

Rozdział 5

Technologie uszlachetniania biogazu do biometanu – przegląd literaturowy

Anna GROSSER, Anna JASIŃSKA, German SMETANA

Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska

e-mail: anna.grosser@pcz.pl; anna.jasinska@pcz.pl; german.smetana@pcz.pl

Streszczenie: Zwiększenie wartości opałowej biogazu wymaga usunięcia z niego dwutlenku węgla oraz zanieczyszczeń śladowych. Taką możliwość dają metody uzdatniania/uszlachetniania biogazu. W niniejszym przeglądzie literaturowym szczegółowo omówiono istotę oczyszczania biogazu z zastosowaniem wybranych technologii, ich wady i zalety, a także aspekty ekonomiczne proponowanych rozwiązań. Wskazano również dalszy kierunek rozwoju technologii oraz omówiono stan ich implementacji w Europie i Polsce.

Słowa kluczowe: fermentacja metanowa, biogaz, uszlachetnianie biogazu, biometan

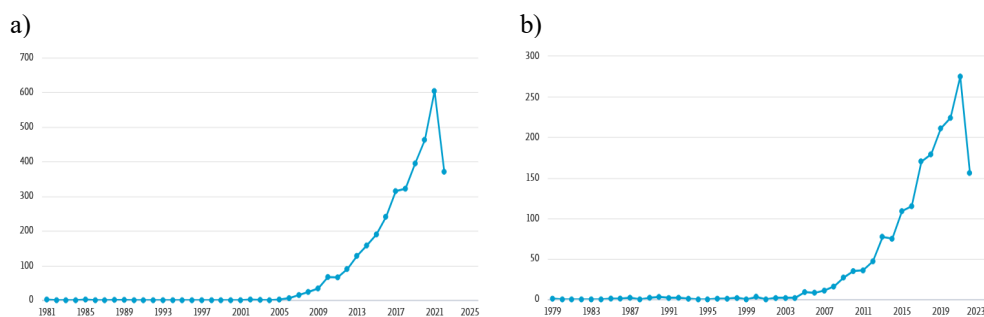
Wprowadzenie

Ograniczone źródła paliw kopalnianych, ich wysoki ślad węglowy spowodowały, że na przestrzeni ostatnich lat trwają intensywne prace nad rozwojem odnawialnych źródeł energii. Wśród dostępnych rozwiązań szczególnie interesującą opcją wydaje się produkcja biogazu [1, 2]. W porównaniu z poprzednią dekadą powstało 7800 nowych biogazowni w Europie, a ich liczba ciągle rośnie, co jest następstwem opracowywania i wdrażania nowych polityk, zasad i projektów w energetyce odnawialnej. Wśród licznych inicjatyw w tym zakresie można wymienić Ramową Konwencję Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu (UNFCCC), szczyt COP21 w Paryżu oraz ambitny projekt UE dotyczący budowy gospodarki niskoemisyjnej, w tym osiągnięcia do 2050 roku 80-95% redukcji emisji gazów cieplarnianych (ang. *Greenhouse Gas*, GHG) [3, 4]. Efektem podejmowanych zmian jest wzrost produkcji biogazu. Przykładowo, w ciągu dekady produkcja biogazu w UE wzrosła ponad trzykrotnie, z 167 PJ w 2005 roku do 654 PJ w 2015 roku [4].

Biogaz produkowany jest w wyniku fermentacji metanowej, a z chemicznego punktu widzenia stanowi mieszaninę gazów, w której największy udział ma CH_4 (zawartość w przedziale 40-60%) oraz CO_2 (zawartość od 40 do 60%). Poza wymienionymi gazami biogaz zawiera również śladowe ilości takich zanieczyszczeń gazowych, jak H_2S (0,1-3%), H_2O , CO , N_2 , NH_3 , O_2 , węglowodory, lotne związki organiczne i siloksany [5, 6]. Implikacją obecności ww. gazów śladowych oraz dwutlenku węgla jest znacznie niższa wartość opałowa biogazu (21 MJ/m^3) niż gazu ziemnego (34 MJ/m^3). Wartość tę można jednak zwiększyć dzięki usunięciu ww. zanieczyszczeń [7]. Dodatkowymi argumentami przemawiającymi za takimi

działaniami są koszty związane z transportem, kompresją oraz problemy techniczne, jakie mogłyby wystąpić przy zastosowaniu nieoczyszczonego biogazu [2]. Przykładowo, biogaz spalany w urządzeniach kogeneracyjnych przed wprowadzeniem do jednostki CHP wymaga przynajmniej usunięcia pary wodnej i siarkowodoru [8], a w silnikach o zapłonie iskrowym zawartość siarkowodoru w biogazie nie może przekraczać 200 ppm [9]. Chcąc jednak uzyskać produkt o wysokiej zawartości metanu i parametrach jakościowych zbliżonych do wysokometanowego gazu ziemnego, konieczne jest zastosowanie dodatkowych procesów, czyli uszlachetnienie/wzbogacenie biogazu [10-12]. W efekcie przeprowadzonych procesów pozyskiwany jest biometan. W polskim prawie, zgodnie z definicją zawartą w projekcie nowelizacji ustawy o OZE Ministerstwa Klimatu i Środowiska, biometan to „gaz uzyskany z biogazu lub biogazu rolniczego, którego wartość ciepła spalania wynosi nie mniej niż 34,0 MJ/m³”. W nomenklaturze zagranicznej pod pojęciem biometanu najczęściej rozumie się gaz pozyskany w wyniku usunięcia z biogazu zanieczyszczeń w postaci dwutlenku węgla, siarkowodoru i innych gazowych zanieczyszczeń śladowych. Czasem w literaturze przedmiotu biometan nazywany jest odnawialnym gazem ziemnym (ang. *Renewable Natural Gas*, RNG). Z kolei, jeśli biometan był poddany procesowi sprężania lub skraplania, używane są w stosunku do niego również określenia, takie jak skroplony biogaz wysokometanowy, czyli skroplony biometan (ang. *Liquid Biogas*, LBG), sprężony gaz biometanowy (ang. *Compressed Biogas*, CBG), lub stosowane są zamiennie skróty bio-CNG albo bio-LNG, pomimo że może to powodować pewne nieścisłości, ponieważ CNG to sprężony gaz ziemny (ang. *Compressed Natural Gas*, CNG), a skrót LNG odnosi się do skroplonego gazu ziemnego (ang. *Liquid Natural Gas*, LNG). Jedynie przedrostek bio- wskazuje na biologiczne pochodzenie tego nośnika energii [13, 14].

Podjęcie tematyki rozwoju technologii pozyskiwania biometanu z biogazu jest coraz istotniejszym zagadnieniem, o czym świadczy nie tylko wzrastająca liczba publikacji (rys. 5.1), ale zachodząca w ostatnim czasie w Europie i na świecie transformacja energetyczna.



Rys. 5.1. Liczba publikacji w bazie Scopus dotyczących: a) biometanu; b) uszlachetniania biogazu (metoda wyszukiwania uwzględniała następujące kryterium: tytuł, streszczenie, słowa kluczowe)

Podjęta w rozdziale tematyka jest zagadnieniem niezwykle aktualnym, zwłaszcza w kontekście ogłoszenia w maju 2022 roku przez Komisję Europejską planu

REPowerEU. Zgodnie z zapisami zamieszczonymi we wspomnianym dokumencie, biometan może odegrać ważną rolę w dywersyfikacji dostaw gazu i zmniejszeniu zależności UE od importowanych ze Wschodu paliw kopalnych. Jednakże, aby cel ten mógł zostać osiągnięty, produkcja biometanu musi ulec podwojeniu (w porównaniu do zapisów pakietu Fit for 55) i osiągnąć pułap 35 mld m³ rocznie do 2030 roku [15]. W kontekście zarysowanej problematyki celem rozdziału jest przegląd dostępnych i rozwijających się metod uszlachetniania biogazu. W ramach tego zagadnienia szczegółowo omówiono istotę oczyszczania biogazu z zastosowaniem wybranych technologii, ich wady i zalety, a także aspekty ekonomiczne proponowanych rozwiązań. Wskazano również dalszy kierunek rozwoju technologii.

5.1. Biogaz a biometan

Biogaz najczęściej jest pozyskiwany z osadów ściekowych, bioodpadów, odpadów z rolnictwa, a także generowanych z różnych gałęzi przemysłu. Osobną kwestię stanowi biogaz wytwarzany na składowiskach odpadów, który jest nie tylko źródłem energii, ale także jedną ze strategii zmniejszania oddziaływania obiektu na środowisko naturalne [11]. Według prognoz Europejskiego Stowarzyszenia Biogazu (ang. *European Biogas Association*, EBA), kluczowymi surowcami do wytwarzania biometanu z biogazu w 2030 roku będą obornik zwierzęcy (32%), pozostałości rolnicze (24%) i uprawy sekwencyjne (odpowiednik dwu- i trójpółowki) (21%). Dane te kontrastują z prognozami dla 2050 roku, w którym dominującym źródłem wsadu dla komór fermentacyjnych mają być uprawy sekwencyjne (47%), przy czym ponownie znaczący jest udział obornika (19%) i pozostałości rolniczych (17%). Ścieki przemysłowe w obu opracowaniach stanowią ponad 10% potencjału [28]. Z kolei, jak pokazują analizy zawarte w raporcie opracowanym na zlecenie Magazynu Biomasa, największy potencjał produkcji biometanu w Polsce znajduje się w odpadach pochodzących z chowu zwierząt, odpadach biodegradowalnych, odpadach komunalnych oraz kiszonce z kukurydzy [12].

Skład, jak również objętość produkowanego biogazu zależą od wielu czynników, do głównych należą warunki procesu oraz typ wsadu (tab. 5.1) [1, 16]. Surowy biogaz jest zazwyczaj nasycony parą wodną. Poza obniżeniem wartości energetycznej biogazu woda może reagować z siarkowodorem, tworząc jony wodorowe i/lub kwas siarkowy [17, 18]. Z kolei siloksany pochodzące głównie ze związków zawierających krzem, szeroko stosowanych w różnych materiałach przemysłowych lub dodawanych do produktów konsumenckich, takich jak detergenty i środki higieny osobistej [18], mogą się odkładać w postaci tlenków, co zakłóca działanie silników spalinyowych [19, 20]. Natomiast siarkowodór, z wyjątkiem spalania w pochodniach, niezależnie od kierunku zastosowania biogazu powinien być z niego usuwany. Wynika to z faktu, że siarkowodór w połączeniu z parą wodną w surowym biogazie może tworzyć kwas siarkowy, który jest bardzo korozyjny dla silników i komponentów instalacji. Ponadto, w stężeniu powyżej 100 ppmv jest również bardzo toksyczny [18, 21]. W tabeli 5.2 zestawiono wpływ najważniejszych składników biogazu na infrastrukturę biogazowni oraz jakość biogazu.

Tabela 5.1. Porównanie składu biogazu w zależności od źródła pochodzenia wsadu

Składnik biogazu	Odpady rolnicze	Odpady przemysłowe	Gaz ze składowisk odpadów	Gaz ziemny	Źródło
	% v/v				
CH ₄	50-80	50-70	50-80	81-89	[22, 23]
CO ₂	30-50	30-50	20-50	0,67-1	
H ₂ S	0,70	0,80	0,10	0-2,9	
H ₂	0-2	0-2	0-5	bd	
N ₂	0-1	0-1	0-3	0,28-14	
O ₂	0-1	0-1	0-1	0	
CO	0-1	0-1	0-1	bd	
NH ₃	Ilość śladowa	Ilość śladowa	Ilość śladowa	bd	
H ₂ O	W stanie nasycenia	W stanie nasycenia	W stanie nasycenia	bd	
Siloksany	Ilość śladowa	16-400 mg/m ³	4,8-36,3 mg/m ³	bd	[22, 24]

bd – brak danych

Tabela 5.2. Wpływ składników biogazu na jego jakość i na infrastrukturę biogazowni [19, 25-27]

Składnik biogazu	Wpływ
H ₂ S	Toksyczny gaz powodujący korozję chemiczną. Prekursor SO ₂ oraz SO ₃ , związków bardziej toksycznych niż on
H ₂ O	Zmniejsza wartość opałową biogazu, może powodować zniszczenie infrastruktury (urządzeń technicznych, np. korozja kompresora, zbiorników gazu), akumulacja w rurach, kondensacja lub zamrażanie pod wpływem wysokiego ciśnienia
CO ₂	Zmniejsza wartość opałową biogazu
Siloksany	Związki krzemu odkładają się na powierzchni urządzeń technicznych, np. silników oraz zaworów, co może prowadzić do ich uszkodzenia, a nawet rozkładu katalizatorów, tworzenia tlenków krzemu i mikrokrystalicznego kwarcu podczas spalania biogazu; osadzanie się na świecach zapłonowych, zaworach i głowicach cylindrów, zmniejszając efektywność transferu ciepła
Węglowodory	Korozja chemiczna
NH ₃	Wpływa na właściwości zapłonowe biogazu, może powodować korozję w silnikach kogeneracyjnych i gazociągach po spalaniu
O ₂	Może powodować wybuch (dolna i górna granica zapalności (wybuchowości) dla metanu zawarta jest w zakresie od 5 do 20%)

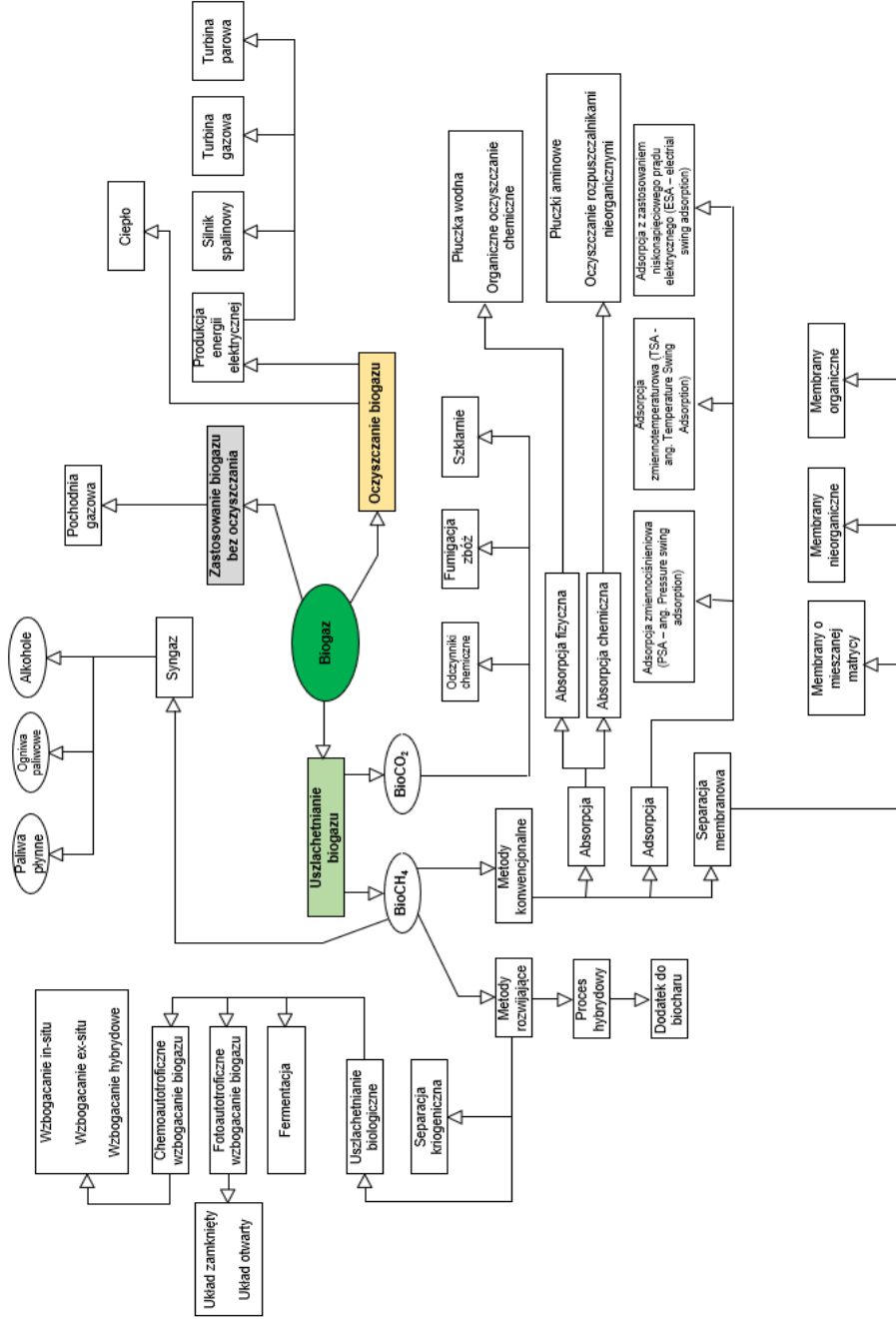
Biogaz jest o około 20% lżejszy od powietrza i ma temperaturę zapłonu od 650 do 750°C. Jest to bezwonny i bezbarwny gaz, który spala się czystym niebieskim płomieniem podobnym do gazu ziemnego. Jednak biogaz ma wartość kaloryczną znacznie niższą niż gaz ziemny [18]. Szacuje się, że w zależności od zawartości dwutlenku węgla, który nie ma żadnej wartości energetycznej, biogaz zawiera od 48 do 62% energii zawartej w równoważnej objętości gazu ziemnego. Usunięcie dwutlenku węgla, a przez to wytworzenie biometanu, tak aby zawartość metanu wzrosła do 97%, pozwala na zwiększenie wartości opałowej gazu do poziomu, która jest tylko o 6-8% niższa niż w przypadku gazu ziemnego [28].

