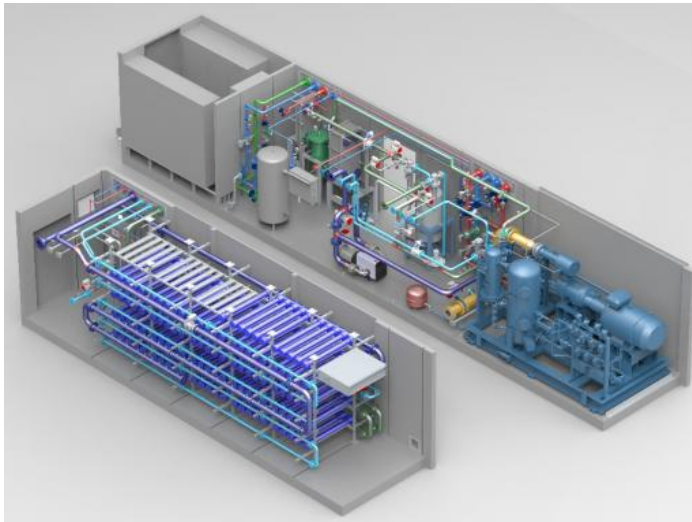
Неорганічні- можуть бути пористі (силікати, цеоліти, керамічні) та непористі (металічні, полікристалічна кераміка).

Нанокompозитні мембрани (із змішаною матрицею).

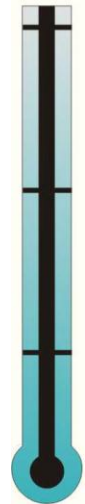
За формою: плоскі, порожнистоволоконні, капілярні, трубчасті.

Відомі марки та виробники мембран: Air Liquide Medal™, SEPURAN® (Evonik), UBE Membranes, MTR, Air products, Airrane, UOP Separex, Natco Cynara, Toray Industries.

Мембранна сепарація (MS) – приклади діючих установок



Кріогенна сепарація (CrS)



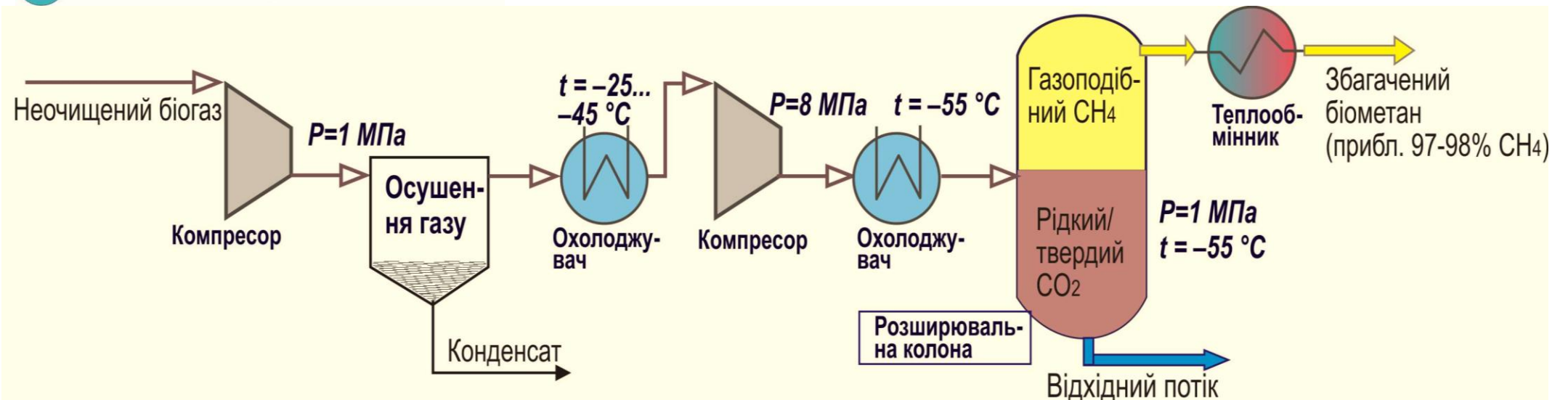
0 °C

–60 °C сірководень (H_2S)
–78 °C двоокис вуглецю (CO_2)

