

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ВИРОБНИЦТВА ТА ПІДГОТОВКА БІОГАЗУ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ТЕПЛОТЕХНІЧНОМУ ОБЛАДНАННІ

Вступ

Виробництво та використання біогазу не тільки в якості палива, але у вигляді основних чистих компонентів (метану й діоксиду вуглецю) значно підвищує економічну цінність цього нетрадиційного джерела енергії й сировини, поліпшує екологічну ситуацію та дозволяє отримати цінні органічні добрива.

Метан може використатися як паливо, а діоксид вуглецю як інертний газ для зварювальних робіт, для заправлення вогнегасників, у харчовій промисловості, у якості “добрива” у тепличних господарствах і т. д.

Діоксид вуглецю (CO_2) та сірководень (H_2S) являють собою найпоширеніші шкідливі домішки в біогазі. Кількість H_2S варіює від відсотків до десятих часток відсотка залежно від джерела: метантенк очисної установи каналізаційних стоків, смітник побутових відходів, біореактор для анаеробної переробки тваринницьких відходів та ін. Діючі в Україні технічні умови [1] на біогаз метантенків вимагають зниження вмісту H_2S до $0,2 \text{ г/м}^3$.

В найближчі роки очікується прискорений розвиток біоенергетики в Україні. Тому проблема ефективного виробництва, спалювання й використання енергії біогазу стає особливо актуальною.

Інтенсифікація процесу виробництва біогазу

При виробництві біогазу постає проблема одночасної інтенсифікації теплообміну в біореакторі, перемішування субстрату та позбавлення отриманого біогазу від домішок. Для вирішення завдання комплексного виробництва та інтенсифікації виходу біогазу було запропоновано локальне омивання теплообмінної поверхні нагрівника субстрату струменями газу. При такому способі омивання досягається одночасне перемішування та збільшення теплообміну без погіршення якості технологічного процесу [2]. Для дослідження процесів теплообміну при локальному газорідинному омиванні поверхні було використано дослідну установку та відповідну методику [3].

В результаті проведення експериментів було виявлено залежності впливу визначальних характеристик на інтенсифікацію тепловіддачі від нагрівальної поверхні до середовища.

Використовуючи отримані залежності і середні значення параметрів питомого теплового потоку (q), швидкості газорідинної фази (w_r), температури рідини (t_p), побудована залежність впливу відстані від краю ділянки газорідинного омивання на відношення $\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\text{вк}}}$ (рис. 1), де $\Delta t_{\max}$ – різниця температур стінки нагрівального елемента і рідини вдалині від нього в точці максимального омивання, $\Delta t_{\text{вк}}$ – те саме за умов вільної конвекції.

$$\left(\frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\text{вк}}} \right)_{\text{розрах}}.$$

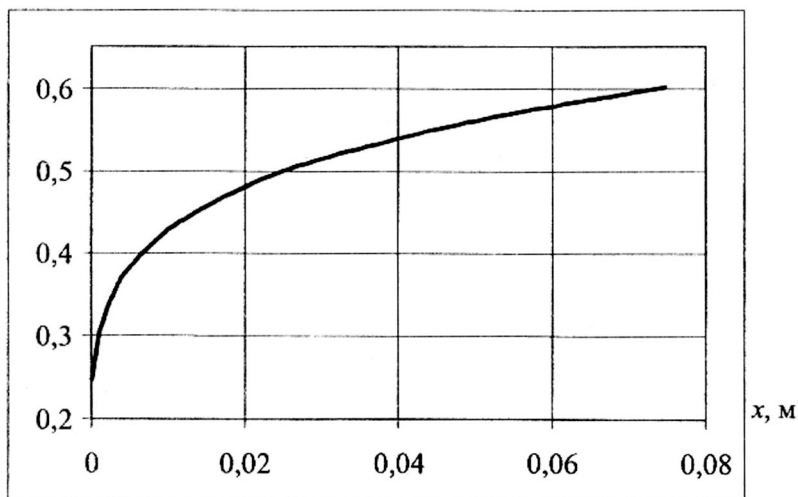


Рис. 1. Розрахункові значення відношення температурних напорів при значеннях параметрів: $q = 7,6 \text{ кВт/м}^2$; $w_r = 0,052 \text{ м/с}$; $t_p = 30^\circ \text{C}$