Biogaz otrzymany na drodze fermentacji metanowej w dalszej kolejności może być oczyszczany i/lub uzdatniany/uszlachetniany (oba pojęcia stosowane w literaturze przedmiotu) do biometanu (rys. 5.2). W przypadku pierwszego podejścia z biogazu usuwane są niepożądane składniki, dzięki czemu biogaz może być spalany w celu wytworzenia energii elektrycznej lub ciepła. Z kolei drugie podejście wymaga oprócz usunięcia śladowych ilości zanieczyszczeń gazowych znaczącego zmniejszenia zawartości dwutlenku węgla [29-32]. Wybór dalszej metody postępowania z biogazem zależy od kierunku jego zagospodarowania i w dużej mierze jest uzależniony od jego składu [33]. Przykładowo, stosowanie biogazu do celów ogrzewania w kotłach wymaga usunięcia H₂S poniżej 250 ppmv, z kolei w jednostkach CHP należy obniżyć jego stężenie do poziomu 1000 ppmv, natomiast zastosowanie biogazu, a w zasadzie biometanu, w silnikach pojazdów lub wtłaczanie go do sieci wymaga usunięcia z niego H₂S, CO₂ oraz H₂O (tab. 5.3) [30].

Tabela 5.3. Wymagania dotyczące oczyszczania biogazu [33]

Urządzenia	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O	Siloksany
Boiler	<100 ppm	Nie	Nie	Nie
Silnik stacjonarny	542-1742 ppm	Nie	Nie	9-44 ppm
Kuchenka gazowa	< 10 ppm	Nie	Nie	Nie
Paliwo do pojazdów	< 5 ppm	Zalecane	Tak	Nie
Sieć gazowa – gaz ziemny	< 4 ppm	Tak	Tak	Tak
Biometan płynny	< 4 ppm	< 25 ppm	< 1 ppm	Nie

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie przekształcaniem biogazu do biometanu. Wytworzenie wspomnianego nośnika wiąże się z takim stopniem oczyszczenia surowego biogazu, aby zawartość w nim metanu mieściła się w przedziale 90-99% (w zależności od standardów jakościowych dla danego kraju). Przy czym maksymalna zawartość CO₂, N₂ i O₂ powinna kształtować się poniżej 10% [1, 17].



Rys. 5.2. Kierunki zastosowania biogazu oraz metody jego uzlaczalniania [30, 33]

W literaturze przedmiotu można znaleźć opis wielu różnych technologii uzdatniania/uszlachetniania biogazu. Te najstarsze, obecnie zaliczane do konwencjonalnych, bazują na absorpcji (np. wodą lub rozpuszczalnikami organicznymi), adsorpcji lub separacji membranowej. Coraz większą popularność zdobywają separacja kriogeniczna (ang. *Cryogenic Separation*) oraz procesy hybrydowe łączące różne technologie uzdatniania biogazu. Z kolei nowym rozwiązaniem są metody biologiczne *in-situ* i *ex-situ* [30, 33-35].

5.1.1. Najważniejsze parametry biometanu w zależności od sposobu jego zastosowania

Gazowy biometan ma wartość opałową ok. 33 MJ/m³, czyli porównywalną z gazem ziemnym, ale ok. 1000 razy mniejszą niż olej napędowy i benzyna. Z kolei sprężony biometan (15°C, 200-250 bar) ma wartość energetyczną 9,064 MJ/m³, o 275 razy mniejszą niż nieskompresowany biometan, ale wciąż o 3,97 i 3,53 razy niższą niż odpowiednio dla oleju napędowego i benzyny. Wysokie ciśnienie sprężonego biometanu wymaga magazynowania go w stalowych lub kompozytowych zbiornikach i ogranicza jego ilość, jaką można przetransportować ciężarówką, a także determinuje lokalizację stacji dystrybucji w pobliżu sieci gazowej. Natomiast wartość energetyczna skroplonego biometanu (15°C, 1,01325 bar) wynosi ok. 21 GJ/m³ i jest znacznie wyższa niż biometanu gazowego (nieskompresowanego i sprężonego), i nie różni się zbytnio od płynnego oleju napędowego (36 GJ/m³) i benzyny (32 GJ/m³) [28].

Biometan najczęściej wtłaczany jest do sieci dystrybucyjnej gazu ziemnego. Jednak, aby mógł on zostać wprowadzony do tej sieci, musi spełnić odpowiednie standardy, które znacznie różnią się pomiędzy krajami (tab. 5.4) [12, 36].

Znacznie rzadziej biometan stosowany jest jako paliwo do pojazdów [36, 37]. Wymaga to jednak jego wcześniejszej kompresji pod ciśnieniem 20-25 MPa (2900-3600 psi) i chociaż jest to proces kosztowny, to wysoka wartość opałowa i parametry produktu uzasadniają ten koszt [26, 38]. Poza tym, bio-CNG w porównaniu do innych paliw jest paliwem znacznie bardziej ekologicznym z uwagi na zdecydowanie niższą emisję zanieczyszczeń (tab. 5.5) [27, 39, 40]. Istnieją nawet doniesienia prasowe sugerujące, że pojazdy wykorzystujące biometan generują znacznie mniejszy hałas niż modele wykorzystujące olej napędowy i/lub benzynę. Kilka źródeł podaje informacje o zmniejszeniu poziomu hałasu o 2-10 dB, należy jednak podkreślić, że redukcja o 3 dB oznacza zmniejszenie hałasu o połowę [28]. Wymagania jakościowe bio-CNG stosowanego jako paliwo do pojazdów zestawiono w tabeli 5.6.

Uszlachetnienie biogazu do biometanu tak, aby można go było wykorzystać jako paliwo do pojazdów, wymaga znacznie wyższych kosztów niż w przypadku wtłaczania go do sieci dystrybucyjnej. W literaturze przedmiotu koszty te kształtują się w szerokim zakresie. Przykładowo, wg [41], koszty uszlachetniania wynoszą 0,27 €/Nm³ dla biometanu wtłaczanego do sieci, a dla wykorzystywanego w pojazdach kształtują się na poziomie 0,48 €/Nm³. Z kolei wg Rotunno i innych [42], koszty te wynoszą odpowiednio 0,54 €/Nm³ i 0,73 €/Nm³ dla pierwszego i drugiego sposobu zagospodarowania biometanu.

Tabela 5.4. Parametry biometanu, jaki można włączyć do sieci dystrybucyjnej gazu ziemnego w różnych krajach [28, 43]

Parametr	Jednostka	Francja		Niemcy		Szwecja	Szwajcaria		Austria	Holandia	Irlandia ¹	Polska
		N	W	N	W		Ograni- czenia	Bez ograniczeń				
Ciepło spalania	MJ/m ³										36,9-42,3	34
Liczba Wobbego	MJ/Nm ³	42, 48-46,8	48, 24-56,52	37,8-46,8	46, 1-56,5				47,7-56,5	43,46-44,41	47,2-51,41	45-56,9
CH ₄	% obj.					95-99	> 50	> 96		> 80		
CO ₂	% obj.	< 2		< 6			< 6		≤ 2		≤ 2,5	< 3,0
O ₂	% obj. ppmV mol%	< 100		< 3			≤ 0,5		≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 1,0	< 0,5
H ₂	% obj.	< 6		≤ 5			< 5		≤ 4	< 12	< 0,1	0
CO ₂ +O ₂ +N ₂	% obj.					<5						
Temperatura punktu rosy wody	°C	< -5		< temperatura gruntu		< temp. pokojowa			≤ -8	-10		≤ -8
Wilgotność	p						< 60%		≤ 5			
Siarka	mg/Nm ³	< 100 < 75		< 30		< 23	< 30			< 45	< 50	< 40 ²

¹ – wartości dla Irlandii, 15°C, 1,01325 bar

² – przy czym zawartość siarkowodoru nie powinna przekraczać 7,0 mg/m³; zawartość siarki merkaptanowej nie powinna przekraczać 16,0 mg/m³

N – niskokaloryczny gaz

W – wysokokaloryczny gaz

Tabela 5.5. Emisja zanieczyszczeń z pojazdów w zależności od rodzaju paliwa [26]

Paliwo	CO	HC	NO _x	CO ₂	Cząstki stałe	Wartość opałowa
	g/km	g/km	g/km	g/km	g/km	kJ/kg
Diesel	0,2	0,4	9,73	1053	0,1	44 800
Gaz ziemny	0,4	0,60	1,1	524	0,22	50 000
Biogaz	0,08	0,35	5,44	223	0,5	35 000
Bio-CNG	0,02	0,12	0,48	100	0,1	52 000

Tabela 5.6. Parametry biometanu stosowanego jako paliwo do pojazdów [26]

Parametr	Jednostka	Francja	Szwecja	Holandia	Niemcy	Austria	Szwajcaria
Wartość opałowa	MJ/m ³	38,52-46,08	–	31,6-38,7	30,2-47,2	38,5-46	38,5-47,2
Liczba Wobbe'go	MJ/Nm ³	48,24-56,52	44,7-47,3	43,46-44,41	46,1-56,5	47,7-56,5	47,9-56,5
CH ₄	% obj.	96	> 97	–	–	96	> 96
CO ₂	% obj.	< 2,5	< 4	< 6	< 6	< 3	< 6
H ₂ S	mg S/Nm ³	< 5	< 10	< 5	< 5	< 5	< 5
O ₂	% obj.	< 1	< 1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
H ₂	% obj.	< 6	–	< 12	< 5	< 4	< 4
Temperatura punktu rosy wody	°C	< –5	< –9, 200 bar	< –10, 8 bar	< tempera- tura gruntu	< –8, 40 bar	< –8
Merkaptany	mg S/Nm ³	< 6	–	< 10	< 16	< 6	< 5
Siarka	mg S/Nm ³	< 30	< 23	< 45	< 30	< 10	< 30

5.2. Metody uszlachetniania biogazu

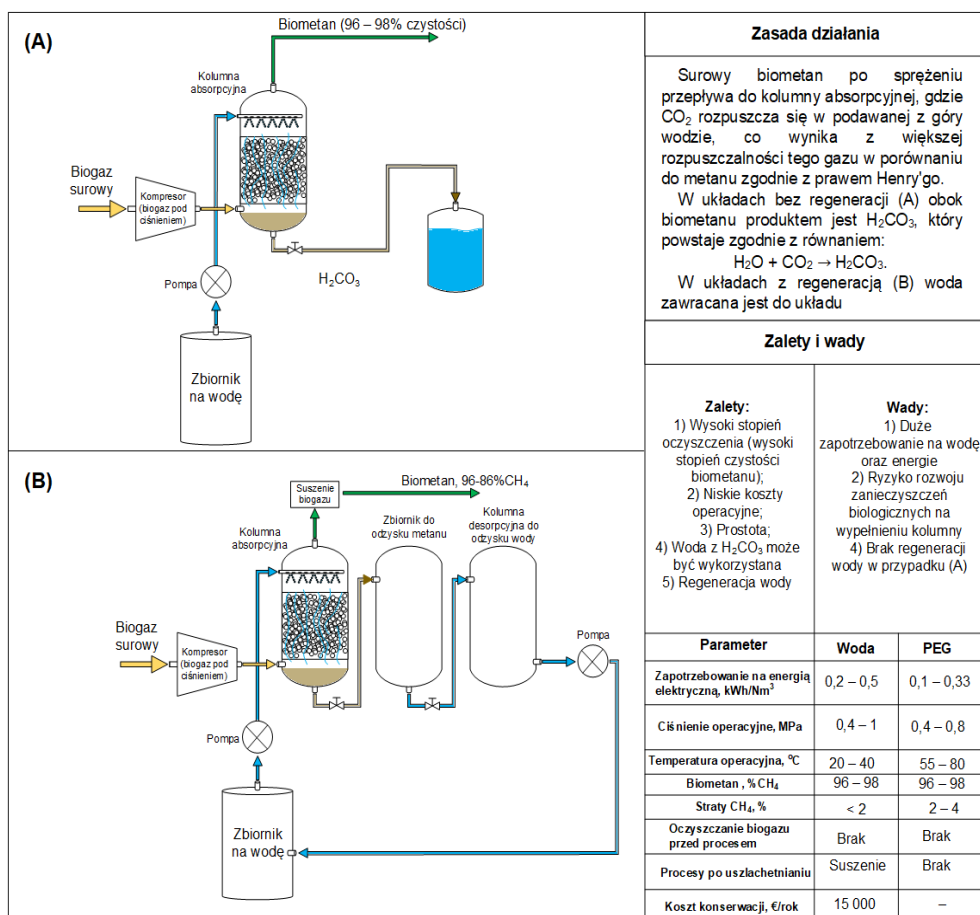
Geneza najczęściej stosowanych w skali przemysłowej technologii uzdatniania/uszlachetniania biogazu leży u podstaw technologii oczyszczania gazu ziemnego. Są to technologie zaprojektowane w taki sposób, aby wykorzystywać fizyczne, chemiczne i termodynamiczne lub transportowe właściwości składników oczyszczanego gazu. W kolejnych podrozdziałach opisano główne procesy, na których bazują najczęściej stosowane komercyjne technologie. Dodatkowo zaprezentowano technologie biologiczne, które obecnie są w fazie rozwoju.

5.2.1. Absorpcja

5.2.1.1. Absorpcja wodna (płuczka wodna)

Absorpcja wodna to jedna z najczęściej stosowanych na świecie technologii uszlachetniania biogazu. Jej udział w rynku szacowany jest na ponad 30%. Z powodzeniem stosowana jest w instalacjach o różnej przepustowości (od 10 do 10 000 Nm³/h) [36, 41]. Zasada działania rozwiązania bazuje na różnicy rozpuszczalności składników biogazu w wodzie, bowiem w temperaturze 25°C rozpuszczalność dwutlenku węgla jest bez mała 36 razy większa niż metanu, a siarkowodoru nawet 73 razy (zgodnie z prawem Henry'ego). W technologii

tej biogaz wstępnie skompresowany do 6-20 bar i schłodzony do 20°C (wydajność wzrasta wraz z obniżeniem temperatury) wprowadzany jest na dół kolumny absorpcyjnej. W przeciwprądzie płynie woda (jej typowe zużycie wynosi 0,18-0,23 m³/Nm³ surowego biogazu i zależy od ciśnienia w kolumnie oraz temperatury gazu). Zazwyczaj w celu zwiększenia powierzchni kontaktu pomiędzy fazami stosuje się kolumnę z wypełnieniem. Uzdatniony biogaz odprowadzany jest w górnej części kolumny absorpcyjnej, przed dalszym wykorzystaniem jest on suszony i oczyszczany w filtrze z węglem aktywnym w celu usunięcia lotnych związków organicznych. Z kolei zbierana w dolnej części kolumny woda, zawierając metan (5-6%) i dwutlenek węgla, w pierwszej kolejności kierowana jest do zbiornika pracującego pod ciśnieniem 2-4 barów (zbiornik odgazowujący), co umożliwia oddzielenie śladowych ilości rozpuszczonego metanu. Wydzielony z niej metan kierowany jest z powrotem do kolumny absorpcyjnej, a woda z CO₂ wprowadzana jest do kolumny desorpcyjnej. Regeneracja wody, czyli usuwanie z niej dwutlenku węgla, odbywa się poprzez kontakt strumienia wody z powietrzem, parą wodną lub gazem obojętnym (rys. 5.3) [16, 27, 30, 44].



Rys. 5.3. Absorpcja wodna – podsumowanie: A) jednostopniowe oczyszczanie wody, B) regeneracja wody [1, 17, 29, 30]

Koszty inwestycyjne zmniejszają się wraz ze wzrostem przepustowości. Dla przepustowości 100 Nm³/h wynoszą one 5500 €, powyżej 500 Nm³/h kształtują się na poziomie 2500 €, natomiast dla zakładów o przepustowości 1000 Nm³/h pozostają praktycznie na stałym poziomie i wahają się w zakresie od 1800 do 2000 € [30, 34]. Na zapotrzebowanie energetyczne metody wpływa przede wszystkim zużycie energii na sprężanie gazu (0,10-0,15 kWh/Nm³), sprężanie wody (0,05-0,1 kWh/Nm³) oraz jej chłodzenie (0,01-0,05 kWh/m³) [27].

5.2.1.2. Absorpcja fizyczna z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych

Podczas absorpcji fizycznej cząsteczki dwutlenku węgla znajdujące się w surowym biogazie wiążą się z rozpuszczalnikami za pomocą sił międzycząsteczkowych, w których główną rolę odgrywają oddziaływania kwasowo-zasadowe Lewisa pomiędzy kwasem a absorbentem. Surowy biogaz schłodzony do temperatury 20°C wytłaczany jest pod ciśnieniem 7-8 bar do dolnej części skrubera. Usunięcie z niego siarkowodoru nie jest wymagane, jednak ze względu na wyższą rozpuszczalność tego gazu niż dwutlenku węgla regeneracja rozpuszczalnika przy obecności wspomnianego gazu wymaga zastosowania wyższych temperatur. Z tego względu usuwanie siarkowodoru przed procesem jest rekomendowane [30]. Podobnie jak w przypadku płuczki wodnej, schłodzony rozpuszczalnik wprowadzany jest w przeciwnym kierunku. Po skrubierach rozpuszczalnik regenerowany jest w kolumnie regeneracyjnej ogrzewanej do temperatury 80°C, w której ciśnienie obniżone jest do poziomu 1 bar [34]. Produktem opisanego procesu jest biometan o zawartości metanu wyższej niż 99%, a straty metanu szacowane są na około 0,1%, chociaż istnieją doniesienia literaturowe o wyższych stratach (max. 4%) [30].