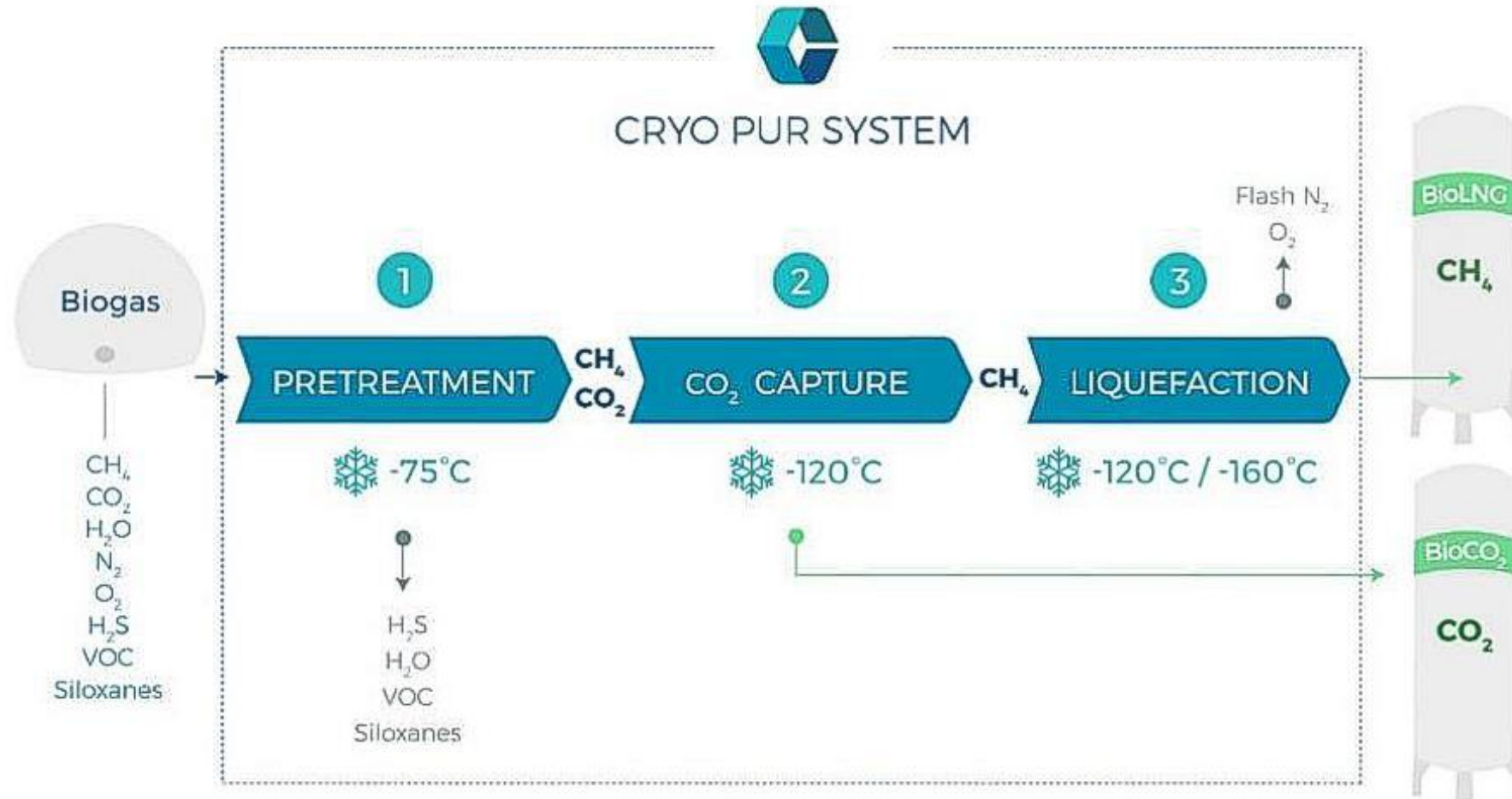
–161 °C метан (CH_4)
–183 °C кисень (O_2)
–196 °C азот (N_2)

–273 °C абс.нуль

Принцип кріогенного збагачення біогазу заснований на тому, що різні компоненти в біогазі мають різні температури і тиски зрідження. Очищення біогазу здійснюється при тиску 8 МПа і температурі –170 °C у чотири етапи, що включають стискання і охолодження.



