

TESTOVÁNÍ ADSORBENTŮ PRO ODSTRAŇOVÁNÍ SILOXANŮ Z BIOPLYNU

Alice Procházková^a, Karel Ciahotný^a, Veronika Vrbová^a, Luděk Pospěch^b

^aVŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: alice.prochazkova@vscht.cz, karel.ciahotny@vscht.cz, veronika.vrbova@vscht.cz

^bPražské vodovody a kanalizace, a.s., provoz Ústřední čistírna odpadních vod, Papírenská 6, 160 00 Praha 6
e-mail: ludek.pospuch@pvk.cz

Bioplyn z bioplynových stanic na ČOV i ze skládek odpadů je používán především k výrobě tepla nebo současně výroby tepla a elektřiny (kogenerace). Z toho důvodu je nutné z něj odstranit látky, které působí problémy při těchto způsobech využití. Mezi tyto látky patří zejména organokřemičité sloučeniny. Pro zajištění spolehlivého provozu kogeneračních jednotek na bioplyn je proto nutné instalovat technologii odstraňování siloxanů z bioplynu, pokud plyn obsahuje nadměrné koncentrace těchto nečistot. Proto byly na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze Bubenci v roce 2009 prováděny rozsáhlé pilotní zkoušky zaměřené na testování různých adsorbentů pro zachyt siloxanů z bioplynu. V článku jsou shrnuty výsledky těchto zkoušek.

Došlo 29. 11. 10, přijato 14. 1. 2011

1. Úvod

Anaerobním rozkladem organického materiálu vzniká jako jeden z produktů bioplyn, jehož hlavními složkami jsou metan a oxid uhličitý v různých poměrech, dle podmínek methanizace a kvality substrátu. Kromě toho obsahuje bioplyn obvykle celou řadu dalších látek, z nichž mnohé působí problémy při jeho energetickém využití. Mezi takovými látkami se řadí především organokřemičité sloučeniny, z nichž největší pozornost je věnována nízkomolekulárním siloxanům.

Bioplyn z bioplynových stanic na čistírnách odpadních vod a z některých skládek odpadů je používán k výrobě tepla nebo současně výroby tepla a elektřiny (kogenerace). Na životnost plynových motorů spalujících bioplyn má negativní vliv přítomnost organických sloučenin křemíku. Při spalování bioplynu ve spalovacích motorech kogeneračních jednotek vzniká oxidací siloxanů oxid křemičitý v podobě velmi jemného prášku, který se usazuje na stěnách spalovacích prostor motorů a dostává se také do mazacího oleje a tím zhoršuje jeho mazací vlastnosti. Po určité době provozu může dojít k zadření některého z válců motoru s možnými nepříjemnými důsledky vedoucími až ke zničení motoru vlivem mechanického poškození bloku. [1].

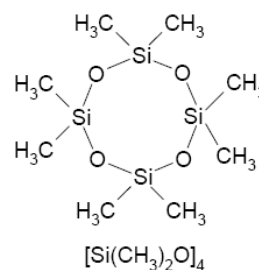
2. Teoretická část

Siloxany

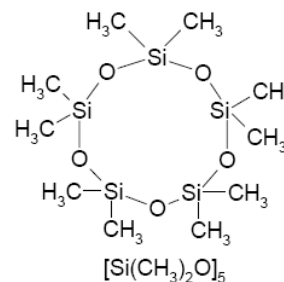
Svou pozornost na sebe upoutal křemík v bioplynu až tehdy, když se v motorových spalovacích prostorech začaly objevovat nánosy SiO₂. Příčinou těchto problémů jsou běžně používané látky, které lze označit společným komerčním názvem – silikony. Mezi tyto látky se řadí například silikonové oleje, mazací tuky, gely, pryže nebo běžně používané prostředky osobní hygieny (kondicionéry, krémy). Dalším zdrojem mohou být také odpěňovací přípravky, které se přidávají do vyhnívacích nádrží na ČOV.

Koncentrace siloxanů v bioplynu závisí na obsahu křemíku v biomase, ze které bioplyn vzniká. Obvyklé obsahy siloxanů v bioplynu produkovaném z čistírenských kalů se pohybují v jednotkách, maximálně desítkách mg/m³.

V bioplynech byly prokázány cyklické siloxany se 4 a 5 stavebními jednotkami -SiO-. Jedná se o látky s body varu v rozmezí minimálně 170 – 210 °C.