Podobnie do absorbentów fizycznych działa wiele cieczy jonowych (ang. *Ionic Liquids*, IL), jak również opartych na silikonie hydrofobowych rozpuszczalników fizycznych [45]. W porównaniu do wody ich podstawową zaletą jest wyższa rozpuszczalność dwutlenku węgla, co z kolei przekłada się na zmniejszenie stopnia recyrkulacji absorbentu, wielkości zakładu, a co za tym idzie – na ich koszty operacyjne i inwestycyjne. Ponadto, dzięki temu, że rozpuszczalniki te nie powodują korozji, skrubery nie wymagają specjalnej konstrukcji i zastosowania dodatkowych powłok antykorozyjnych [30]. W tabeli 5.7 zestawiono najważniejsze informacje o komercyjnych absorbentach fizycznych stosowanych do usuwania dwutlenku węgla.

W kontekście absorpcji coraz więcej mówi się o cieczach jonowych (IL), a za ich wykorzystaniem przemawiają doskonałe właściwości, takie jak: niska prężność par, wysoka stabilność termiczna i chemiczna oraz wysoka zdolność solwacyjna. Równie istotna jest kwestia możliwości ich „dostosowania” do konkretnego zastosowania, bowiem odpowiedni dobór kationu i anionu maksymalizuje fizyczną absorpcję CO₂. Ciecze jonowe oparte na kationach o długim łańcuchu alkilowym i anionach fluorowych wykazują wyższą rozpuszczalność CO₂. Jednakże IL o dużych ciężarach molowych nie wykazują wyższych zdolności absorpcji usuwanego składnika w porównaniu z tradycyjnymi rozpuszczalnikami organicznymi [47].

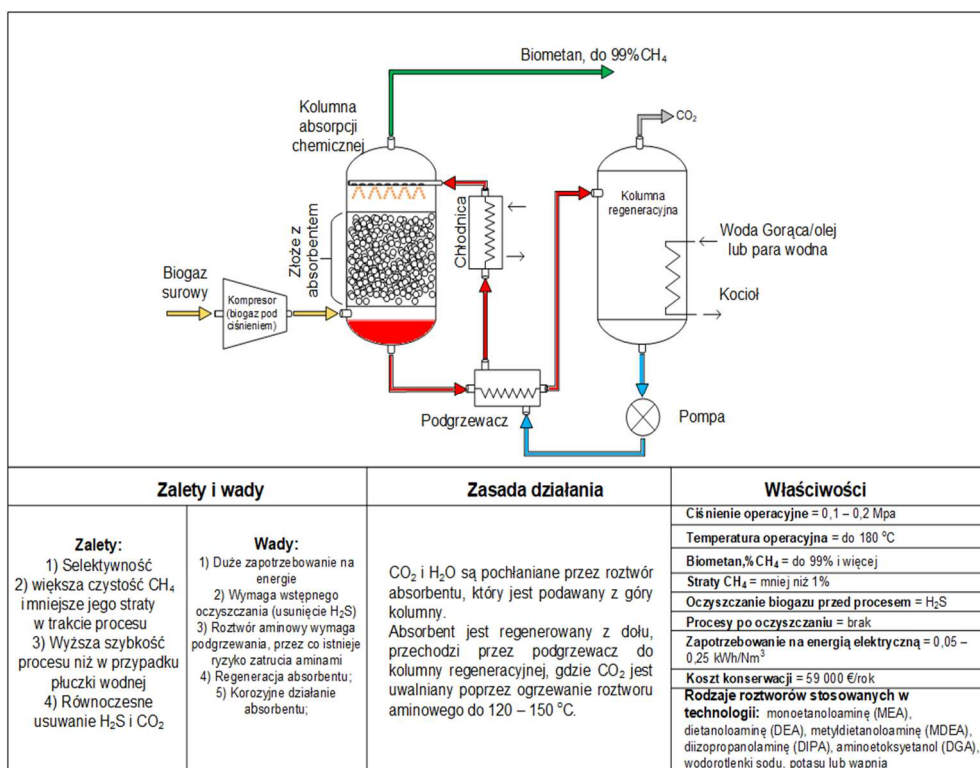
Tabela 5.7. Komercyjne dostępne absorbenty fizyczne, na podstawie [45, 46]

Proces	Rozpuszczalnik	Warunki absorpcji	Zalety	Wady
Selexol™	Eter dimetylowy poliglikolu etylenowego (PEGDME)	p: 2-14 MPa temp.: 0-5°C	Rozpuszczalnik nie wymaga termicznej regeneracji Rozpuszczalnik nie powoduje korozji	Najbardziej wydajna przy podwyższonym ciśnieniu
Rectisol™	Metanol	$p \geq 1$ MPa temp.: -70 do -10°C	Nie powoduje problemów z pienieniem	Wysokie koszty regeneracji rozpuszczalnika
Ipexol-2™	Metanol	$p \geq 1$ MPa temp.: -20 do -40°C	Wysoka stabilność chemiczna i termiczna Rozpuszczalnik nie powoduje korozji	Wysokie koszty kapitałowe; Tworzenie się amalgramatów w niskich temperaturach
Fluor™	Węglan propylenu (PC)	$p \geq 3-8$ MPa temp.: pokojowa	Wysoka rozpuszczalność CO ₂ Rozpuszczalnik nie wymaga termicznej regeneracji Rozpuszczalnik nie powoduje korozji Prostota	Cena rozpuszczalnika; Wysoki współczynnik cyrkulacji rozpuszczalnika
Purisol™	N-metylo-2-pirolidon (NMP)	$p = 2,4$ MPa temp.: < -15°C	Nie powoduje problemów z pienieniem Wysoka stabilność chemiczna i termiczna Rozpuszczalnik nie powoduje korozji Niska lotność	Wysoki koszt sprężania; Najbardziej efektywne przy wysokim ciśnieniu
Morphysorb™	N-formylo-morfolina (NFM)	p: 0,8 MPa temp.: -70 do -10°C	Wysoka pojemność rozpuszczalnika Niskie koszty kapitałowe i operacyjne Rozpuszczalnik nie powoduje korozji Niskie zapotrzebowanie na energię	Nowa technologia

5.2.1.3. Absorpcja chemiczna

Metoda uzdatniania biogazu w przypadku absorpcji chemicznej bazuje na takich samych zasadach jak płuczka wodna, ale zamiast wody do absorpcji dwutlenku węgla wykorzystywane są rozpuszczalniki organiczne. Do najczęściej stosowanych sorbentów należą aminy: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), diglikoloamina (DGA), N-metyldietanolamina (MDEA) [45, 46]. Z wymienionych MEA ma najwięcej zalet, ponieważ charakteryzuje się niską lepkością i wysoką pojemnością sorpcyjną. Jej podstawową wadą jest szybkość jej rozkładu, co jednak rekompensowane jest przez jej niską cenę. Z kolei wysokie ciepło absorpcji wpływa pośrednio na wydatek energetyczny podczas desorpcji [48].

Zastosowanie amin pozwala na usunięcie z biogazu zarówno dwutlenku węgla, jak i siarkowodoru. Wychwyt CO_2 bazuje na wytworzeniu jako produktu reakcji rozpuszczalnej soli węglanowej. Absorber pracuje w temperaturze poniżej 60°C przy ciśnieniu atmosferycznym. Reakcja jest odwracalna, a proces desorpcji zachodzi w kolumnie desorpcji w temperaturze powyżej 100°C i pod ciśnieniem w zakresie pomiędzy 1,8 a 3 bar (rys. 5.4) [16, 46].



Rys. 5.4. Absorpcja chemiczna – podsumowanie [1, 17, 29, 30, 49]

Do uzdatniania biogazu są stosowane roztwory zawierające pojedyncze aminy lub ich mieszaniny. W skali przemysłowej coraz częściej stosowana jest mieszanina MDEA i piperazy (PZ), oznaczana skrótem aMDEA (ang. *activated* MDEA) [45]. Alternatywą do amin mogą być roztwory węglanu sodu, potasu, które z powodzeniem zostały zastosowane do wychwytu dwutlenku węgla z gazów odlotowych. Obecnie trwają prace nad rozpuszczalnikami bezwodnymi, takimi jak organiczne mieszaniny amin, aminosilikony lub aminy z dodatkiem silnej zasady nienukleofilowej, która zwiększa transfer protonu z pierwotnej grupy aminowej, ułatwiając tworzenie karbaminianów [46]. Zastosowanie znajdują również ciecze jonowe, których budowa oparta jest na bazie anionów z karboksylanów, aminokwasów lub aprotycznych anionów heterocyklicznych (ang. *Aprotic Heterocyclic Anions*, AHA) [47].

Zaletą płuczki aminowej w stosunku do wodnej jest wyższa selektywność, przez co może ona usunąć większą ilość dwutlenku węgla z jednostki objętości

uzdatnianego biogazu. Wśród zalet należy także uwzględnić mniejsze wymiary skruberów oraz pracę przy ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego, co skutkuje niższym zapotrzebowaniem na energię elektryczną. Z drugiej strony wymagane jest dostarczenie energii cieplnej do układu w celu regeneracji rozpuszczalnika. Kolejną problematyczną kwestią jest konieczność uzupełniania poziomu rozpuszczalnika, aby uniknąć obniżenia efektywności procesu [44].

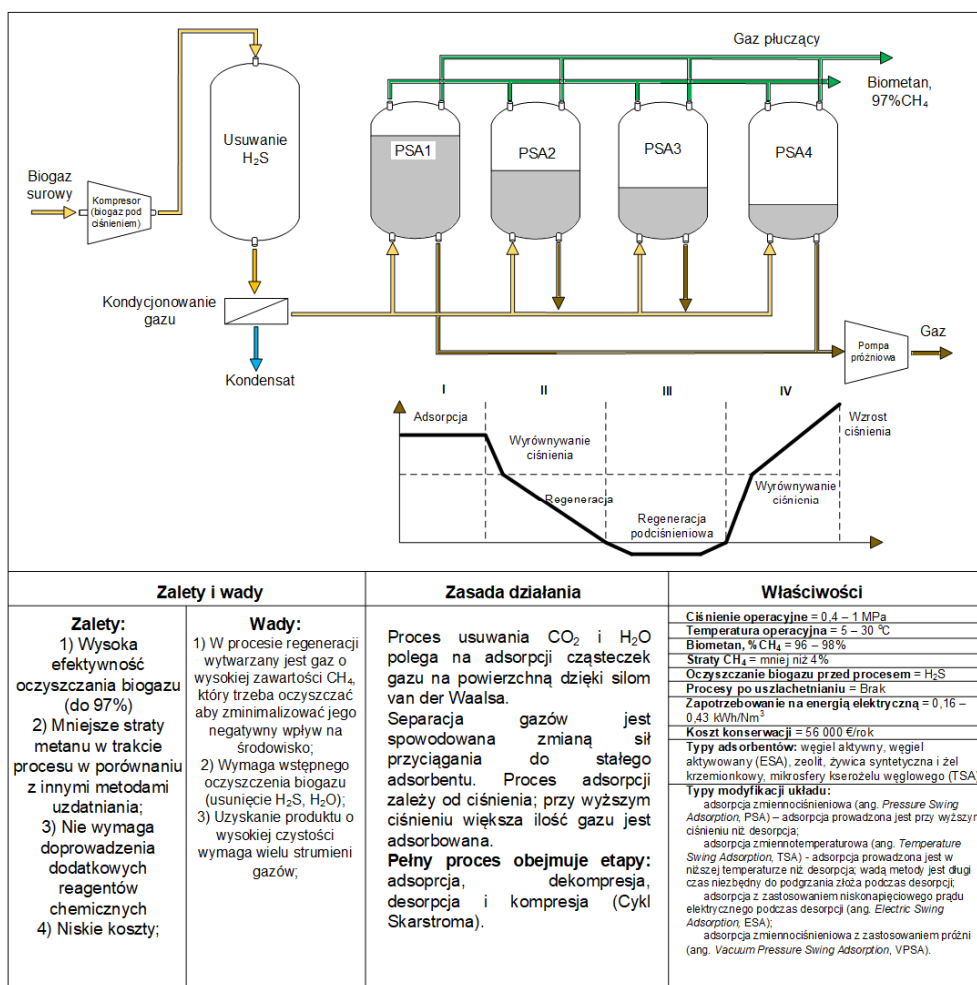
5.2.2. Adsorpcja

Podstawy procesu zostały pierwotnie opracowane przez Skarstroma w 1960 roku i od tego czasu stały się szeroko stosowane m.in. w separacji gazów, osuszaniu gazów, oczyszczaniu wodoru oraz do wychwytywania CO₂ z gazów spalinowych [50]. Adsorpcja może mieć charakter fizyczny lub chemiczny. W pierwszym przypadku kluczową rolę w wiązaniu cząsteczek dwutlenku węgla na powierzchni adsorbentu lub wewnątrz jego porów odgrywają słabe oddziaływania międzycząsteczkowe, czyli siły van der Waalsa. Z kolei podczas adsorpcji chemicznej (chemisorpcji) dochodzi do wymiany elektronów pomiędzy adsorbentem a substancją adsorbowaną, przez co wiązania te są znacznie silniejsze niż w przypadku sorpcji fizycznej [51]. Siłą napędową procesu jest różnica w ilości gazu adsorbowanego na powierzchni sorbentu w wyniku zmiany warunków prowadzenia procesu (np. zmian ciśnienia, temperatury) pomiędzy etapami adsorpcji i desorpcji. Usuwanie dwutlenku węgla odbywa się w stałych warunkach (temperatura, ciśnienie), natomiast odzysk/regeneracja adsorbentu w procesie desorpcji prowadzony jest przy zmiennych warunkach ciśnienia i/lub temperatury. Instalacja adsorpcyjna jest typowym procesem cyklicznym, który może być realizowany w sposób ciągły, jednak potrzebne są do tego co najmniej dwie kolumny adsorpcyjne [19, 51-53]. Znanych jest szereg technik adsorpcyjnych. W kontekście uszlachetniania biogazu znajdują zastosowanie [16, 51]:

- adsorpcja zmiennociśnieniowa (ang. *Pressure Swing Adsorption*, PSA) – adsorpcja prowadzona jest przy wyższym ciśnieniu niż desorpcja;
- adsorpcja zmiennotemperaturowa (ang. *Temperature Swing Adsorption*, TSA) – adsorpcja prowadzona jest w niższej temperaturze niż desorpcja; wadą metody jest długi czas niezbędny do podgrzania złoża podczas desorpcji;
- adsorpcja z zastosowaniem niskonapięciowego prądu elektrycznego podczas desorpcji (ang. *Electric Swing Adsorption*, ESA);
- adsorpcja zmiennociśnieniowa z zastosowaniem próżni (ang. *Vacuum Pressure Swing Adsorption*, VPSA).

Z wymienionych technologii najpopularniejszym rozwiązaniem jest adsorpcja zmiennociśnieniowa, która składa się z sekwencji następujących po sobie faz: adsorpcji, dekompresji, regeneracji oraz ponownej kompresji. Kolumny PSA często pracują przy ciśnieniu 4-10 barów, aby selektywnie zatrzymywać CO₂, N₂, O₂ itp. wewnątrz porów adsorbentu. Metan przepływa przez kolumnę w sposób ciągły i może być zbierany w jej górnej części, co jest możliwe po obniżeniu w niej ciśnienia. Komercyjne instalacje wzbogacania biogazu składają się z co najmniej 4 kolumn pracujących równolegle w podanej wcześniej sekwencji, przy czym poszczególne fazy realizowane są kolejno i są ze sobą ściśle powiązane. W jednej z kolumn

przewodzona jest zawsze adsorpcja, podczas gdy pozostałe trzy uczestniczą w różnych fazach regeneracji adsorbentu (rys. 5.5). Typowe warunki procesu w fazie adsorpcji to ciśnienie 3-8 bar i temperatura 50-60°C, podczas gdy ciśnienie podczas regeneracji wynosi około 100-200 mbar. Regeneracja adsorbentu, znana jako cykl Skarstroma, trwa zwykle 2-10 minut i jest procesem dwustopniowym [19, 30, 53, 54]. Przed adsorpcją wymagane jest usunięcie z surowego biogazu wilgoci oraz siarkowodoru [55].



Rys. 5.5. Adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA) – podsumowanie [1, 17, 29, 30, 49]

Rolę adsorbentu może pełnić wiele materiałów, a krytycznymi parametrami decydującymi o efektywności procesu są powierzchnia właściwa adsorbentu i jego struktura (grupy funkcyjne). Cząsteczki dwutlenku węgla wiązane są na powierzchni adsorbentu, jak również wewnątrz jego porów. W drugim przypadku działanie adsorbentów można porównać do filtrów molekularnych o średniej wielkości porów

równej 3,7 Å, w których wewnątrz wiązany jest dwutlenek węgla, podczas gdy w przypadku metanu nie ma takiej możliwości, co jest następstwem wielkości ww. cząstek (3,4 Å i 3,8 Å odpowiednio dla CO₂ i CH₄) [56]. Powszechnie stosowanymi w uzdatnianiu/uszlachetnianiu biogazu adsorbentami są zeolity, materiały polimerowe i sorbenty węglowe (np. węgiel aktywny) [12]. Jako adsorbenty mogą być stosowane żele krzemionkowe, materiały porowate o strukturze MOF (ang. *metal organic framework*), czyli metaloorganicznej, złożonej z jonu metalu oraz ligandów, lub sorbenty oparte na krzemie, takie jak np. krzemoglinofosforanowe (ang. *silico-aluminophosphate sorbents*, SAPOs) [5, 57-62]. Stosowane są też sorbenty z biomasy roślinnej, np. skorup orzecha kokosowego, łusek ryżu, drewna eukaliptusowego czy kolb kukurydzy [63]. Obecnie badania nad technologią prowadzone są na pograniczu materiałoznawstwa i inżynierii i skupiają się na pracach nad doбором adsorbentów o wysokiej selektywności oraz projektowaniem i optymalizacją procesów z zastosowaniem do tego celu różnych metod numerycznych [5, 52, 64, 65].