Комбінований процес збагачення біогазу, зрідження біометану та отримання зрідженого CO₂ від компанії Cryo Pur



Кріогенна сепарація (CrS) – приклади діючих установок

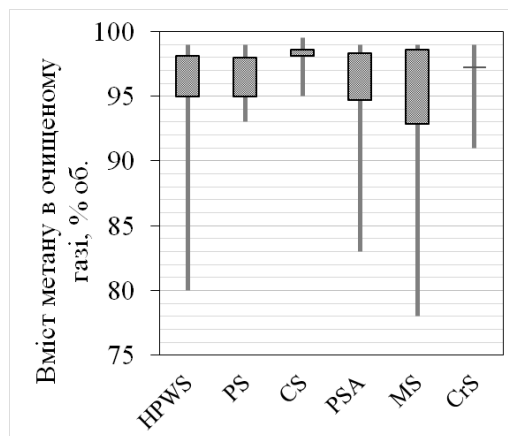


Основні виробничі характеристики технологій збагачення біогазу

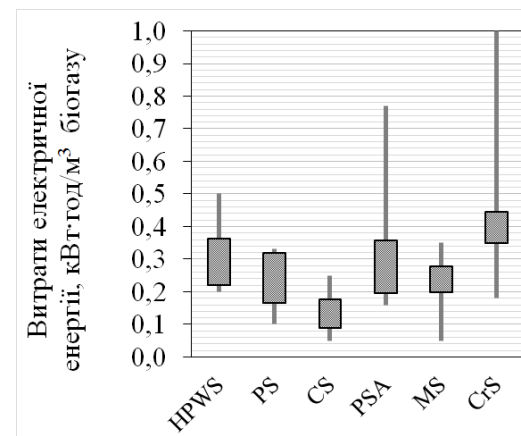
Параметр	HPWS	PS	CS	PSA	MS	CrS
Діапазон продуктивності технології, м³/годину· біометану (м³/годину біогазу)	200-1200 (400-2200)	300-1500 (600-2800)	400-2000 (700-3700)	300-800 (600-1500)	50-500 (100-900)	н/д
Масштаби підприємств	середні, великі	середні, великі	середні, великі	малі, середні	малі, середні	великі
Питома потреба в площі та висота обладнання,	(м² площі/м³ біогазу/годину) x м (висоти)					
	0,15 x 12	н/д	0,17 x 12	0,18 x 4	0,1 x 2,5	0,12 x 3
Частка вловленого метану, % від вмісту в біогазі	98,0	96,0	99,96	98,0	80-99,5	98-99,9
Типовий надлишковий тиск в процесі, МПа	0,4-1	0,4-0,8	0,005-0,4	0,1-1	0,7-2	1-8
Тиск газу на виході, МПа	0,7-1	0,13-0,75	0,4-0,5	0,4-0,5	0,4-0,6	0,8-1
Потреба в тепловій енергії (кВт·год/м³ біогазу) та температурний рівень	–	<0,2 70-80 °С	0,5-0,75 120-160 °С	–	–	–
Необхідність попереднього очищення біогазу	реком.	реком.	так	так	реком.	так
Одночасне вловлювання H ₂ S	так	можливе	ні (забруднювач)	можливе	можливе	так
Одночасне вловлювання N ₂ та O ₂	ні	ні	ні	можливе	частково	так

Основні виробничі характеристики технологій збагачення біогазу

Параметр	HPWS	PS	CS	PSA	MS	CrS
Необхідність обробки відхідних газів	так	так	ні	так	так	так
Необхідність у воді	так	ні	так	ні	ні	ні
Потреба у витратних матеріалах	Засоби для усунення відкладень, осушувачі	Органічний розчинник (безпечний)	Розчин амінів (небезпечний, корозійний)	Активоване вугілля (безпечне)	—	н/д
Допустимі відхилення навантаження, % від ном.	50-100	50-100	50-100	85-115	50-105	н/д