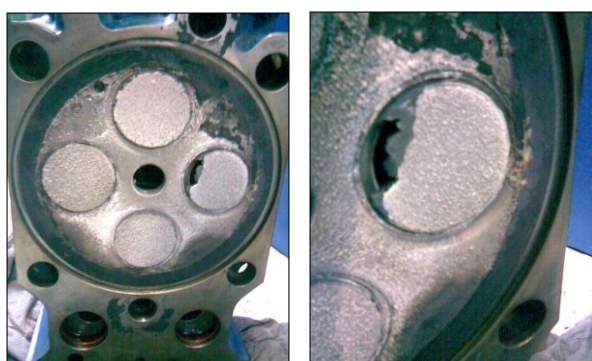


Oktamethylcyklotetrasiloxan (OMCTS)
[Si(CH₃)₂O]₄, b. t.: 17,4 °C, b. v.: 171,2 °C.



Dekamethylcyclopentasiloxan (DMCPS)
[Si(CH₃)₂O]₅, b. t.: 38 °C, b. v.: 210 °C.

Přítomnost organických sloučenin křemíku v bioplynu má negativní vliv na životnost plynových motorů spalujících bioplyn. Při spalování bioplynu ve spalovacích motorech kogeneračních jednotek vzniká oxidací siloxanů oxid křemičitý, který se usazuje především na hlavách válců a na stěnách pístů a dostává se také do mazacího oleje, čímž zhoršuje jeho mazací vlastnosti. Po určité době provozu může dojít k zadření některého z válců motoru s možnými nepříjemnými důsledky vedoucími někdy až ke zničení motoru vlivem mechanického poškození bloku motoru. Následující obr. 1 jasně ilustruje tuto nepříjemnou skutečnost. Fotografie byly pořízeny s laskavým souhlasem energocentra na ÚČOV Praha - Bubeneč.



Obr. 1 Hlava válce pokrytá SiO_2 .

Stanovení organicky vázaného křemíku v bioplynu je poměrně komplikovaná a nákladná analýza, vyžadující pro rozdělení a identifikaci látek drahou instrumentální techniku (GC-MS). Jako nejvhodnější metoda k odběru vzorků bioplynu a jeho následné analýze je v literatuře doporučována absorpce do vhodného rozpouštědla, nejčastěji do toluenu. Aby nedocházelo během sorpce vzorku bioplynu do rozpouštědla k jeho nadměrnému odpařování, je nutné během odběru adsorbér s rozpouštědlem chladit. Adsorpční roztok, který obsahuje zachycené organické sloučeniny křemíku, je pak následně analyzován metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem, která umožňuje identifikaci jednotlivých organokřemičitých sloučenin a stanovení jejich koncentrací v adsorpčním roztoku. Z těchto údajů je pak možné za použití kalibrační křivky, získané analýzou různě koncentrovaných roztoků příslušných organokřemičitých sloučenin v organickém rozpouštědle použitým jako adsorpční roztok, vypočítat koncentrace jednotlivých organokřemičitých sloučenin v bioplynu [2].

Možným způsobem odstraňování organických sloučenin křemíku z bioplynu je jejich adsorpce na vhodných adsorpčních materiálech. V úvahu přichází použití aktivního uhlí či podobných uhlíkatých adsorbentů. Výhodou použití aktivního uhlí je možnost současného odstraňování sulfanu, který je nežádoucí pro své korozivní účinky.

První adsorpční zařízení pro odstraňování organických sloučenin křemíku z bioplynu bylo v ČR instalováno na ÚČOV Praha v roce 2007 a v prosinci 2008 uvedeno do zkušebního provozu. Zařízení se skládá ze tří adsorbérů umístěných za sebou, které pracují tak, že ve fázi čištění jsou vždy dva adsorbéry a třetí je připraven k nasazení, případně se v něm provádí výměna nasyceného adsorbentu za nový. Adsorbéry pracují s náplní aktivního uhlí, hmotnost adsorbentu v každém adsorbéru činí asi 1500 kg [3].