Zalety zastosowania metod bazujących na adsorpcji obejmują wysoki poziom odzysku metanu, niskie zapotrzebowanie na energię, niskie koszty kapitałowe i eksploatacyjne, co wynika z możliwości regeneracji adsorbentu. Z kolei główne wady związane są z koniecznością zastosowania zmiennych warunków operacyjnych, trudnościami w sterowaniu procesem oraz ryzykiem zwiększenia strat metanu w przypadku awarii zaworów znajdujących się pomiędzy kolumnami [12, 38].

5.2.3. Separacja membranowa

Techniki membranowe umożliwiają selektywną separację zanieczyszczeń, w przypadku biogazu przede wszystkim dwutlenku węgla i siarkowodoru. Pomimo że procesy te są stosunkowo nowe, ich postęp jest znaczący i coraz częściej stają się konkurencyjną alternatywą dla technologii opartych na absorpcji [34]. Jak pokazują dane zestawione w pracy Assuncao i innych [66], w latach 2014-2018 odnotowano niemal czterokrotny wzrost wykorzystania technik membranowych w uszlachetnianiu biogazu, co więcej, wyniki badań nad separacją membranową wskazują na techniczne i ekonomiczne uzasadnienie jej stosowania jako jednej z najefektywniejszych metod [67].

Sercem rozwiązania jest membrana, czyli materiał filtracyjny, umożliwiający migrację przynajmniej jednego ze składników rozdzielanej mieszaniny, podczas gdy inne są na niej zatrzymywane ze względu na wielkość porów lub powinowactwo. Związane jest to z różną przepuszczalnością membrany. Transport przez membranę zachodzi dzięki odpowiedniej sile napędowej, a konkretniej różnicy potencjałów chemicznych po obu stronach membrany. Potencjał ten może być warunkowany m.in. różnicą ciśnień, stężeń, temperatury lub potencjału elektrycznego i zależy ściśle od rodzaju samego materiału (membrana porowata lub dyfuzyjna). Rozdzielenie następuje na skutek różnicy w szybkości transportu różnych substancji, składników, roztworów lub mieszanin [33, 67]. W przypadku biogazu zasada działania membranowych metod separacji polega na przenikaniu gazów przez pory membrany z różną selektywnością. Wykorzystywane w tym procesie materiały charakteryzują się wysoką przepuszczalnością dla CO₂ i O₂ (małe cząsteczki), natomiast są nieprzepuszczalne dla CH₄ i N₂ (duże cząsteczki). Membrany stosowane w uszlachetnianiu

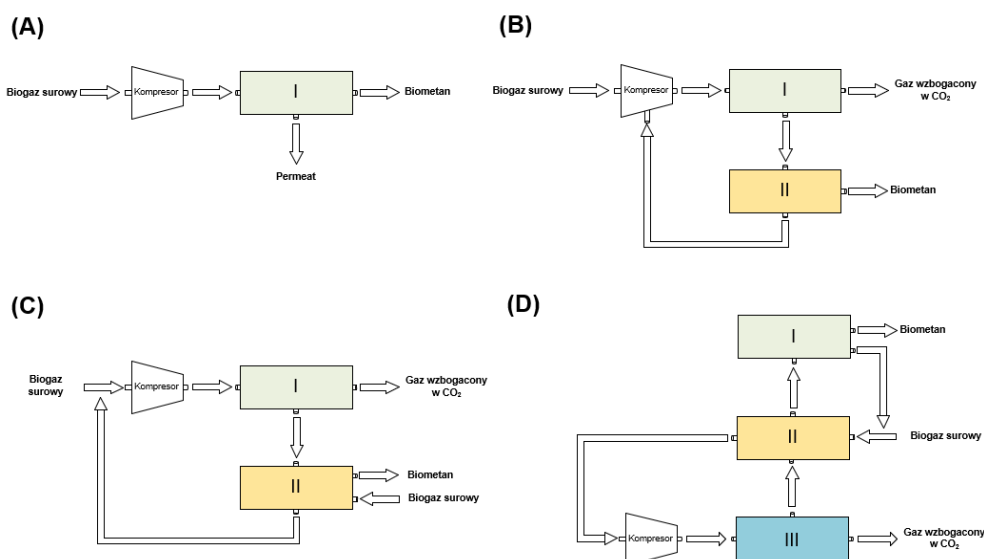
biogazu są blisko 20 razy bardziej przepuszczalne dla CO_2 niż dla CH_4 , przy czym współczynniki selektywności CO_2/CH_4 sięgają nawet do 1000/1 [30, 68].

Stosowane membrany mogą mieć symetryczną lub asymetryczną budowę. Najczęściej stosowane są membrany kapilarne. Ze względu na bardzo małą średnicę przekroju tych membran w ich przypadku wymagane jest zastosowanie wysokiego ciśnienia w celu wymuszenia przepływu roztworu przez membranę. Typowe ciśnienia robocze dla separacji membranowej wynoszą od 7 do 20 barów, natomiast zapotrzebowanie na energię waha się od 0,18 do 0,33 kWh/Nm³ surowego gazu [68]. Dlatego też materiały, z których zostały wytworzone membrany, powinny charakteryzować się dużą wytrzymałością mechaniczną, zarówno na działanie wysokiego ciśnienia, jak i temperatury. Ponadto powinny być odporne na zawarte w biogazie takie zanieczyszczenia, jak H_2S i H_2O [30, 67].

Moduły membranowe mogą być wykonane zarówno z organicznych, jak i nieorganicznych materiałów i dostępne są w różnych konfiguracjach (np. moduły kapilarne, z włókien kanalikowych). Najczęściej stosowanymi komercyjnie membranami są membrany polimerowe, wykonane z polisulfonu, poliamidu, poliwęglanu, polidimetylosiloksanu lub octanu celulozy [30]. Materiały te charakteryzują się wyjątkową wytrzymałością mechaniczną i termiczną oraz prostą i taną techniką wytwarzania. Celuloza jest szczególnie preferowanym materiałem ze względu na niski koszt produkcji oraz łatwą skalowalność [33]. Jej zastosowanie limitowane jest jednak kilkoma ograniczeniami, np. podatnością na plastyfikację z powodu obecności grup funkcyjnych -OH, które łatwo rozpuszczają CO_2 na powierzchni membrany [30]. W porównaniu do konwencjonalnych membran polimerowych materiały nieorganiczne oferują więcej korzyści ze względu na wyższą wytrzymałość mechaniczną, stabilność termiczną i chemiczną, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej przepuszczalności i selektywności. Funkcję przegrody membranowej pełnią najczęściej zeolity, węgiel aktywny, krzemionka, nanorurki węglowe i membrany oparte o sieci metaloorganiczne. Ich produkcja jest jednak utrudniona ze względu na sztywną porowatą strukturę [30]. Wspomniane ograniczenia doprowadziły do opracowania membran mieszanych, składających się z materiałów polimerowych w postaci fazy ciągłej z cząstkami nieorganicznymi jako fazą rozproszoną. Rozwiązanie to zwiększa wydajność procesu oraz wytrzymałość membran na rozciąganie i poprawia ich stabilność termiczną [30]. W zależności od układu wymiany masy separacja może być prowadzony metodą suchą (separacja gaz/gaz) lub moką (separacja gaz/ciecz). Różnica pomiędzy procesem suchym a mokrym związana jest z hydrofobowymi właściwościami mikroporowatych membran stosowanych w drugim rozwiązaniu. Technologia mokra łączy zalety separacji membranowej i metody absorpcyjnej. Istota rozwiązania polega na tym, że zainstalowana membrana oddziela doprowadzany gaz od cieczy, a cząsteczki gazu są w stanie dyfundować przez membranę i być pochłaniane przez ciekłe medium, które przepływa w przeciwnym kierunku. Ciekły roztwór może być regenerowany w wysokiej temperaturze, podczas gdy uwolniony CO_2 o wysokiej czystości może być wykorzystany do innych celów w różnych gałęziach przemysłu. Głównymi wadami tej technologii są wysokie ceny membran, a także to, że są one kruche. Szacuje się, że żywotność membran do oczyszczania biogazu waha się między 5 a 10 lat [34].

Do separacji membranowej stosuje się następujące konfiguracje membran: 1) jednostopniową, 2) dwustopniową z kaskadą gazową, 3) dwustopniową z pętlą recyrkulacyjną oraz 4) dwustopniową lub trzystopniową z „wymiatającym” strumieniem biogazu (rys. 5.6) [34]. Układy kaskadowe wielostopniowe zapewniają wyższy odzysk metanu w porównaniu do kaskady pojedynczej z uwagi na pętlę cyrkulacyjną gazów, poza tym umożliwiają także regulację czystości metanu [68-70]. Niemniej jednak, stosowanie wielostopniowych systemów membranowych wiąże się z większą koniecznością przeprowadzania konserwacji, co przekłada się na wzrost kosztów eksploatacyjnych [34].

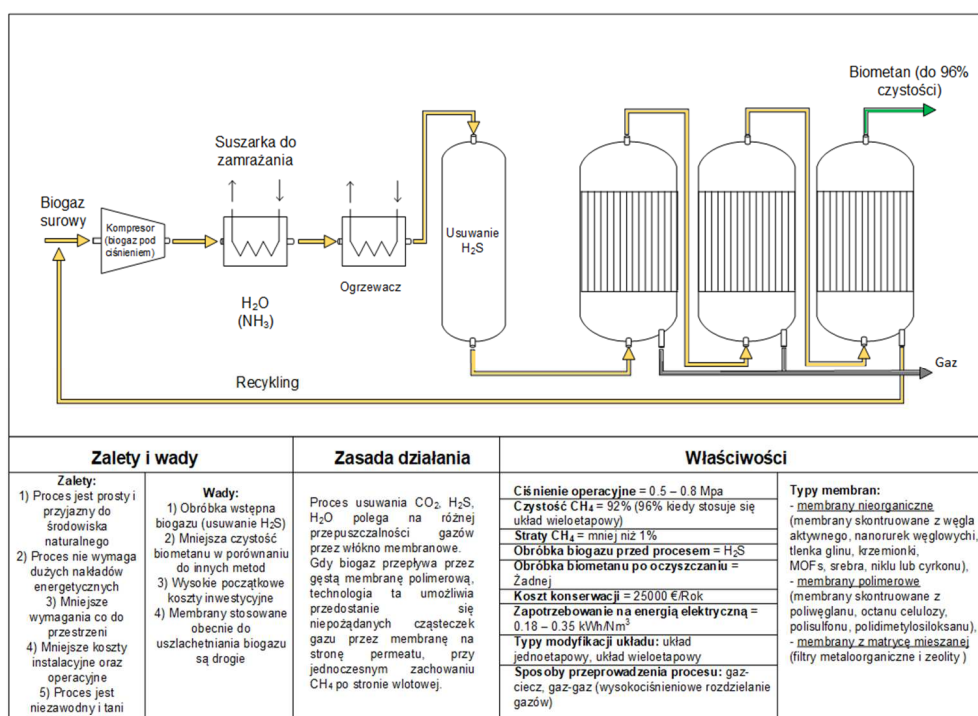
Separacja membranowa najczęściej przebiega w dwóch etapach. Zanim gaz zostanie doprowadzony do membrany, przechodzi najpierw przez filtr, który zatrzymuje kropelki wody i oleju oraz aerozole, które w przeciwnym razie negatywnie wpłynęłyby na działanie membrany [3, 29, 67, 69]. Obecnie badania nad separacją membranową skupiają się na opracowaniu rozwiązań jednostopniowych, co pozwoliłoby na zmniejszenie nakładów inwestycyjnych. Przykładowo, Żak i inni zaprezentowali w swojej pracy [71] nowatorskie rozwiązanie oparte na jednoetapowym procesie separacji biogazu z zastosowaniem asymetrycznych membrany typu „hollow fiber” z cienką, selektywną, nieporowatą warstwą wykonaną z węglanu poliestrowego, z wodą jako fizycznym absorbentem. Zaproponowana przez Autorów technika umożliwiła jednocześnie usunięcie wszystkich zanieczyszczeń z biogazu, co więcej, nakłady operacyjne były o około 60% niższe w porównaniu do powszechnie stosowanych membran poliamidowych. Odnotowano również obniżenie o 20% kosztów inwestycyjnych. Kluczowym czynnikiem wpływającym na efektywność i ekonomię rozwiązania były specyficzne cechy membrany, a mianowicie jej wysoka odporność na wilgoć i siarkowodor obecny w biogazie [71].



Rys. 5.6. Konfiguracja membran w separacji membranowej: A) konfiguracja jednostopniowa, B) konfiguracja dwustopniowa z recyrkulacją, C) konfiguracja dwustopniowa z przemieszczaniem, D) konfiguracja trzystopniowa z przemieszczaniem [30, 34]

Kluczowe zalety separacji membranowej to przede wszystkim aspekty ekonomiczne oraz prostota procesu ze względu na modułową i kompaktową konstrukcję z mniejszą liczbą części ruchomych. Jest to także technika przyjazna środowisku. Jednakże, separacja membranowa jest wciąż rozwijającą się technologią z ograniczonym doświadczeniem praktycznym. Dotychczas odnotowane wady procesu to niższa efektywność oczyszczania biogazu w porównaniu z innymi metodami oraz konieczność wstępnego przygotowania nadawy, aby uniknąć uszkodzenia membrany i zapewnić wysoką czystość odzyskiwanego metanu. Powszechne jest także zjawisko foulingu, czyli gromadzenia się filtrowanego materiału na powierzchni membrany i w efekcie zablokowania kanałów kapilarnych, co wiąże się ze znacznym wzrostem kosztów prowadzenia procesu [29, 67, 68].

Głównym kierunkiem przyszłych badań jest opracowanie membran o zwiększonej przepuszczalności bez jednoczesnego obniżenia ich selektywności. Obiecującym rozwiązaniem jest zastosowanie w procesie cieczy jonowych, dla których obserwuje się najbardziej efektywne zdolności separacji mieszaniny metanu i dwutlenku węgla [33]. Najważniejsze cechy separacji membranowej przedstawiono na rysunku 5.7.



Rys. 5.7. Separacja membranowa – podsumowanie [1, 17, 30, 49]

5.2.4. Separacja kriogeniczna

Separacja kriogeniczna jest rozwijającą się technologią, bazującą na zastosowaniu różnych temperatur skraplania, co pozwala wyodrębnić poszczególne składniki biogazu (temperatura wrzenia CH₄ to –160°C, natomiast CO₂ wynosi –78°C). Proces

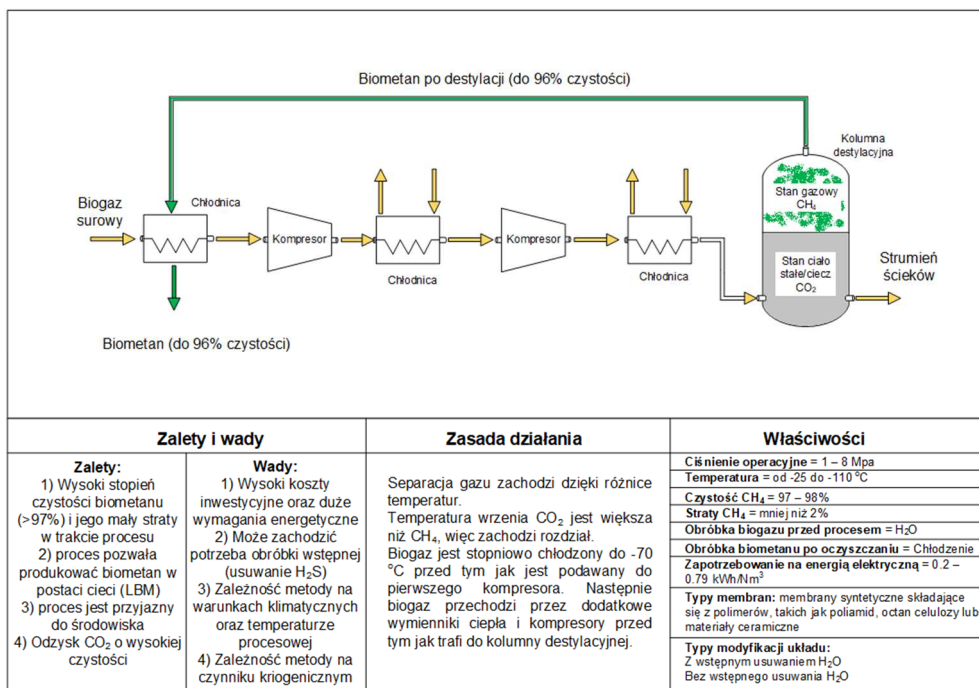
prorowadzony jest w zakresie temperatur od -25°C do -110°C i ciśnieniu operacyjnym wynoszącym 1-8 MPa [3, 17, 33]. Metoda ta jest często stosowana do uszlachetniania biogazu produkowanego na składowiskach odpadów, szczególnie do usuwania CO_2 i N_2 [30]. W wyniku zastosowania separacji otrzymuje się biometan w postaci cieczy (ang. *Liquefied Biomethane*, LBM) o czystości ok. 97-99%, przy stratach metanu wynoszących mniej niż 2% [17, 30]. Proces separacji zachodzi w kilku etapach [3, 17, 30, 33]:

- 1) usuwanie H_2O , H_2S , halogenków i siloksanów z biogazu, co pozwala uniknąć zamarzania i zatykania rur w instalacji; przy czym siarkowodor jest usuwany na filtrach węglowych, a pozostałe zanieczyszczenia są usuwane podczas schładzania biogazu; w tym celu surowy biogaz jest sprężany do 17-26 barów i schładzany do -26°C za pomocą pierwszego wymiennika ciepła; celem sprężenia jest zapobiegnięcie tworzenia się suchego lodu podczas procesu;
- 2) obniżenie temperatury biogazu do -55°C w celu upłynnienia dwutlenku węgla, który następnie odprowadzany jest z układu;
- 3) dalsze schładzanie biogazu do temperatury -85°C przy ciśnieniu maksymalnie wynoszącym 8 MPa, tak aby usunąć pozostałą resztkową ilość dwutlenku węgla; konieczne jest utrzymywanie wysokiego ciśnienia w trakcie całego procesu z uwagi na ryzyko zestalenia się CO_2 poniżej -78°C ; wytworzenie suchego lodu mogłoby skutkować komplikacjami operacyjnymi, takimi jak zatkanie rurociągów lub niepożądanymi wahaniami temperatury;
- 4) oddzielenie biometanu od dwutlenku węgla w kolumnie destylacyjnej.