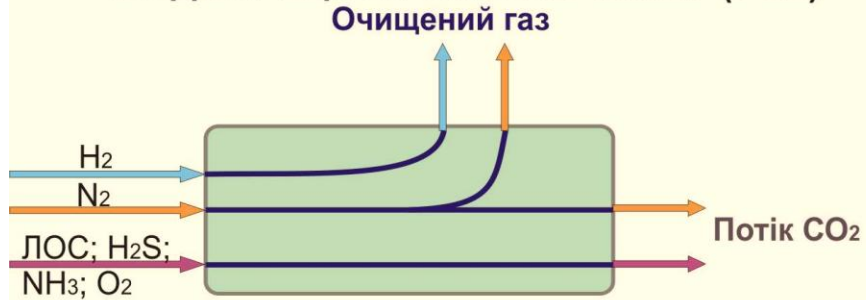
а) ступінь чистоти отриманого біометану



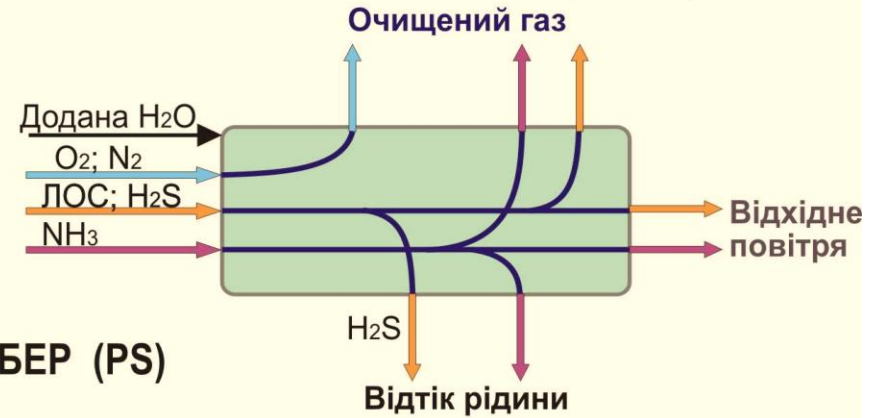
б) питомі витрати електричної енергії

Розподіл потоків основних домішок (крім CO_2)

1. АДСОРБЦІЯ ЗІ ЗМІНОЮ ТИСКУ (PSA)



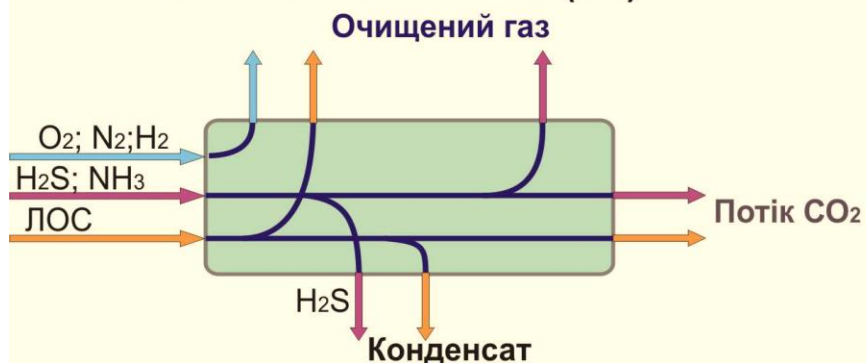
2. ВОДЯНИЙ СКРУБЕР (HPWS)



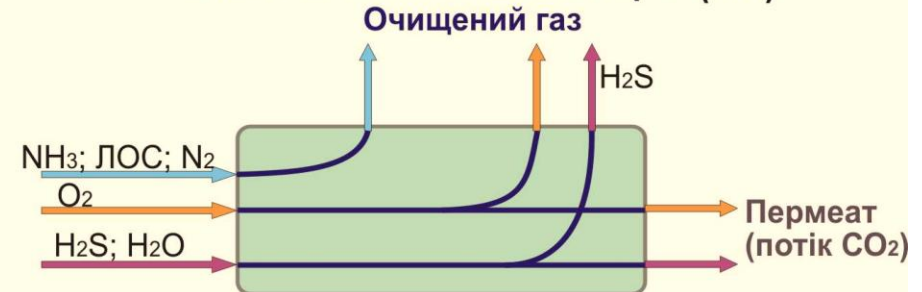
3. ОРГАНІЧНИЙ ФІЗИЧНИЙ СКРУБЕР (PS)