Úprava bioplynu

Bioplyn, který přichází z bioreaktorů, je nejprve ochlazen nepřímým vodním trubkovým chladičem na teplotu kolem $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, pak vstupuje do druhého stupně chlazení, který tvoří další nepřímý trubkový chladič s glykolovým okruhem strojního chlazení. Zde se bioplyn zchladí až na teploty pohybující se kolem $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vykondenzuje z něj další podíl vody. Poté je bioplyn stlačován dmychadlem a vstupuje do nepřímého vodního ohříváče, ve kterém se jeho teplota zvýší na asi $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tím dojde k poklesu relativní vlhkosti bioplynu pod 40 % a bioplyn může být následně čištěn od siloxanů v adsorbérech naplněných aktivním uhlím. K dispozici jsou celkem 3 adsorbéry, dva z nich se obvykle používají v sériovém zapojení k čištění bioplynu a třetí slouží jako záložní. Během průchodu bioplynu adsorbéry dochází k jeho částečnému ochlazení vlivem ztrát tepla do okolí. Proto je bioplyn po průchodu dvěma ze tří adsorbérů dále veden do dalšího ohříváče bioplynu, ve kterém je ohříván na průměrnou teplotu kolem $32\text{ }^{\circ}\text{C}$, při které opouští úpravnu bioplynu a je veden potrubím do energocentra, kde je spalován v motorech kogeneračních jednotek. Dle potřeby je zejména v zimním období část bioplynu využívána také k přímé výrobě tepla spalováním v plynových kotlích [4].

3. Experimentální část

V roce 2009 probíhaly na ÚČOV Praha zkušební pilotní testy s reálným bioplynem, jejichž hlavním cílem bylo najít optimální adsorbent z hlediska minimalizace provozních nákladů čistícího zařízení pro odstraňování siloxanů z bioplynu. Na obr. 2 je pilotní aparatura, která byla použita k testování. Aparatura se skládá ze 4 adsorbérů o délce 1000 mm a průměru 40 mm z antikorozi oceli. Plyn je do testovacího zařízení odebírán z bioplynového potrubí za ohříváčem. Za každým adsorbérem je jehlový regulační ventil umožňující regulaci průtoku bioplynu jednotlivými adsorbéry. Průtoky plynu jsou měřeny suchými membránovými plynoměry, které jsou umístěny za jednotlivými adsorbéry. Nastavený průtok bioplynu byl ve všech adsorbérech cca $500\text{ dm}^3/\text{h}$. V některých z nich však nebylo možné tohoto průtoku dosáhnout z důvodu velké tlakové ztráty daného adsorbentu [5].



Obr. 2 Fotografie poloprovodní aparatury pro testování adsorbentů k odstraňování siloxanů z bioplynu.

V týdenních intervalech byly odebírány vzorky bioplynu pro stanovení obsahu siloxanů na vstupu do aparatury a na výstupech z každého testovacího adsorbentu. Tyto vzorky byly následně analyzovány v laboratoři GC/MS na Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší VŠCHT Praha.

Adsorbenty

Testování vybraných komerčně dostupných adsorbentů bylo prováděno ve dvou etapách. Při první etapě měření byly testovány následující adsorbenty:

- **AP 4-60** – aktivní uhlí (JaKo Líbeznice)
- **Solrcarb C3** – impregnované aktivní uhlí (JaKo Líbeznice)
- **HS-10** – aktivní uhlí (Silcarbon Aktivkohle)
- **CCA4** – impregnované aktivní uhlí (Silcarbon Aktivkohle)

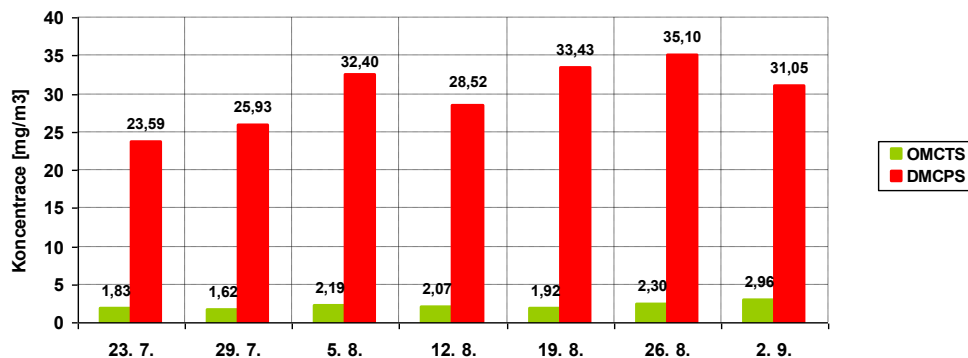
Během druhé série byly testovány následující druhy aktivního uhlí:

- **PICACLEAN OR** – aktivní uhlí (Pica)
- **PICATIF TA 60** – kusové aktivní uhlí (Pica)
- **OXORBON K20J** – impregnované aktivní uhlí (Donau Chemie)
- **DESOREX K43J** – impregnované aktivní uhlí (Donau Chemie)