Usunięcie dwutlenku węgla metodą separacji kriogenicznej wymaga zastosowania układu połączonych ze sobą sprężarek i wymienników ciepła. Do pełnego funkcjonowania systemu potrzebne są również turbiny i kolumny destylacyjne (rys. 5.8). Technologia wykazuje duży potencjał i oferuje kilka istotnych zalet, do głównych można zaliczyć: brak dozowania reagentów chemicznych, wysoki stopień czystości otrzymywanego biometanu oraz CO_2 , co stwarza możliwość wykorzystania tego drugiego w różnych gałęziach przemysłu, a jego stan skupienia znacznie ułatwia transport. Wśród najważniejszych wad metody można wymienić: wysokie koszty wychwytu CO_2 (metoda wymaga wielu urządzeń technicznych, tj. kompresorów i chłodziw), silną korelację z dostępnością czynników kriogenicznych (np. azotu ciekłego), efektywność usuwania CO_2 zależną od warunków klimatycznych [3, 30, 72].

Oprócz klasycznej opisaney powyżej techniki separacji kriogenicznej istnieją także inne rozwijające się metody kriogeniczne, takie jak: destylacja kriogeniczna, metoda kriogeniczna z kolumną z wypełnieniem czy antysublimacja. Ze względu na niewielką ilość doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania tych technologii do uzdatniania biogazu poniżej omówiono krótko zasadę ich działania.

Proces kriogenicznej destylacji polega na schładzaniu surowego gazu w dwóch etapach, a następnie na wprowadzeniu go do kolumny destylacyjnej, gdzie następuje oddzielenie produktów końcowych. Metan jest odzyskiwany w górnej części kolumny poprzez skraplanie, natomiast z dolnej części usuwana jest ciecz zawierająca dwutlenek węgla. Metodę z powodzeniem zastosowano do oczyszczania gazu ziemnego [3].

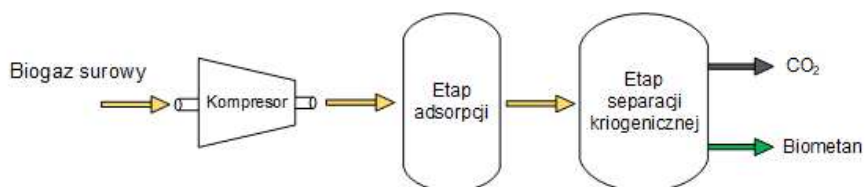


Rys. 5.8. Separacja kriogeniczna – podsumowanie [3, 17, 29, 30, 49]

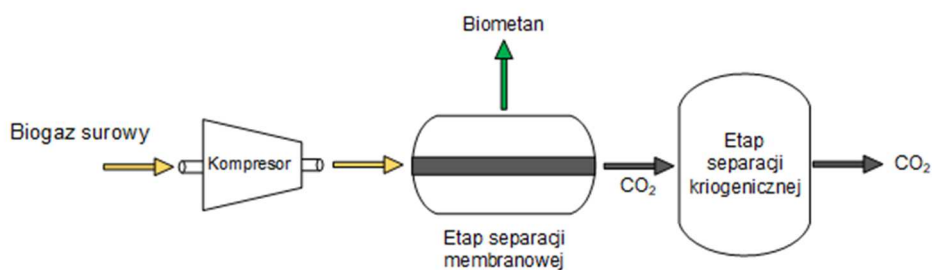
Metoda kriogeniczna z kolumną z wypełnieniem oraz antysublimacja znalazły zastosowanie do wychwytu dwutlenku węgla z gazów spalinowych. Antysublimacja prowadzona jest w zintegrowanej kaskadzie chłodniczej, pierwotnie opracowanej dla technologii związanych ze skroplonym gazem ziemnym, które łączą destylację i sprężanie w jednym ciągu technologicznym. Ważnym elementem układu jest wymiennik ciepła, którego zadaniem jest regulacja procesu odszraniania w celu sukcesywnej sublimacji i topnienia CO₂. Do głównych etapów antysublimacji należą: (1) usuwanie pary wodnej i schłodzenie gazu do temperatury -40°C, (2) wymiana ciepła pomiędzy bogatymi w zanieczyszczenia gazami spalinowymi a tymi o niskiej ich zawartości (proces prowadzony jest w wymiennikach ciepła, gdzie uzyskuje się zarówno ciekły, jak i gazowy CO₂); (3) końcowy odzysk CO₂ w postaci cieczy o czystości ok. 99,9% [3].

Oprócz przedstawionych powyżej kriogenicznych metod oczyszczania biogazu, proponowane są nowe hybrydowe rozwiązania, w których separacja kriogeniczna łączona jest z innymi technikami, takimi jak: adsorpcja, absorpcja, czy separacja membranowa (rys. 5.9) [3, 33]. W przypadku procesu hybrydowego łączącego separację kriogeniczną z adsorpcją największe wyzwanie stanowi wstępny etap przygotowania gazu surowego (usunięcie wody) oraz wysokie zapotrzebowanie na energię. Dla układów łączących metodę kriogeniczną z membranami problematyczne jest zjawisko foulingu membran, a dla systemów wykorzystujących absorpcję konieczne są dalsze badania nad optymalizacją procesu z uwagi na fakt, iż są to nowe rozwiązania [3].

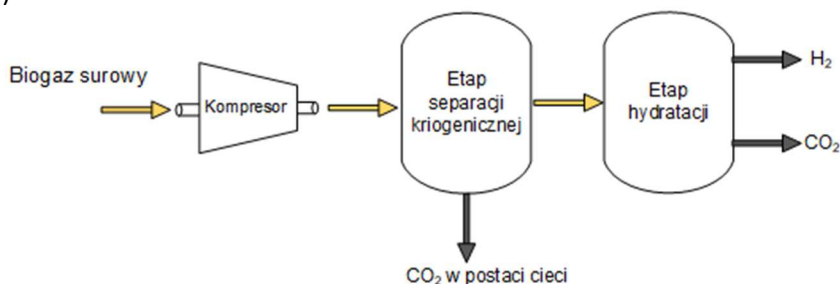
A)



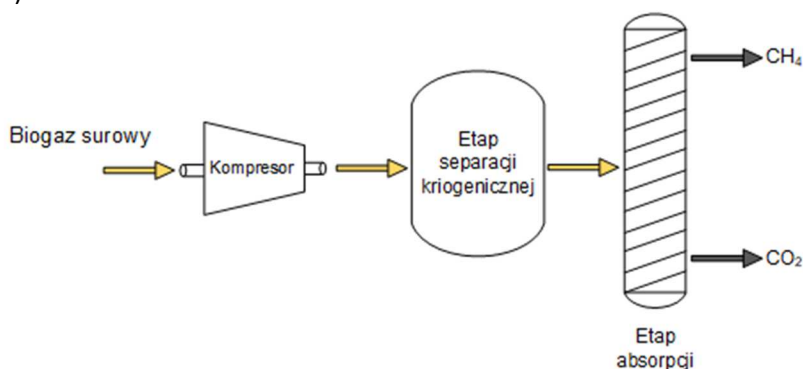
B)



C)



D)



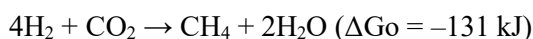
Rys. 5.9. Hybrydowe rozwiązania łączące separację kriogeniczną z: A) adsorpcją, B) procesami membranowym, C) absorpcją z wykorzystaniem wody jako rozpuszczalnika, D) absorpcją [3]

5.2.5. Metody biologiczne

Obecnie do najbardziej spopularyzowanych technologii uszlachetniania biogazu należą metody fizyczne i chemiczne, które mogą być jednak wysoce energochłonne i/lub opierać się na wykorzystaniu agresywnych reagentów. Obiecującą alternatywą

mogą być techniki oparte na procesach biologicznych, które są bardziej przyjazne dla środowiska, zarówno pod względem stosowanych reagentów chemicznych, jak i ze względu na niższe zużycie energii [8, 73, 74].

Uszlachetnianie biogazu na drodze przemian biotechnologicznych obejmuje procesy biokonwersji CO₂ do CH₄ z użyciem H₂, w przypadku chemosyntezy, lub opiera się na produkcji biomasy z niepożądanych składników biogazu na drodze fotosyntezy (CO₂ jest asymilowany przez mikroalgi), przy czym badania laboratoryjne skupiają się głównie na pierwszym z wymienionych [75]. Podczas konwersji chemosyntetycznej wtłaczany do reaktora wodór jest wykorzystywany przez metanogeny hydrogenotroficzne do produkcji metanu zgodnie z reakcją [8]:



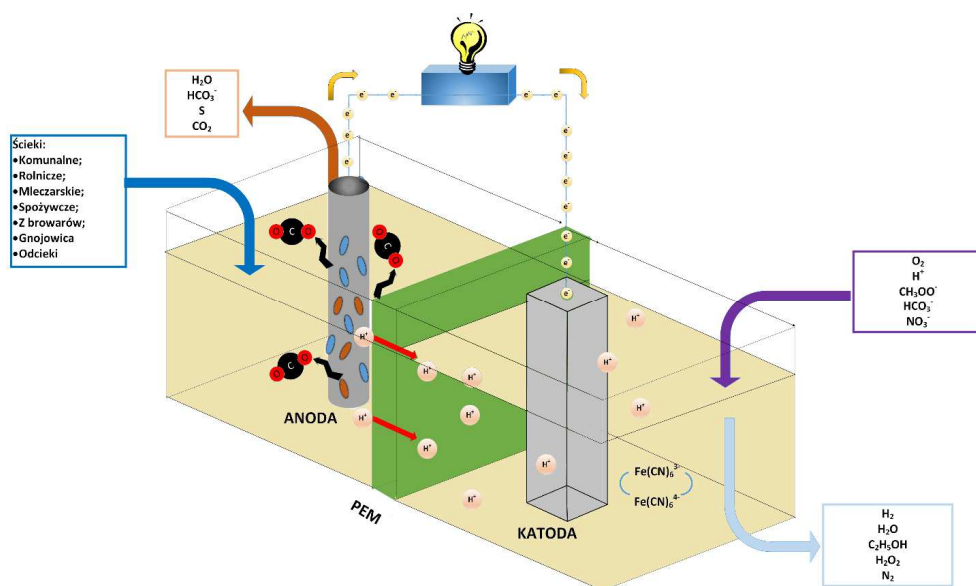
Efektywny przebieg reakcji zależy od populacji mikroorganizmów, a strategią zwiększania ich liczebności jest m.in. bioaugmentacja czystymi kulturami bakteryjnymi lub wzbogacanie endogeniczne [30]. Dotychczas w badaniach nad biokonwersją CO₂ do metanu zastosowanie znalazły następujące rodzaje archeowców: *Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanothermobacter*, *Methanosarcina*, *Methanosaeta*, *Methanospirillum* i *Methanoculleus* [8]. Warto zaznaczyć, że konwersja chemosyntetyczna może zachodzić także na skutek aktywności metanogenów acetotroficznych, szlakiem Wooda-Ljungdahla, w którym CO₂ jest przekształcany w sposób pośredni, najpierw do octanów, a następnie do metanu [30, 49]. Jednak w badaniach znacznie częściej niż metanogeny acetotroficzne stosowane są metanogeny hydrogenotroficzne, co wynika z korzystniejszych warunków termodynamicznych procesu dla drugiej grupy archeonów [30, 75].

Proces biokonwersji chemosyntetycznej z użyciem H₂ może być prowadzony w warunkach [30]:

- *in-situ*, gdzie wodór wtłaczany jest bezpośrednio do reaktora, a następnie w obecności endogennego dwutlenku węgla produkowany jest metan;
- *ex-situ*, gdzie zarówno wodór, jak i dwutlenek węgla dostarczany jest ze źródeł zewnętrznych do oddzielnego reaktora zawierającego metanogeny hydrogenotroficzne.

Koszty związane z pozyskiwaniem wodoru niezbędnego do biokonwersji są jednym z wąskich gardeł procesu, bowiem wpływają bezpośrednio na bilans energetyczny rozwiązania. Dlatego też preferowanym kierunkiem pozyskania wodoru jest elektroliza wody, przeprowadzana z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii, np. wiatrowej lub słonecznej [8, 73]. Inną bardzo ciekawą alternatywą jest wykorzystywanie wodoru powstającego w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych (rys. 5.10). W ogniwach tych główną rolę odgrywają mikroorganizmy, które przekształcają energię chemiczną zawartą w związkach organicznych (np. ściekach) bezpośrednio w energię elektryczną. Mikroorganizmy zasiedlają przestrzeń wokół anody, gdyż dochodzi do utlenienia materii organicznej i wydzielane są elektrony, które potem migrują w stronę katody poprzez zewnętrzny obwód elektryczny, co prowadzi do powstania różnicy potencjału i wytworzenia prądu. Równocześnie protony powstałe na anodzie migrują przez półprzepuszczalną membranę do natlenianej

katody, gdzie ma miejsce chemiczny lub mikrobiologiczny proces redukcji i wytwarzane są woda oraz wodór. Zgodnie z najnowszymi założeniami, tak otrzymany H_2 mógłby być wykorzystany do redukcji CO_2 i wytworzenia CH_4 [76, 77].



Rys. 5.10. Schemat mikrobiologicznego ogniw paliwowego [78]

Niestety zastosowanie mikrobiologicznych ogniw paliwowych do uzdatniania biogazu wymaga wciąż dalszych badań, zarówno w aspekcie mikrobiologicznym, jak i technicznym. Wynika to przede wszystkim z wysokich kosztów i dużej zależności od istniejącej infrastruktury [76].

Oprócz chemosyntezy CH_4 biokonwersja może także zachodzić na drodze fotosyntetycznej. W procesie tym kluczową rolę odgrywają eukariotyczne mikroalgi oraz prokariotyczne sinice, których rola polega na przekształcaniu dwutlenku węgla w biomasę w obecności elektronów uwolnionych w wyniku fotolizy wody. Produkt reakcji (biomasa) może być następnie wykorzystany do produkcji biopaliw w postaci biogazu, bioetanolu czy biodiesla [8]. Na efektywność biokonwersji fotosyntetycznej wpływają zarówno parametry procesu, jak i rodzaj zaangażowanych w proces mikroorganizmów, które powinny charakteryzować się wysokim i stabilnym tempem wzrostu. Metoda ta uważana jest nawet za bardziej przyjazną dla środowiska i opłacalną niż konwersja chemosyntetyczna z uwagi na zdolność przekształcania CO_2 i H_2S do biomasy w procesie jednoetapowym. Niemniej jednak, popularyzacja tej technologii nie jest możliwa bez opracowania odpowiednich strategii operacyjnych procesu i starannej selekcji mikroorganizmów [76].

Metody biologiczne, choć obiecujące i charakteryzujące się lepszą wydajnością, są wciąż w fazie rozwoju i należą do najmniej zbadanych rozwiązań w zakresie uzdatniania biogazu [8, 30]. Obecnie brak jest określonych standardów oraz pomocy interesariuszy w podejmowaniu decyzji inwestycyjnych, które pozwoliłyby na dynamiczny rozwój technologii uszlachetniania biogazu opartych na bioprocessach

[73]. Dotychczasowe prace skupiają się przede wszystkim na badaniach laboratoryjnych i nie zostały efektywnie wdrożone do przemysłu [8]. Pomimo postępu w dziedzinie biometanizacji sama wykonalność procesu pod względem ekonomicznym nadal nie jest jasna [73]. Do najważniejszych wyzwań metod biologicznych należy zaliczyć [76]: (1) dobór odpowiedniego źródła wodoru w przypadku technik opartych na chemosyntezie; (2) optymalizację konfiguracji reaktorów; (3) selekcję mikroorganizmów.