4. АМІННИЙ СКРУБЕР (CS)



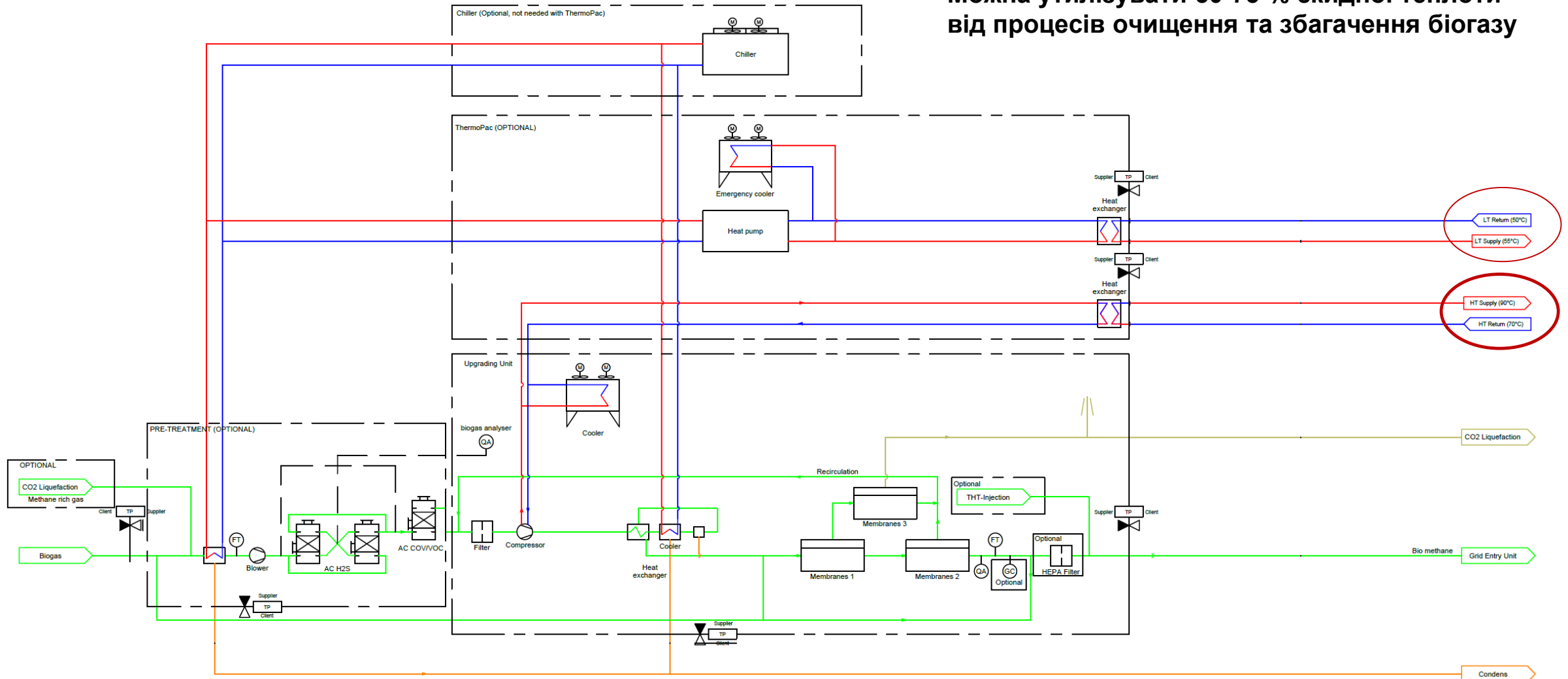
5. МЕМБРАННА СЕПАРАЦІЯ (MS)