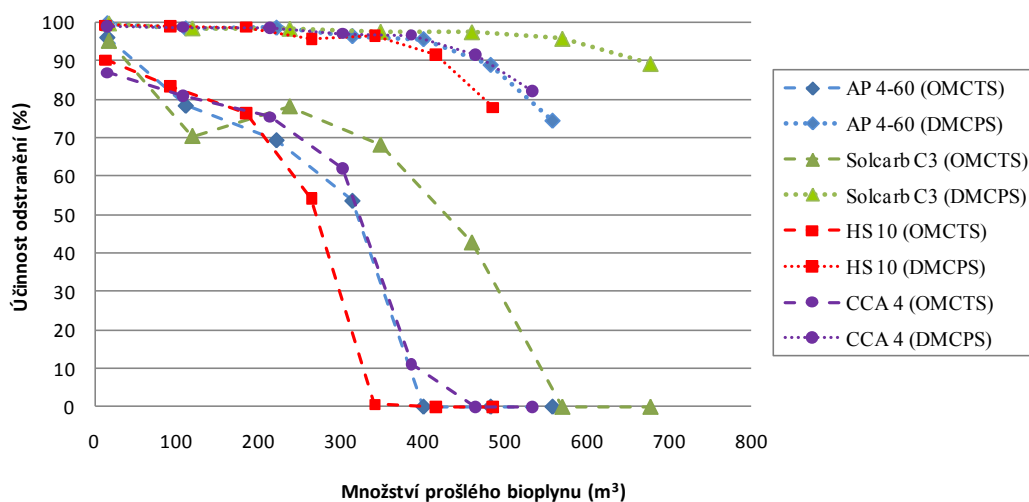
4. Výsledky a diskuze

I. série měření

Obr. 3 ilustruje naměřené koncentrace siloxanů před vstupem do adsorpční aparatury. Účinnost odstranění siloxanů v závislosti na objemu prošlého plynu je patrná z obr. 4.



Obr. 3 Koncentrace sledovaných siloxanů na vstupu do testovacího zařízení během první série měření.



Obr. 4 Účinnost odstranění sledovaných siloxanů.

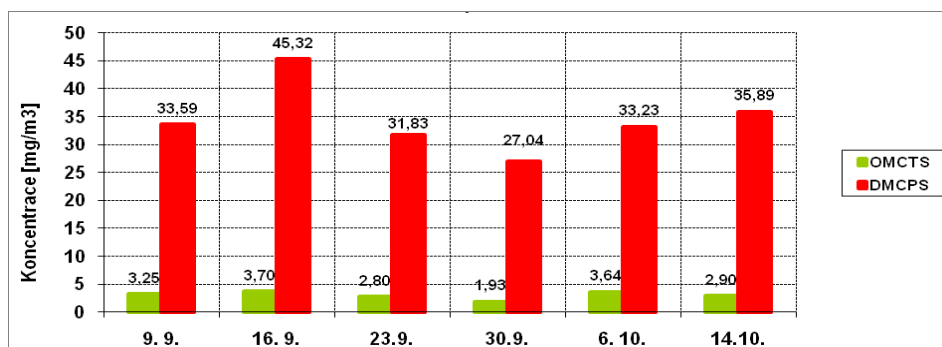
Účinnost odstranění OMCTS klesá přibližně po 350 m³ prošlého bioplynu, pro DMCPs se tato účinnost pohybuje okolo 80 - 90 %.

II. série měření

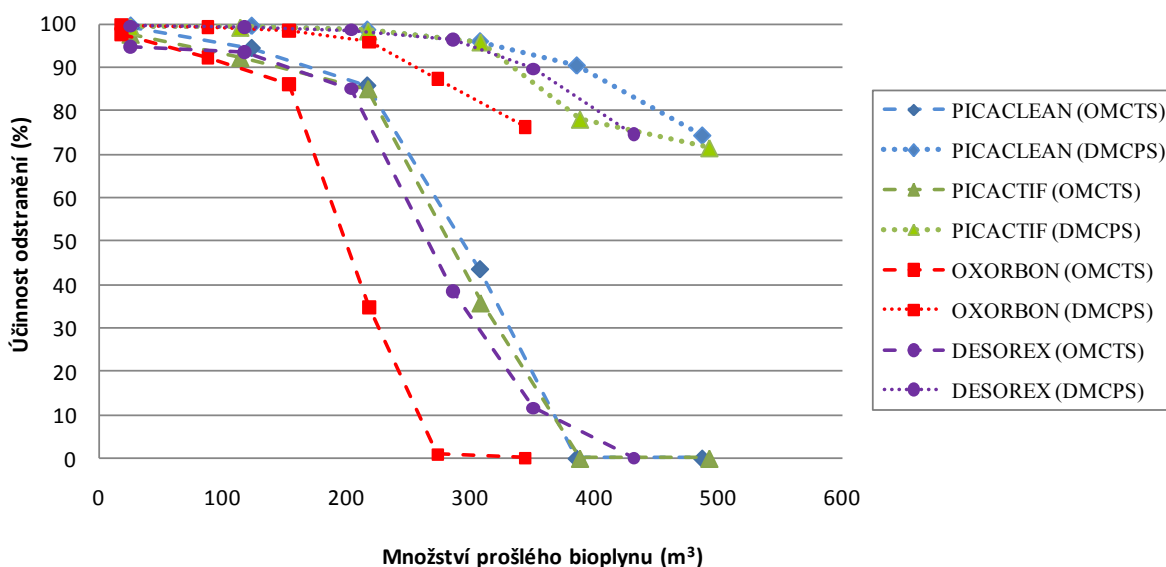
V průběhu druhé série měření bylo provedeno stejné testování dalších 4 druhů aktivních uhlí. Opět