5.2.5.1. Wzbogacanie *in-situ*

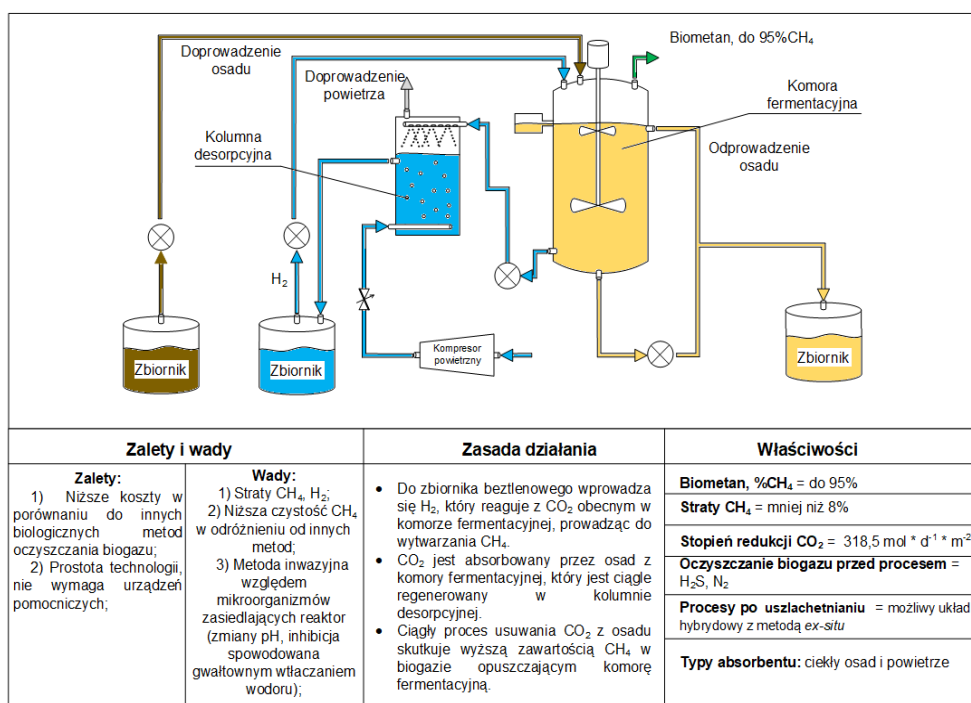
Idea wzbogacania *in-situ* sprowadza się do integracji produkcji biogazu oraz jego oczyszczania w jednym reaktorze (rys. 5.11) [74, 79]. Podejście to jest niezwykle atrakcyjne, zarówno pod względem prostoty obsługi, jak i ekonomii procesu, szczególnie, jeśli wykorzystywane są bioodpady oraz wodór ze źródeł odnawialnych. Konwersja chemosyntetyczna z wykorzystaniem H_2 w warunkach *in-situ* umożliwia odzysk metanu bliski nawet 99%, jednak tylko w przypadku, gdy parametry operacyjne są w pełni monitorowane [34]. Głównymi wyzwaniami technicznymi metody są [30]:

- optymalizacja pH, ze względu na jego wzrost w wyniku usunięcia kluczowego czynnika buforującego, tj. wodorowęglanu, co może prowadzić do inhibicji procesu metanogenezy;
- kontrola transferu masy H_2 w układzie gaz-ciecz;
- opracowanie strategii wtłaczania H_2 do reaktora w sposób, który nie spowoduje zakwaszenia w wyniku akumulacji lotnych kwasów tłuszczowych.

Przedstawione powyżej wyzwania wpływające na powodzenie technologii biologicznego uszlachetniania biogazu *in-situ* wskazują na istotną rolę H_2 , który nie tylko reguluje metanogenezę, ale może również wpływać na procesy homoacetogenezy i utleniania lotnych kwasów tłuszczowych (fermentacja metanowa wymaga niskiego ciśnienia parcjalego tego gazu, dlatego acetogeny egzystują w ścisłej symbiozie z innymi gatunkami bakterii, między którymi ma miejsce tzw. międzygatunkowy transfer (międzygatunkowe przenoszenie) wodoru) [30]. Niewystarczająca podaż wodoru prowadzi do niekompletnej konwersji CO_2 do CH_4 , podczas gdy jego nadmiar może prowadzić do wysokiej resztkowej zawartości tego gazu w biogazie. Zwykle zaleca się, aby stosunek $H_2:CO_2$ wynosił 4:1, co odpowiada stosunkowi stechiometrycznemu reakcji biokonwersji wodoru do metanu [49].

Problem wzrostu pH można ograniczyć, stosując odpowiednie reagenty chemiczne, jednak bardziej racjonalnym rozwiązaniem jest stosowanie kofermentacji z substratami o niskiej wartości tego wskaźnika. Umowny graniczny poziom pH dla fermentacji metanowej wynosi 8,5, podczas gdy optymalny zakres zawarty jest w przedziale od 6,6 do 7,8 [49, 55]. Luo i Angelidaki [80] w swoich badaniach nad biologicznym uszlachetnianiem biogazu *in-situ* wykazali, iż wspólna fermentacja obornika i serwatki umożliwia utrzymanie pH na optymalnym poziomie. Ograniczenie w postaci niskiej rozpuszczalności wodoru w fazie ciekłej można przezwyciężyć poprzez wprowadzenie recyrkulacji cieczy, zwiększając intensywność mieszania, zastosowanie urządzeń dyfuzyjnych, minimalizujących wielkość pęcherzyków gazu lub stosując materiały uszczelniające. Rozwiązania te umożliwiają wydłużenie kontaktu fazy gazowej z ciekłą i tym samym zwiększają dostępność H_2 dla

mikroorganizmów [76]. Rozważania nad możliwością zwiększenia transferu masy H_2 w metodach *in-situ* doprowadziły do powstania innowacyjnych systemów, wykorzystujących moduł próżniowej membrany odgazowującej [74] czy membranę typu „hollow fiber” [81]. Z kolei na akumulację lotnych kwasów tłuszczowych wpływa przede wszystkim gwałtowne wtłaczanie H_2 oraz związane z tym zmiany pH. Trudność tę można ograniczyć, stosując umiarkowane dozowanie gazu do instalacji i optymalizację pH [76], ale także wykorzystując różne źródła inokulum [75]. Do tej pory większość badań dotyczących wzbogacania biogazu H_2 przeprowadzano przy niskim obciążeniu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych z zastosowaniem inokulum w postaci osadu zawieszonego. Xu i inni [79] wskazują, że systemy wykorzystujące osad granulowany wykazują wyższą retencję biomasy i aktywność metanogenną niż osady kłaczkowate (zawieszone).



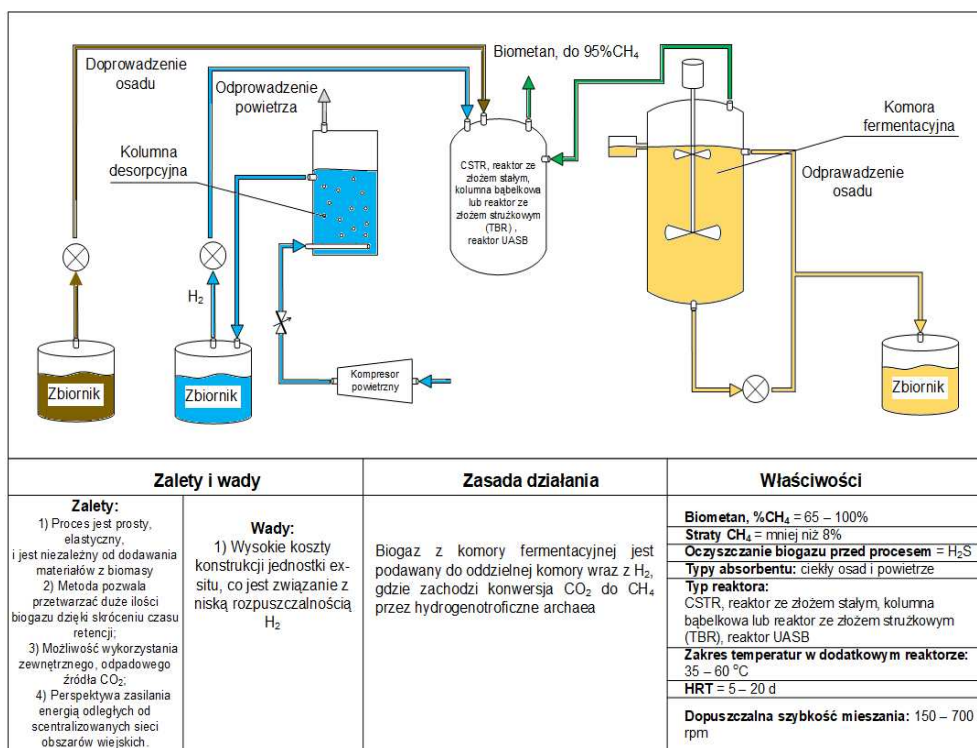
Rys. 5.11. Wzbogacanie *in-situ* – podsumowanie [2, 17, 33]

Metoda wzbogacania *in-situ* z wykorzystaniem H_2 wydaje się mieć mniejszy potencjał rynkowy w odróżnieniu od podejścia *ex-situ* ze względu na istniejące problemy z utrzymaniem stabilności procesu w jednym reaktorze. Niemniej jednak, obecnie zwiększa się liczba badań eksperymentalnych, których celem jest znalezienie optymalnej konfiguracji reaktora i dobór parametrów operacyjnych. Niezwykle pomocne w tym zakresie mogą okazać się modelowanie i symulacja komputerowa procesów *in-situ*, tak aby można było przewidzieć wydajność procesów uszlachetniania biogazu [73].

5.2.5.2. Wzbogacanie *ex-situ*

Wzbogacanie *ex-situ* wymaga wykorzystania dwóch reaktorów. W jednym z nich przeprowadzany jest proces fermentacji metanowej, a w drugim biokonwersja CO_2 do CH_4 (rys. 5.12). W odróżnieniu od metody *in-situ*, dwutlenek węgla doprowadzany jest z zewnątrz, a jego źródłem może być zarówno biogaz, jak i inne substancje, takie jak syngaz czy gaz koksowniczy [30]. Z tego względu do najważniejszych zalet technologii *ex-situ* zalicza się [34, 76]:

- większą stabilność fermentacji metanowej, ponieważ uszlachetnianie biogazu zachodzi w oddzielnej jednostce;
- prostotę samych procesów biochemicznych w reaktorze, w którym zachodzi biokonwersja CO_2 do CH_4 ;
- możliwość wykorzystania zewnętrznego, odpadowego źródła CO_2 ;
- perspektywa zasilania energią odległych od scentralizowanych sieci obszarów wiejskich.



Rys. 5.12. Wzbogacenie *ex-situ* – podsumowanie [6, 33]

Ponadto, w procesie *ex-situ* można przetwarzać duże ilości dopływających gazów, zmniejszając ich czas retencji nawet do jednej godziny, co minimalizuje wymiary reaktora do uszlachetniania biogazu. Wydajność metody jest ściśle zależna od typu reaktora, a w następstwie procesów uzyskuje się biometan o zawartości metanu od 79 do 98% [34, 82]. Badania Kougias i innych [82] dowodzą, że najlepsze

wyniki uzyskuje się w przypadku zastosowania reaktora typu UASB (ang. *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) oraz reaktora kolumnowego typu „bubble”.

Podobnie jak w przypadku technologii *in-situ*, istotnym wyzwaniem technicznym dla uszlachetniania biogazu w warunkach *ex-situ* jest ograniczenie niskiego stopnia transferu wodoru z fazy gazowej do fazy ciekłej. Dodatkowo, obecność nierozpuszczonego H_2 w produkcie wyjściowym stwarza ryzyko wybuchu. Efektywną strategią wzbogacenia biogazu jest w tym przypadku zwiększenie intensywności mieszania i wydłużenie czasu retencji H_2 , stosując urządzenia dyfuzyjne i monitorując natężenie przepływu [76].

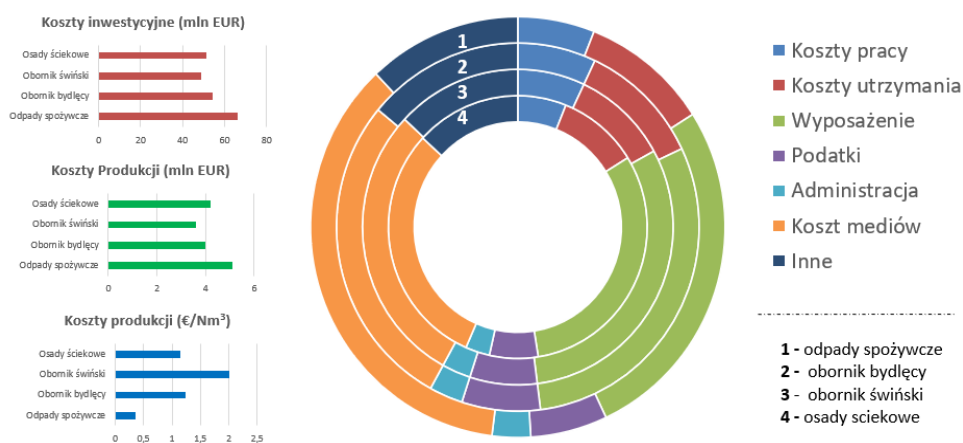
Niewątpliwie, metoda uszlachetniania biogazu prowadzona w warunkach *ex-situ* umożliwia bardziej kontrolowane uzyskanie wysokiej jakości gazu wyjściowego w odróżnieniu od procesu prowadzonego w jednym reaktorze. Niemniej jednak, technologia ta wymaga bardziej rozbudowanej infrastruktury i z tego względu obciążona jest większymi kosztami. Dlatego więc optymalizacja biologicznych metod oczyszczania biogazu z wykorzystaniem H_2 wciąż stanowi wyzwanie i skupia uwagę badaczy. Dotychczasowe wyniki umożliwiły stworzenie technologii hybrydowej, stanowiącej zintegrowany system metod *in-situ* oraz *ex-situ*. Technologia ta opiera się na początkowym uszlachetnianiu biogazu w jednym reaktorze do około 80-90% czystości metanu, a następnie procesu w warunkach *ex-situ* z produktem wyjściowym o zawartości $> 98\% CH_4$. Rozwiązanie to umożliwia stabilizację pH podczas oczyszczania *in-situ* oraz zmniejszenie objętości oddzielnego reaktora do biokonwersji [82].

5.3. Porównanie technologii uszlachetnia biogazu

W literaturze pojawia się coraz więcej pozycji, w których porównywane są dostępne technologie uszlachetniania biogazu. Ciekawym głosem w tej sprawie jest artykuł Vilardi i innych [12], w którym dokonano pełnej analizy egzergetycznej i energetycznej trzech technologii uzdatniania biogazu (płuczka wodna, płuczka aminowa, separacja membranowa). Z analizowanych technologii płuczka wodna charakteryzowała się największą sprawnością egzergetyczną (94,5%) i efektywnością odzysku metanu (99%), natomiast najniższą sprawność egzergetyczną odnotowano dla separacji membranowej (90,8%), dla której zauważono również największe jednostkowe zużycie energii (0,94 kWh/m³ STP). Z kolei dla płuczki aminowej zaobserwowano najniższe jednostkowe zużycie energii (0,204 kWh/m³ STP), podczas gdy sprawność egzergetyczna wynosiła 91,1%. Natomiast Lombardi i Francini [69] wykonali ocenę techniczno-ekonomiczną i środowiskową następujących technologii uszlachetniania biogazu: płuczki wodnej (HPWS), płuczki aminowej (AS), płuczki z węglanem potasu (PCS), adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) i separacji membranowej (MP). Ogólne wyniki przeprowadzonej dla ww. metod analizy LCA pokazują, że biogazownia wraz z instalacją do produkcji biometanu ma pozytywny wpływ na środowisko. Pomimo podobnych rezultatów wśród technologii będących przedmiotem badań, system AS wykazuje najlepsze wyniki w przypadku 8 z 11 analizowanych wskaźników, głównie z powodu ograniczonych strat CH_4 i niewielkiego zużycia energii elektrycznej. Wszystko to przełożyło się m.in. na mniejszy wpływ

tego systemu na potencjał tworzenia efektu cieplarnianego (ang. *Global Warming Potential*, GWP), nawet o 13% mniejszy niż dla HPWS. Badania przeprowadzone przez Lombardi i Francini [69] wykazały również, że rodzaj zastosowanej technologii nie miał wpływu na całkowity koszt instalacji, choć zgodnie z oczekiwaniami odnotowano, że wraz ze wzrostem instalacji maleją koszty jednostkowe inwestycji i skraca się czas zwrotu nakładów. Podkreślić jednak należy, że w przypadku małych instalacji HPWS okazuje się być nieco bardziej opłacalna w porównaniu do pozostałych technologii, chociaż w porównaniu z PSA HPWS wykazuje jedynie o 2% wyższą wartość w zakresie całkowitych kosztów modernizacji. Z kolei wyniki ekonomiczne, jak podkreślają Autorzy publikacji, mogą się znacznie różnić, a jednym z czynników wpływających na ostateczny efekt jest zużycie energii niezbędnej do wtłaczania biometanu do sieci. Z kolei Martín-Hernandez i inni [83] ocenili wpływ na efektywność technologii absorpcji aminowej (AS), adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) i separacji membranowej (MS) biogazu z czterech źródła odpadów (obornik bydlęcy, obornik świński, odpady spożywcze oraz osady ściekowe). Bazując na modelach matematycznych, dla wskazanych technologii wybrali sorbenty. Dla AS była to dietanoloamina (DEA), dla PSA zeolit 13X, a dla MS membrany z poliamidu. Wyniki wykazały, że wychwytywanie dwutlenku węgla za pomocą systemu PSA z wykorzystaniem zeolitu 13X charakteryzuje się niższymi kosztami produkcji i inwestycji, przy czym były one zbliżone do MS. Wykazano również, że najniższe koszty związane z produkcją biometanu mają odpady spożywcze (0,36 €/Nm³) ze względu na najwyższą zawartość materii organicznej. Dla podanego rozwiązania koszty inwestycyjne oszacowano na około 66 mln EUR (rys. 5.13) przy założeniu, że przetwarzane będzie 311 kt/rok odpadów spożywczych, a szybkość produkcji biometanu z biogazu na kg odpadów będzie wynosić 0,035 kg.

W tabeli 5.8 porównano najczęściej stosowane w skali przemysłowej metody uszlachetniania biogazu do biometanu.