Можливості утилізації скидної теплоти

Upgrading Plant

Можна утилізувати 50-75 % скидної теплоти від процесів очищення та збагачення біогазу



Переваги та недоліки технологій основного очищення біогазу

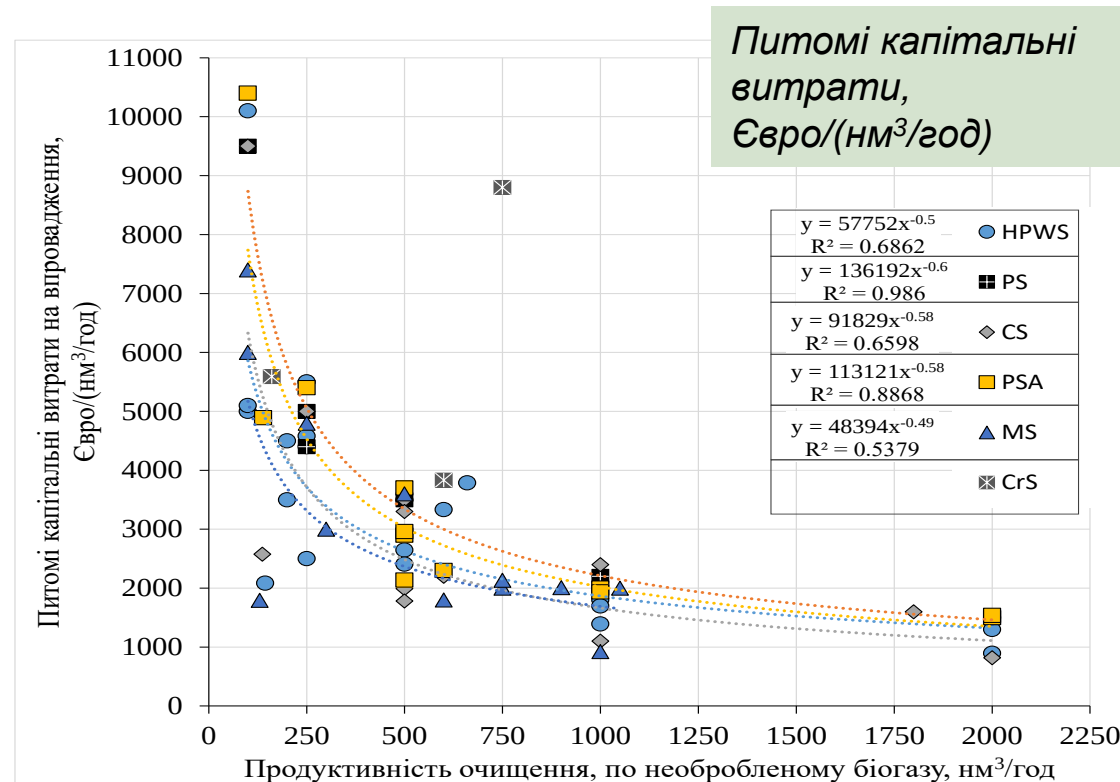
Технологія	Переваги	Недоліки
HPWS	Комбіноване видалення CO_2 та H_2S ; низькі втрати метану (<2%); використану воду можна регенерувати; стійкість до домішок; простота в управлінні; відсутність хімікатів.	Низька інтенсивність процесу; можливе засмічення та піноутворення, викликане зростанням мікробної біомаси; можлива корозія, викликана H_2S ; потрібна велика кількість води навіть за умови її регенерації.
PS	Комбіноване видалення CO_2 , H_2S , HCN , H_2O Низькі втрати CH_4 ; енергоефективніший процес, ніж у водяному скрубєрі, що вимагає меншої площі для розміщення.	Для невеликих продуктивностей спосіб дорогий; додаткова витрата теплової енергії на регенерацію розчинника; розчинник дорогий і вимагає спеціального поводження.
CS	Висока концентрація CH_4 в біометані за рахунок високої вибіркової поглинання розчинником; дуже низькі втрати CH_4 (<0,1%); весь H_2S можна видалити за низького тиску; швидший процес, ніж у водяному скрубєрі, і розчинник легко регенерувати.	Для регенерації розчинника необхідна теплота в кількості 0,4-0,8 кВт·год/м ³ біогазу; розчинник дорогий, вимагає особливого поводження, його не можна зливати в навколишнє середовище; корозія, розкладання розчинника, спінювання, випадання солей.