byly sledovány koncentrace siloxanů na vstupu do testovacího zařízení, viz obr. 5.

Chování všech adsorbentů testovaných ve druhé sérii měření bylo podobné. Obr. 6 znázorňuje účinnost odstraňování obou sledovaných siloxanů na jednotlivých adsorbentech. Z grafu je jasně patrné, že účinnost odstranění OMCTS je po 300 m³ nulová, ovšem v případě DMCPs se pohybuje okolo 70 %.



Obr. 5 Koncentrace sledovaných siloxanů na vstupu do testovacího zařízení během druhé série měření.



Obr. 6 Účinnost odstranění sledovaných siloxanů.

5. Závěr

Ze všech testovaných adsorbentů se jako nejvíce vhodný pro odstraňování nežádoucích látek z bioplynu ukázal impregnovaný adsorbent Solcarb C3.

Impregnované vzorky aktivního uhlí jsou schopny zajistit oxidaci některých adsorbovaných látek i bez přítomnosti kyslíku v čištěném plynu, čímž zajišťují nejen velmi vysokou účinnost odsíření plynu, ale i velmi vysokou adsorpční kapacitu aktivního uhlí vůči siloxanům. Z ekonomického hlediska však impregnované aktivní uhlí Solcarb C3 patří k nejdražším typům aktivního uhlí, takže provozovateli ÚČOV se zatím vyplácí používat podstatně levnější typy, které ale častěji vyměňuje. Proto je potřeba v testování pokračovat a snažit se nalézt takový adsorpční materiál, který bude vyhovovat jak svou adsorpční schopností pro všechny nežádoucí látky, tak také svou cenou.

Poděkování

Dané výzkumné aktivity byly finančně podporovány firmou Pražské vodovody a kanalizace a částečně financovány také z výzkumného záměru MSM 6046137304 „Moderní způsoby úpravy, zpracování a využití paliv“ řešeného na VŠCHT Praha. Autoři příspěvku děkují oběma subjektům za poskytnutou finanční podporu.

Literatura

1. Straka F.a kol.: Bioplyn – druhé rozšířené vydání, Gas s. r.o., Praha, 2006.
2. Procházková a., Ciahotný K.: Odstraňování sulfanu a siloxanů z bioplynu využívaného v kogeneračních jednotkách; Bioplyn 2008, České Budějovice, 2008.
3. Procházková A., Ciahotný K.: Čištění bioplynu pro energetické využití, konference Energetika a biomasa, Praha, 2008.
4. Ciahotný K., Procházková A., Vrbová V., Bradáčová K., Černošský D., Randáková S., Sajdl P.: Vyhodnocení zkušebního provozu zařízení na odstraňování siloxanů z bioplynu; výzkumná zpráva pro Pražské vodovody a kanalizace, a.s., 2009.
5. Ciahotný K., Procházková A., Vrbová V., Veselá V.: Testování adsorbentů pro Úpravnu bioplynu na ÚČOV Praha; výzkumná zpráva pro Pražské vodovody a kanalizace, a.s., 2009

Summary

*Alice Procházková, Karel Cíhelný, Veronika Vrbová
Institute of Chemical Technology, Prague*

***Testing of adsorbents for siloxanes removal
from bio-gas***

Biogas from WWTP or waste site is used first of all for heat and electric production. Therefore it is necessary to remove the problematic compounds, especially organosilicon compounds. For dependability of cogeneration units, installing technologies for removing siloxanes from biogas is necessary. At WWTP in Prague – Bubeneč in 2009, a special pilot unit was built for testing various industrial produced adsorbents to remove siloxane from biogas. This unit works with real biogas with the aim to find optimum process conditions.