Rys. 5.13. Rozkład kosztów produkcji biometanu w zależności od wsadu komórek fermentacyjnych [83]

Tabela 5.8. Porównanie metod uszlachetniania biogazu [1, 17, 19, 29, 30, 49]

Parametr	Absorpcja fizyczna		Pluczki aminowe	PSA	Separacja membrana nowa	Separacja kriogeniczna
	Pluczka wodna	Absorpcja rozpuszczalnikami organicznymi				
	FUNDAMENTY PROCESU					
Podstawa procesu	Absorpcja	Absorpcja	Absorpcja	Adsorpcja	Przenikanie permeatu przez membranę	Sprężanie i kondensacja
Absorbent lub adsorbent/materiał eksploatacyjny	Woda / środki przeciwporostowe, środki osuszające	Rozpuszczalniki organiczne, np. glikol polietylenowy /-	Aminy (np. MEA, DMEA) / roztwory alkaliczne oraz środki przeciwporostowe i osuszające	Adsorbenty i sита molekularne	Membrany z kauczuku silikonowego, octanu celulozy itd.	-/Glikolowy czynnik chłodniczy
Temperatura operacyjna, °C	20-40	10-20	35-50	5-30	25-60	Od -59 do -45
Ciśnienie operacyjne, bar	6-10	4-7	1	4-8	20-36	40
Ogrzewanie	Nie	Średnie, 70-80°C	Wysokie, 120-160°C	Nie	Nie	Nie
Wstępne oczyszczanie biogazu	Nie	Rekomendowane	Tak	Tak	Rekomendowane	Tak
	EFEKTYWNOŚĆ PROCESU					
Usuwanie H ₂ S w trakcie procesu	Możliwe, jeśli H ₂ S < 300 cm ³ /m ³	Możliwe	Zanieczyszczenie	Możliwe	Możliwe	Tak
Usuwanie N ₂ i O ₂ w trakcie procesu	Nie	Nie	Nie	Możliwe	Częściowo	Tak
Udział metanu w biometanie, %	95-98	96-98	> 98	> 96-98	90-96	97-99
Straty metanu, %	1-3	1,5-7,5	0,04-5	1-5	1-6	2-15

ZAPOTRZEBOWANIE NA ENERGIĘ /CIEPŁO						
Zapotrzebowanie na energię kWh/Nm ³	0,2-0,5	0,1-0,33	0,05-0,25	0,16-0,43	0,18-0,35	0,2-0,79
Zapotrzebowanie na energię surowy biogaz, kWh/Nm ³	Brak danych	0,2-0,3	0,05-0,15	0,23-0,3	0,18-0,2	0,75
Zapotrzebowanie na energię oczyszczony biogaz, kWh/Nm ³	Brak danych	0,4	0,05-0,25	0,29-1	0,14-0,2	Brak danych
Zapotrzebowanie na ciepło kWh/Nm ³	0,2-0,5	<0,2	0,5-0,75	0,16-0,43	0,18-0,35	0,18-0,25
KOSZTY						
Koszty inwestycyjne €/Nm ³ biogaz	0,13-0,15	0,25	0,28	0,26	–	–
Koszty obsługi €/Nm ³ biogaz	15 000	39 000	59 000	56 000	25 000	–
Obsługa	Najłatwiejszy	Trudny	Trudny	Wymaga intensywnej kontroli procesu	–	–
Dostępność techniczna	96	96	91	94	–	–

cd. tabeli 5.8

WADY I ZALETY						
Zalety	Wysoka wydajność > 97%; usunięcie zarówno dwutlenku węgla, jak i siarkowodoru; nie wymaga dozowania reagentów chemicznych, niskie straty metanu (< 2%); prosta w obsłudze; możliwość regeneracji wody; nie wymaga wstępnego przygotowania biogazu	Wysoka wydajność > 97%; możliwość usunięcia H ₂ S, NH ₃ , HCN, H ₂ O, niskie straty metanu	Wysoka wydajność > 97%; niskie straty metanu (< 0,1%); szybsza niż HWPS; mniejsza objętość kolumny niż w HWPS, łatwiejsza regeneracja rozpuszczalników organicznych; więcej dwutlenku węgla jest absorbowane niż w HWPS	Wysoka wydajność 95-99%; niskie zapotrzebowanie na energię z niską emisją zanieczyszczeń oraz możliwością usunięcia z biogazu azotu i tlenu; łatwy i szybki rozruch	Niższe koszty inwestycyjne i kapitałowe; elastyczny, szybki rozruch; niski koszt utrzymania; małe zapotrzebowanie na przestrzeń instalacji; łatwa konserwacja i obsługa; brak wytwarzania szkodliwych odpadów	Wysoka czystość biometanu (> 98%) oraz wydzielanego w trakcie procesu CO ₂ , który może być używany jako suchy lód; niskie zapotrzebowanie na energię; możliwość uzyskania metanu w postaci płynnej, co zmniejsza objętość produktu i ułatwia jego dystrybucję
Wady	Wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne; niska efektywność; mniejsza wydajność w porównaniu z innymi metodami; niska elastyczność, długi czas procesu, wysokie zapotrzebowanie na energię; problemy z korozją ze względu na obecność siarkowodoru; wodorotlenka	Wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne, najwyższe dla małych instalacji; wysokie zapotrzebowanie na energię niezbędną do regeneracji rozpuszczalników; drogie trudne do regeneracji, jeżeli nie jest z nich wcześniej usunięty siarkowódór; znacznie trudniejsza obsługa	Wysokie koszty inwestycji; energochłonna, ciepło niezbędne do regeneracji rozpuszczalnika, problemy z korozją; odpady generowane podczas procesu mogą wymagać unieszkodliwiania	Wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne ze względu na dużą liczbę kolumn; konieczność usunięcia przed procesem z biogazu siarkowodoru i wody; przy nieprawidłowym działaniu zaworów duże straty metanu	Zużywa znacznie więcej energii elektrycznej na jednostkę wytwarzanego gazu niż inne metody; wysoka cena membran; dla produktów o wysokiej czystości wymagany jest układ złożony z kilku membran	Wysokie koszty inwestycyjne i operacyjne; skomplikowany układ z wieloma urządzeniami procesowymi (sprężarki; wymienniki ciepła, chłodnice); wysokie wymagania energetyczne

Temat korelacji pomiędzy wielkością zakładu oraz zastosowanego wsadu był przedmiotem badań Cucchiella i D'Adamo [32]. W publikacji Autorzy wykazali, że zastosowanie organicznej frakcji odpadów komunalnych jako substratu w biometanowniach jest opłacalne dla wszystkich analizowanych w pracy przepustowości instalacji (100, 250, 500, 1000 m³/h). Dla mieszaniny kukurydzy i obornika było to uzasadnione dla instalacji powyżej 500 m³/h, co więcej, w przypadku małych instalacji (100 m³/h) istnieje wysokie prawdopodobieństwo uzyskania ujemnej wartości bieżącej netto (ang. *Net Present Value*, NPV), co czyni ją nieopłacalną z ekonomicznego punktu widzenia.

5.4. Instalacje uzdatniania biogazu w skali przemysłowej

Implementacja technologii uzdatniania biogazu wiąże się ze znacznymi inwestycjami i może się istotnie różnić w zależności od skali obiektu i regionu, w którym znajduje się biogazownia. Szacuje się, że koszty związane z oczyszczaniem i uszlachetnianiem stanowią zwykle około 20-40% całkowitych kosztów inwestycyjnych nowej biogazowni, a samo rozwiązanie jest najczęściej stosowane dla biogazowni o wydajności większej niż 200 m³/h surowego biogazu, choć przykład rolników z Brålandy w południowo-zachodniej Szwecji pokazuje, że można je z powodzeniem zastosować do mniejszych obiektów. Warunkiem jest jednak budowa scentralizowanego zakładu uzdatniania, do którego rurociągami transportowany jest biogaz z wielu małych biogazowni [28].

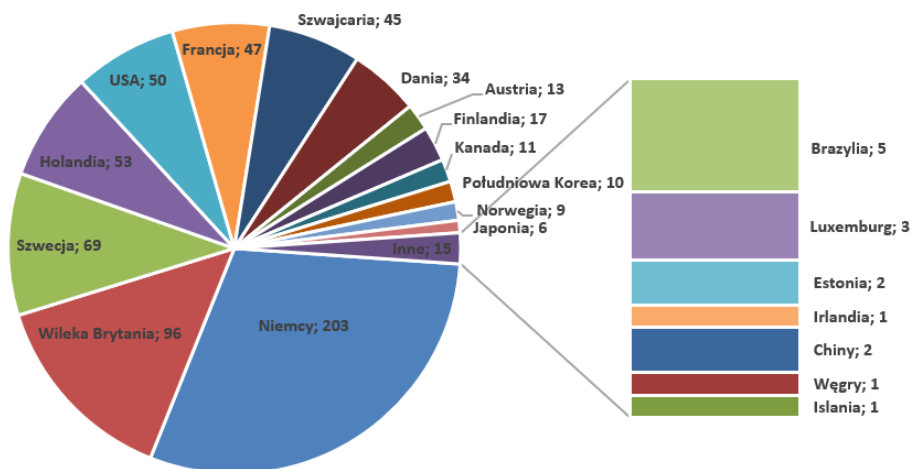
Według danych zebranych przez Międzynarodową Agencję Energetyczną (ang. *International Energy Agency*, IEA), w 2019 roku działało ponad 600 instalacji uszlachetniania biogazu, zlokalizowanych głównie na starym kontynencie (rys. 5.14A). Prym w stosowanych rozwiązaniach wiodły technologie oparte na absorpcji, separacji membranowej i adsorpcji (rys. 5.14B). Jednak w ostatnich latach zostały uruchomione biometanownie bazujące na innych procesach (rys. 5.15). Największy rozwój odnotowano w sektorze separacji kriogenicznej [36]. W porównaniu do 2016 roku liczba biogazowni wykorzystujących wspomnianą technologię zwiększyła się czterokrotnie (z 5 w 2016 roku do 20 w 2021 roku) [33].

Przez długi czas liderem w liczbie instalacji w krajach europejskich były Niemcy. Jednak ostatnie dane *European Biogas Association* (stan na październik 2021 r.) oddają pierwszeństwo Francji z 337 instalacjami, co jest efektem uruchomienia w tym kraju w 2021 roku aż 123 instalacji. Osiągnięcie jest tym bardziej imponujące, że pierwsza instalacja we Francji powstała w 2014 roku [13].

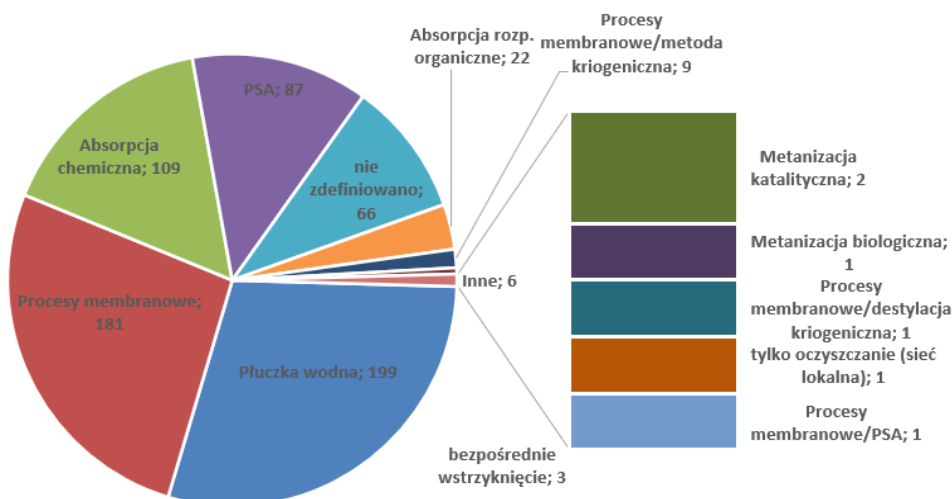
W Polsce na dzień dzisiejszy nie działa żadna instalacja do wytwarzania biometanu, pomimo faktu, że szacuje się, iż w naszym kraju można rocznie pozyskać 5 mld m³ tego gazu. Jednak wymaga to znacznych inwestycji niezbędnych nie tylko do budowy instalacji biometanowych, ale związanych również z dostosowaniem i rozbudową sieci gazowych, a także uruchomieniem instalacji skraplania i sprężania biometanu czy zwiększeniem pojemności podziemnych magazynów gazu wysokometanowego (PMG). Równie istotne są zmiany legislacyjne oraz stworzenie odpowiednich instrumentów wsparcia do rozwoju rynku biometanu; w ciągu ostatnich

kilku lat trwają intensywne prace w tym zakresie. Ich efektem są m.in. zapis w Polityce energetycznej Polski do 2040 roku o konieczności rozbudowy PMG czy budowy rozproszonych zakładów, a także prace nad nowelizacją ustawy o odnawialnych źródłach energii, prawa energetycznego oraz ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych.

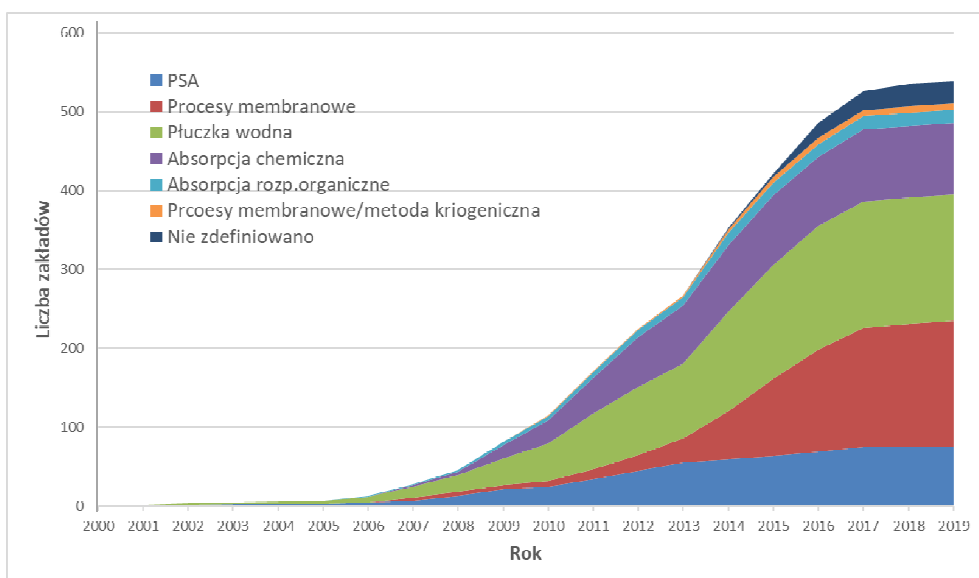
A)



B)



Rys. 5.14. Liczba działających w 2019 roku instalacji uszlachetniania biogazu, podział uwzględniający: A) kraj, B) rodzaj zastosowanej technologii, opracowanie własne na podstawie danych zawartych w [36]



Rys. 5.15. Zmiany liczby zakładów uszlachetniania biogazu w ciągu 20 lat w zależności od zastosowanej technologii uzdatniania, opracowanie własne na podstawie danych zawartych w [36]

Oprócz wymienionych, interesującymi aktami prawnymi są również Ustawa z dnia 2 grudnia 2021 roku o zmianie ustawy o elektromobilności i paliwach alternatywnych oraz niektórych innych ustaw, a także Projekt Rozporządzenia Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 23 września 2021 roku, zmieniającego rozporządzenie w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego, które tworzą rynek zbytu dla biometanu. Ustawa otwiera możliwość wykorzystania biometanu jako paliwa w transporcie (paliwo niskoemisyjne). Z kolei projekt rozporządzenia definiuje parametry jakościowe, jakie powinien spełniać biometan tak, aby można go było wtłaczać do gazowych sieci dystrybucyjnych. Projekt ten określa także wymagania techniczne dla przyłączenia do sieci gazowej instalacji wytwarzających biometan oraz podaje w załączniku sposoby zwiększania kaloryczności biometanu [13].

5.6. Podsumowanie i kierunki rozwoju technologii w przyszłości

Na rynku dominują obecnie fizyczno-chemiczne metody uszlachetniania biogazu oparte na adsorpcji, absorpcji, reakcji chemicznej, separacji kriogenicznej i membranowej. Różnią się one ceną, zapotrzebowaniem na energię i ogólną wydajnością (tab. 5.8). Większość z tych metod skupia się na usunięciu CO₂ jako podstawowego zanieczyszczenia i podniesieniu wartości opałowej produkowanego biometanu. Ich wysokie koszty są jednym z czynników ograniczających, co sprawia, że biometan z biogazu jest mniej konkurencyjnym nośnikiem energii niż gaz ziemny. Sytuację dodatkowo komplikuje fakt, że większość z tych metod wymaga również

usunięcia zanieczyszczeń z biogazu (głównie siarkowodoru). Dlatego nie dziwi, że w poszukiwaniu bardziej zrównoważonych i efektywnych rozwiązań w produkcji energii coraz więcej uwagi poświęca się nie tylko ich rozwojowi, ale tworzeniu nowych rozwiązań, w tym coraz bardziej obiecujących technologii opartych na metodach biologicznych. Jak pokazują zebrane w przeglądzie literaturowym dane, dalsze badania powinny być ukierunkowane na optymalizację procesów, minimalizację strat CH_4 , wytwarzanie wydajnych adsorbentów lub absorbentów oraz rozszerzenia ścieżek wykorzystania nie tylko biometanu, ale również wydzielanego w procesach dwutlenku węgla.

Reasumując, biogaz, a w zasadzie wytwarzany z niego biometan, jest obiecującym źródłem energii odnawialnej z olbrzymim potencjałem do substytucji gazu ziemnego. Jednak dalszy rozwój rynku biometanowego wymaga zwiększonej i szerszej promocji tych technologii, obniżenia kosztów inwestycyjnych biometanowni i zbudowania realnego systemu wsparcia uwzględniającego rozwiązania systemowe, w tym również zmiany legislacyjnych, zmiany w polityce, i stworzenia sieci wsparcia rządowego, w tym dotacji. Nie należy również zapominać o rozwoju infrastruktury towarzyszącej biometanowniom, w tym budowie podziemnych magazynów gazu wysokometanowego (obecne w Polsce istnieje 7 instalacji PMG). Wydaje się, że biogazownie przetwarzające odpady, w których zaimplementowane zostaną technologie uzdatniania/uszlachetniania biogazu, mogą być kluczowe nie tylko dla gospodarki odpadami, ale również stać się istotnym ogniwem dla zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego i łagodzenia zmian klimatycznych.

Podziękowania

Rozdział opracowany w ramach działań statutowych BS/PB-400-301/22.