Переваги та недоліки технологій основного очищення біогазу

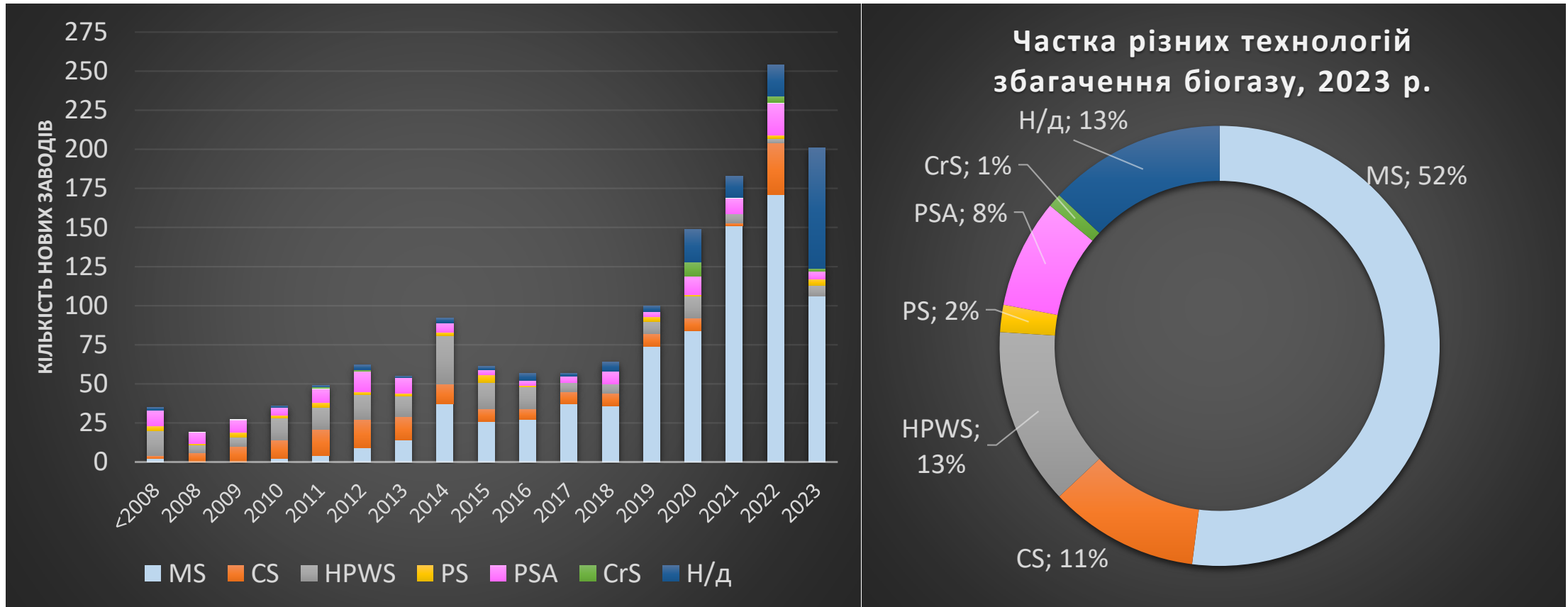
Технологія	Переваги	Недоліки
PSA	Комбіноване видалення CO_2 , N_2 та O_2 ; компактна технологія, доступна для невеликих масштабів; швидкий монтаж і запуск; низька потреба в енергії; немає потреби в хімікатах.	Потрібне попереднє видалення H_2S і H_2O ; домішки можуть спричинити забруднення та незручності в роботі; вимагає тонкого настроювання систем регулювання тиску; високі механічні навантаження на обладнання.
MS	Комбіноване видалення CO_2 , H_2S , H_2O ; масштабування для невеликих установок; послідовним встановленням 2-3 ступенів мембранного очищення можна досягти високої чистоти біометану (>99%); мало рухомих частин, надійна конструкція, не використовуються хімікати; просте обслуговування.	Низька селективність мембран; низький вихід CH_4 в одностадійному мембранному процесі (для біометану високої чистоти необхідні кілька етапів мембранного очищення); можливі втрати метану (до 10%); після розділення необхідна доочистка біометану від H_2S .
CrS	Високий ступінь розділення, отримання CO_2 високої чистоти, який можна виробляти для подальшого використання; низькі додаткові витрати енергії для виробництва рідкого біометану (bio-LNG); екологічно чистий, без додаткових хімікатів.	Високі інвестиційні, експлуатаційні витрати та витрати на обслуговування; велика потреба в енергії для охолодження; залишки CO_2 можуть залишатися в CH_4 , призводячи до поломок на стадії зрідження метану.