Literatura

- [1] Kadam R., Panwar N.L., Recent advancement in biogas enrichment and its applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 73, 892-903.
- [2] Sahota S., Shah G., Ghosh P., Kapoor R., Sengupta S., Singh P., Vijay V., Sahay A., Vijay V.K., Thakur I.S., Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives, *Bioresource Technology Reports* 2018, 1, 79-88.
- [3] Baena-Moreno F.M., Rodríguez-Galán M., Vega F., Vilches L.F., Navarrete B., Zhang Z., Biogas upgrading by cryogenic techniques, *Environmental Chemistry Letters* 2019, 17, 1251-1261.
- [4] Scarlat N., Dallemand J., Fahl F., Biogas: developments and perspectives in Europe, *Renewable Energy* 2018, 129, 457-472.
- [5] Shah G., Ahmad E., Pant K.K., Vijay V.K., Comprehending the contemporary state of art in biogas enrichment and CO_2 capture technologies via swing adsorption, *International Journal of Hydrogen Energy* 2021, 46, 6588-6612.
- [6] Aryal N., Kvist T., Ammam F., Pant D., Ottosen L.D.M., An overview of microbial biogas enrichment, *Bioresource Technology* 2018, 264, 359-369.
- [7] Recebli Z., Selimli S., Ozkaymak M., Gonc O., Biogas production from animal manure, *Journal of Engineering Science and Technology* 2015, 10, 6, 722-729.

- [8] Butelski K., Metody uzdatniania biogazu z uwzględnieniem możliwości integracji termicznej z procesem fermentacji biomasy, *Problemy Inżynierii Rolniczej* 2016, 2,92, 67-83.
- [9] Płatek W., Metan z biomasy jako jeden ze sposobów dywersyfikacji dostaw gazu ziemnego w Polsce, *Polityka Energetyczna* 2007, 10, 2, 317-329.
- [10] Boggula R.R., Fischer D., Casaretto R., Born J., Methanation potential: Suitable catalyst and optimized process conditions for upgrading biogas to reach gas grid requirements, *Biomass and Bioenergy* 2020, 133, 105447.
- [11] IEA Bioenergy IEA Bioenergy Task 37: A perspective on the state of the biogas industry from selected member countries, 2021, ISBN 9791280907042.
- [12] Vilardi G., Bassano C., Deiana P., Verdono N., Exergy and energy analysis of three biogas upgrading processes, *Energy Conversion and Management* 2020, 224, 113323.
- [13] Raport Biogaz w Polsce, *Magazyn Biomasa*, 2022.
- [14] Sun Q., Li H., Yan J., Liu L., Yu Z., Yu X., Selection of appropriate biogas upgrading technology – a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, 51, 521-532.
- [15] UE Biomethane Available online: https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/biomethane_en.
- [16] Zhou K., Chaemchuen S., Verpoort F., Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO₂ capture, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 79, 1414-1441.
- [17] Katariya H.G., Patolia H.P., Advances in biogas cleaning, enrichment, and utilization technologies: a way forward, *Biomass Conversion and Biorefinery* 2021, 1-17.
- [18] Frazier R.S., Ndegwa P., Biogas utilization and cleanup, Available online: <https://farm-energy.extension.org/biogas-utilization-and-cleanup/>.
- [19] Abd A.A., Othman M.R., Naji S.Z., Hashim A.S., Methane enrichment in biogas mixture using pressure swing adsorption: process fundamental and design parameters, *Materials Today Sustainability* 2021, 11-12, 100063.
- [20] Khalid A., Arshad M., Anjum M., Mahmood T., Dawson L., The anaerobic digestion of solid organic waste, *Waste Management* 2011, 31, 1737-1744.
- [21] Kougias P.G., Angelidaki I., Biogas and its opportunities – A review, *Frontiers of Environmental Science and Engineering* 2018, 12, 14, 1-22.
- [22] Chen X.Y., Vinh-Thang H., Ramirez A.A., Rodrigue D., Kaliaguine S., Membrane gas separation technologies for biogas upgrading, *RSC Advances* 2015, 5, 13, 24399-24448.
- [23] Momayez F., Karimi K., Taherzadeh M.J., Energy recovery from industrial crop wastes by dry anaerobic digestion: A review, *Industrial Crops and Products* 2019, 129, 673-687.
- [24] Dewil R., Appels L., Baeyens J., Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes, *Energy Conversion and Management* 2006, 47, 1711-1722.
- [25] Ranjan S., Dasgupta N., Lichtfouse E., *Nanoscience in Food and Agriculture* 5, 2017, Vol. 26, ISBN 978-3-319-58495-9.
- [26] Ullah Khan I., Hafiz Dzarfan Othman M., Hashim H., Matsuura T., Ismail A.F., Rezaei-Dasht Arzhandi M., Wan Azelee I., Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage, *Energy Conversion and Management* 2017, 150, 277-294.
- [27] Golmakani A., Ali Nabavi S., Wadi B., Manovic V., Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation, *Fuel* 2022, 317, 123085.
- [28] Ammenberg C., Gustafsson J., O'Shea M., Gray R., Lyng N., Eklund K.-A., Murphy M.D., Perspectives on biomethane as a transport fuel within a circular economy, energy, and environmental system, *IEA Bioenergy* 2021, 37, ISBN 978-1-910154-95-3.
- [29] Adnan A.I., Ong M.Y., Nomanbhay S., Chew K.W., Show P.L., Technologies for biogas upgrading to biomethane: A review, *Bioengineering* 2019, 6, 1-23.
- [30] Kapoor R., Ghosh P., Kumar M., Vijay V.K., Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: A review, *Environmental Science and Pollution Research* 2019, 26, 11631-11661.
- [31] Peppers J., Li Y., Xue J., Chen X., Alaimo C., Wong L., Young T., Green P.G., Jenkins B., Zhang R., Kleeman M.J., Performance analysis of membrane separation for upgrading

- biogas to biomethane at small scale production sites, *Biomass and Bioenergy* 2019, 128, 105314.
- [32] Cucchiella F., D'Adamo I., Technical and economic analysis of biomethane: A focus on the role of subsidies, *Energy Conversion and Management* 2016, 119, 338-351.
 - [33] Khan M.U., Lee J.T.E., Bashir M.A., Dissanayake P.D., Ok Y.S., Tong Y.W., Shariati M.A., Wu S., Ahring B.K., Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 149, 111343.
 - [34] Angelidaki I., Treu L., Tsapekos P., Luo G., Campanaro S., Wenzel H., Kougias P.G., Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives, *Biotechnology Advances* 2018, 36, 452-466.
 - [35] Ali Abd A., Roslee Othman M., Biogas upgrading to fuel grade methane using pressure swing adsorption: Parametric sensitivity analysis on an industrial scale, *Fuel* 2022, 308, 121986.
 - [36] IEA Bioenergy Plant Lists Available online: <http://task37.ieabioenergy.com/plant-list.html>.
 - [37] Lai C.Y., Zhou L., Yuan Z., Guo J., Hydrogen-driven microbial biogas upgrading: Advances, challenges and solutions, *Water Research* 2021, 197, 117120.
 - [38] Chen Y.F., Lin P.W., Chen W.H., Yen F.Y., Yang H.S., Chou C.T., Biogas upgrading by pressure swing adsorption with design of experiments, *Processes* 2021, 9(8).
 - [39] Khoshnevisan B., Tabatabaei M., Tsapekos P., Rafiee S., Aghbashlo M., Lindeneg S., Angelidaki I., Environmental life cycle assessment of different biorefinery platforms valorizing municipal solid waste to bioenergy, microbial protein, lactic and succinic acid, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2020, 117, 109493.
 - [40] Köppel W., Götz M., Graf F., Biogas upgrading for injection quality aspects, technological and ecological consideration greenhouse gas emission, *Biogas International Issue* 2009, 26-35.
 - [41] Magli F., Capra F., Gatti M., Martelli E., Process selection, modelling and optimization of a water scrubbing process for energy-self-sufficient biogas upgrading plants, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 2018, 27, 63-73.
 - [42] Rotunno P., Lanzini A., Leone P., Energy and economic analysis of a water scrubbing based biogas upgrading process for biomethane injection into the gas grid or use as transportation fuel, *Renewable Energy* 2017, 102, 417-432.
 - [43] Rządowe Centrum Legislacyjne, projekt rozporządzenia ministra klimatu i środowiska w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu elektroenergetycznego, Available online: <https://legislacja.rcl.gov.pl/projekt/12349752>.
 - [44] Ardolino F., Cardamone G.F., Parrillo F., Arena U., Biogas-to-biomethane upgrading: A comparative review and assessment in a life cycle perspective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 139, 110588.
 - [45] Carranza-Abaid A., Wanderley R.R., Knuutila H.K., Jakobsen J.P., Analysis and selection of optimal solvent-based technologies for biogas upgrading, *Fuel* 2021, 303.
 - [46] Vega F., Cano M., Camino S., Fernández L.M.G., Portillo E., Navarrete B., Solvents for carbon dioxide capture, w: *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery*, Karamé I., Shaya J., Srouf H. (eds.), IntechOpen, London 2018, 141-163.
 - [47] Moya C., Santiago R., Hospital-Benito D., Lemus J., Palomar J., Design of biogas upgrading processes based on ionic liquids, *Chemical Engineering Journal* 2022, 428, 132103.
 - [48] Krótki A., Śpiewak D., Więclaw-Solny L., Spietz T., Tatarczuk A., Badanie procesu usuwania CO₂ metodą absorpcji aminowej w skali półtechnicznej, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2014, 53, 4, 265-267.
 - [49] Fu S., Angelidaki I., Zhang Y., In situ biogas upgrading by CO₂-to-CH₄ bioconversion, *Trends in Biotechnology* 2021, 39, 4, 336-347.
 - [50] Durán I., Rubiera F., Pevida C., Modeling a biogas upgrading PSA unit with a sustainable activated carbon derived from pine sawdust. Sensitivity analysis on the adsorption of CO₂ and CH₄ mixtures, *Chemical Engineering Journal* 2022, 428, 132564.
 - [51] Sztekler A.K., Komorowski M., Wal K., Modelowanie procesu ograniczania emisji CO₂ z układów energetycznych, *Energetyka* 2015, 11, 740-747.

- [52] Zhang R., Shen Y., Tang Z., Li W., Zhang D., A review of numerical research on the pressure swing adsorption process, *Processes* 2022, 10, 812.
- [53] Magomnang A.-A.S.M., Maglinao Jr. A.L., Capareda, S.C., Villanueva E.P., Evaluating the system performance of a Pressure Swing Adsorption (PSA) unit by removing the carbon dioxide from biogas, *Indian Journal of Science and Technology* 2018, 11, 17, 1-17.
- [54] Canevesi R.L.S., Andreassen K.A., Silva E.A., Borba C.E., Grande C.A., Evaluation of simplified pressure swing adsorption cycles for bio-methane production, *Adsorption* 2019, 25, 783-793.
- [55] Ahmed S.F., Mofijur M., Tarannum K., Chowdhury A.T., Rafa N., Nuzhat S., Kumar P.S., Vo D.V.N., Lichtfouse E., Mahlia T.M.I., Biogas upgrading, economy and utilization: a review, *Environmental Chemistry Letters* 2021, 19, 4137-4164.
- [56] Nakao S., Yogo K., Goto K., Kai T., Yamada H., *Advanced CO₂ capture technologies: absorption, adsorption, and membrane separation methods*, Springer, 2019, ISBN 3030188582.
- [57] Khan A., Qyyum M.A., Saulat H., Ahmad R., Peng X.S., Lee M., Metal-organic frameworks for biogas upgrading: Recent advancements, challenges, and future recommendations, *Applied Materials Today* 2021, 22, 100925.
- [58] Chidambaram A., Le D.H., Navarro J.A.R., Stylianou K.C., Robust metal-organic frameworks for dry and wet biogas upgrading, *Applied Materials Today* 2021, 22, 100933.
- [59] Rodríguez-Reinoso F., Silvestre-Albero J., *Nanoporous Materials for Gas Storage*, 2019, ISBN 9789811335037.
- [60] Fischer M., Porous aluminophosphates as adsorbents for the separation of CO₂ /CH₄ and CH₄ /N₂ mixtures – a Monte Carlo simulation study, *Sustainable Energy and Fuels* 2018, 2, 1749-1763.
- [61] Pérez-Botella E., Martínez-Franco R., González-Camuñas N., Cantín Á., Palomino M., Moliner M., Valencia S., Rey F., Unusually low heat of adsorption of CO₂ on AlPO and SAPO molecular sieves, *Frontiers in Chemistry* 2020, 8, 1-10.
- [62] Grande C.A., Morence D.G.B., Bouzga A.M., Andreassen K.A., Silica gel as a selective adsorbent for biogas drying and upgrading, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2020, 59, 10142-10149.
- [63] Mulu E., M'Arimi M.M., Ramkat R.C., A review of recent developments in application of low cost natural materials in purification and upgrade of biogas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 145, 111081.
- [64] Canevesi R.L.S., Borba C.E., Da Silva E.A., Grande C.A., Towards a design of a pressure swing adsorption unit for small scale biogas upgrading at, *Energy Procedia* 2019, 158, 848-853.
- [65] Canevesi R.L.S., Andreassen K.A., Da Silva E.A., Borba C.E., Grande C.A., Pressure swing adsorption for biogas upgrading with carbon molecular sieve, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2018, 57, 23, 8057-8067.
- [66] Assunção L.R.C., Mendes P.A.S., Matos S., Borschiver S., Technology roadmap of renewable natural gas: Identifying trends for research and development to improve biogas upgrading technology management, *Applied Energy* 2021, 292, 116849.
- [67] Gis W., Samson-Bręk I., Review of technology for cleaning biogas to natural gas quality, *Combustion Engines* 2012, 1, 33-39.
- [68] Nguyen L.N., Kumar J., Vu M.T., Mohammed J.A.H., Pathak N., Commault A.S., Sutherland D., Zdarta J., Tyagi V.K., Nghiem L.D., Biomethane production from anaerobic co-digestion at wastewater treatment plants: A critical review on development and innovations in biogas upgrading techniques, *Science of the Total Environment* 2021, 765, 142753.
- [69] Lombardi L., Francini G., Techno-economic and environmental assessment of the main biogas upgrading technologies, *Renewable Energy* 2020, 156, 440-458.

- [70] Baena-Moreno F.M., le Saché E., Pastor-Pérez L., Reina T.R., Membrane-based technologies for biogas upgrading: a review, *Environmental Chemistry Letters* 2020, 18, 1649-1658.
- [71] Žák M., Bendová H., Friess K., Bara J.E., Izák P., Single-step purification of raw biogas to biomethane quality by hollow fiber membranes without any pretreatment – An innovation in biogas upgrading, *Separation and Purification Technology* 2018, 203, 36-40.
- [72] Hassan T.N.A.T., Shariff A.M., Pauzi M.M.M., Khidzir M.S., Surmi A., Insights on cryogenic distillation technology for simultaneous CO₂ and H₂S removal for sour gas fields, *Molecules* 2022, 27, 4, 1424.
- [73] Lawson N., Alvarado-Morales M., Tsapekos P., Angelidaki I., Techno-economic assessment of biological biogas upgrading based on danish biogas plants, *Energies* 2021, 14, 24, 8252.
- [74] Luo G., Wang W., Angelidaki I., A new degassing membrane coupled upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor to achieve in-situ biogas upgrading and recovery of dissolved CH₄ from the anaerobic effluent, *Applied Energy* 2014, 132, 536-542.
- [75] Zhao J., Li Y., Dong R., Recent progress towards in-situ biogas upgrading technologies, *Science of the Total Environment* 2021, 800, 149667.
- [76] Wu L., Wei W., Song L., Woźniak-Karczewska M., Chrzanowski Ł., Ni B.J., Upgrading biogas produced in anaerobic digestion: Biological removal and bioconversion of CO₂ in biogas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2021, 150, 111448.
- [77] Markowska K., Grudniak A.M., Wolska K.I., Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe: Podstawy technologii, jej ograniczenia i potencjalne zastosowania, *Postępy Mikrobiologii* 2013, 52, 1, 29-40.
- [78] Neczaj E., The methods used to intensify a biogas production from sewage sludge, *Monografie, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa* 2016, ISBN 9788371936470.
- [79] Xu H., Wang K., Zhang X., Gong H., Xia Y., Holmes D.E., Application of in-situ H₂-assisted biogas upgrading in high-rate anaerobic wastewater treatment, *Bioresource Technology* 2020, 299, 122598.
- [80] Luo G., Angelidaki I., Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H₂: Process performance and microbial insights, *Applied Microbiology and Biotechnology* 2013, 97, 1373-1381.
- [81] Xu L., Peng S., Dong D., Wang C., Fan W., Cao Y., Huang F., Wang J., Yue Z., Performance and microbial community analysis of dry anaerobic co-digestion of rice straw and cow manure with added limonite, *Biomass and Bioenergy* 2019, 126, 41-46.
- [82] Kougias P.G., Treu L., Benavente D.P., Boe K., Campanaro S., Angelidaki I., Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems, *Bioresource Technology* 2017, 225, 429-437.
- [83] Martín-Hernández E., Guerras L.S., Martín M., Optimal technology selection for the biogas upgrading to biomethane, *Journal of Cleaner Production* 2020, 267, 122032.

Biogas to biomethane upgrading technologies – a literature review

Abstract: Increasing the calorific value of biogas requires removing carbon dioxide and trace impurities from it. Biogas upgrading methods provide such an opportunity. This literature review discusses the essence of biogas upgrading methods, their advantages and disadvantages, and the proposed solutions' economic aspects. The chapter also showed the further direction of technology development and its implementation status in Europe and Poland.

Keywords: anaerobic digestion, biogas, upgrading biogas, biomethane