Питомі виробничі витрати для різних технологій, €-цент/м³ біометану

Продуктивність по біометану:	HPWS	PS	CS	PSA	MS	CrS
100 м ³ /годину	14,0	13,8	14,4	12,8	10,8-15,8	40,0
250 м ³ /годину	10,3	10,2	12,0	10,1	7,7-11,6	
500 м ³ /годину	9,1	9,0	11,2	9,2	6,5-10,1	



Статистика ЄС щодо впровадження різних технологій збагачення біогазу



В 2023 році мембранні технології зайняли 52% від загального числа установок збагачення біометану в Європі. В 2020 р. цей показник становив 39%

Виробники установок та постачальники технологій збагачення біогазу

Технологія	Назва компанії	Вебсайт
CrS	Gastreatment Services Bv (Gts)	https://www.gtsbv.com
CS	Ammongas	https://www.ammongas.com
CS	HERA Cleantech	https://heracleantech.com
CS	Wartsila	https://www.wartsila.com
CS, MS	Arol Energy	https://www.arol-energy.com/en/membrane-technology/
CS, PSA, MS	Galileo	https://www.galileoar.com
HPWS	Biosling AB	http://biosling.se
HPWS, PSA	DGE GmbH	https://www.dge-wittenberg.de
HPWS, PSA	FirmGreen	https://firmgreen.com
HPWS, PSA, MS	Greenlane Renewables	https://greenlanerenewables.com
MS	AB IMPIANTI S.r.l.	https://www.gruppoab.com
MS	AgriKomp	https://agrikomp.com
MS	Air Liquide	https://energies.airliquide.com
MS	Air Products	https://www.airproducts.co.uk
MS	Bright	https://www.bright-rng.com
MS	DMT	https://www.dmt-et.com
MS	EcoProtech	https://ecoprotech.fi
MS	Eneraque	https://eneraque.com
MS	EnviTec Biogas	https://www.envitec-biogas.com

Технологія	Назва компанії	Вебсайт
MS	ESI	https://www.esisolutions.com
MS	FNX	https://fnxlng.com
MS	Gastechnik Himmel (GTH)	https://gt-himmel.com
MS	Guild associates	https://www.guildassociates.com
MS	Himmel	https://gt-himmel.com
MS	Hitachi Zosen Inova	https://www.hz-inova.com
MS	LATEC	https://latecsrl.it
MS	MEGA	https://www.mega.cz
MS	Nacelle	https://nacellesolutions.com
MS	Pentair	https://foodandbeverage.pentair.com
MS	Prodeval	https://www.prodeval.com
MS	Rovi Energie	https://www.rovi-energie.com
MS	Siga-Tech	http://www.sigatech.pl
MS	TECNO PROJECT INDUSTRIALE	https://www.tecnoproject.com
PS	Gm Green Methane S.R.L.	https://www.greenmethane.it
PS	Schwelm Anlagentechnik GmbH	https://www.schwelm-at.de
PSA	Carbotech	https://ct-gs.com
PSA	ETW Energietechnik	https://etw-energie.de
PSA	Mahler AGS	https://www.mahler-ags.com
PSA	Xebec	https://xebecinc.com
VSA	Sysadvance	https://sysadvance.com

UABIO

Дякую за увагу!

Біоенергетична асоціація України
uabio.org

e-mail: kramar@secbiomass.com