Згідно з рисунком 1, найбільш ефективно газові струмені впливають на тепловіддачу в центрі однофазної області на відстані до 50 мм від струменя. На більших відстанях ($x > 50 \text{ мм}$) крива згладжується. Таким чином, отвори барботажного пристрою доцільно встановлювати на відстані не більше 100 мм один від одного, що

забезпечить високу інтенсивність тепловіддачі від стінки до локального нерівномірного газорідного середовища.

При виробництві біогазу разом з метаном утворюються домішки вуглекислого газу та сірководню, яких необхідно позбавлятися для ефективного використання цього виду палива.

Обґрунтування способів підготовки біогазу до використання

В залежності від необхідного ступеня очищення умовно розрізняють грубе, середнє і тонке очищення.

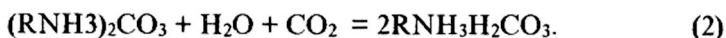
Існує декілька основних способів підготовки біогазу, до яких відносять:

- Водневе розчинення вуглекислоти.
- Етаноламінова абсорбція.
- Взаємодія з гарячим розчином поташу.
- Лужне очищення газу від CO_2 .
- Видалення CO_2 методом низькотемпературної абсорбції метанолом.
- Окисно-адсорбційний метод очищення газів від сірководню.
- Абсорбція хінон-гідрохіноновим водяним розчином.
- Метод “виморожування” діоксиду вуглецю.

Водневе очищення засноване на різній розчинності у воді діоксиду вуглецю. При невисоких парціальних тисках розчинність CO_2 у воді невелика, але зі збільшенням тиску вона зростає. При наступному зниженні тиску розчинений двоокис вуглецю виділяється з розчину. Водяне очищення газу від двоокису вуглецю під тиском дуже ефективне при високому вмісті CO_2 у газі. Цей спосіб відрізняється простотою і дає змогу багаторазово використовувати оборотну воду. Одночасно з розчиненням діоксиду вуглецю у воді розчиняються й інші компоненти конвертованого газу: водень, азот, оксид вуглецю, сірчисті з'єднання. Розчинність вуглекислого газу становить 87,7 мл в 100 мл води при атмосферному тиску і температурі води $+20^\circ\text{C}$. Витрата води на очищення конвертованого газу від діоксиду вуглецю залежить від ступеня очищення від CO_2 , температури, загального і парціального тиску CO_2 у газовій суміші до очищення.

Етаноламінова абсорбція ґрунтується на лужних властивостях аміноспиртів, які при взаємодії з кислотами утворюють солі. Звичайно, використовують водяні розчини етаноламіну $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, діетаноламіну $(\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2)_2\text{NH}$ і триетаноламіну $(\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2)_3\text{N}$. Найсильнішою основою серед етаноламінів є моноетано-

ламін, що знайшов широке застосування в промисловості для очищення газів. При абсорбції CO_2 розчинами етаноламінів утворюються карбонати і бікарбонати. Попутно може абсорбуватися сірководень і утворюватися сульфіді і бісульфіді. Ці з'єднання при температурі вище $+100^\circ\text{C}$ дисоціюють з виділенням з розчинів CO_2 і H_2S . Взаємодія етаноламіну RNH_2 (де R – група $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2$) із діоксидом вуглецю може бути представлено наступними реакціями:



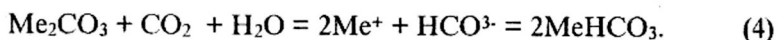
Незважаючи на те, що поглинальна здатність розчину етаноламіну стосовно H_2S у присутності CO_2 знижується, коефіцієнт абсорбції H_2S значно вище ніж CO_2 і можлива виборча абсорбція сірководню з конвертованого газу, що містить діоксид вуглецю. Поглинальна здатність абсорбенту зростає зі зниженням температури і підвищенням тиску. При підвищенні температури і зниженні тиску рівновага хімічних реакцій, що протікають при абсорбції, зрушується вліво. На цьому заснована регенерація розчину, що насичений кислими газами при абсорбції. Насичений розчин нагрівають, при цьому відбувається розкладання хімічних сполук і десорбція кислих газів з розчину етаноламіну, яке супроводжується також випаром з розчину води.

Очищення біогазу від діоксиду вуглецю шляхом взаємодії газу з гарячим розчином поташу. Водяні розчини карбонатів натрію і калію поглинають діоксид вуглецю з утворенням бікарбонатів. У водяному розчині карбонат дисоціює на іони:



де Me – натрій чи калій.

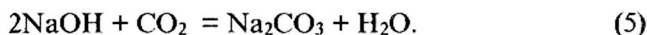
Сумарний процес поглинання виражається у вигляді:



Звичайно, абсорбцію газів ведуть при низькій температурі, що зв'язано зі зменшенням розчинності газів у рідинах при підвищенні температури. У даному випадку при поглинанні CO_2 розчинам карбонатів бікарбонати, що утворюються, менше розчинні у воді, ніж карбонати. Тому підвищення температури сприятиме збільшенню розчинності у воді солей – карбонатів і бікарбонатів. Розчинність солей калію вище розчинності солей натрію, тому для очищення

застосовують водяний розчин карбонату калію – поташу при підвищеній температурі. З підвищенням температури зростає концентрація солі в розчині, що дає змогу компенсувати негативний вплив температури на розчинність газу. З іншого боку, підвищення температури сприяє збільшенню швидкості гідратації. Тому зростає швидкість усього процесу абсорбції CO_2 . Розчинність CO_2 у гарячому розчині поташу в значній мірі залежить від парціального тиску діоксиду вуглецю над розчином. Тому абсорбцію CO_2 гарячими розчинами поташу здійснюють при підвищеному тиску. Найменший парціальний тиск діоксиду вуглецю, при якому поташне очищення економічно доцільне, дорівнює 0,14 МПа. Таким чином, зазначені фізико-хімічні особливості процесу очищення дають можливість проводити абсорбцію і регенерацію майже при однаковій температурі. Причому абсорбція йде при підвищеному тиску, а десорбція (регенерація) розчину – при зниженні тиску до атмосферного. Поглинальна здатність гарячих розчинів поташу у виробничих умовах коливається в межах 20–35 м³ CO_2 на 1 м³ розчину. Підвищення температури до +100 °С в процесі абсорбції недостатньо для прискорення реакції і досягнення тонкого очищення газу. Тому для підвищення швидкості процесу абсорбції при більш низькій температурі застосовують різні добавки, що активують.

Лужне очищення біогазу від CO_2 водяним розчином їдкого натру NaOH засноване на необоротній реакції:



Парціальний тиск CO_2 над розчином їдкого натру NaOH у процесі поглинання дорівнює нулю доти, поки весь луг не перейде в карбонат. Поглинання CO_2 розчином карбонату натрію протікає з утворенням бікарбонату:



Диференціальна теплота розчинення CO_2 у розчинах їдких лугів незалежно від роду катіона складає 117 кДж/моль. Швидкість абсорбції CO_2 лугом зростає з підвищенням температури. Збільшення концентрації карбонату в розчині сприяє зниженню швидкості абсорбції. Регенерація відпрацьованого розчину лугу здійснюється вапном:



Процес проходить у рідкій фазі при 90–95 °С і при перемішуванні. Установка регенерації луку вапном є громіздка і процес недостатньо задовольняє сучасним санітарно-гігієнічним вимогам. Тому регенерацію відпрацьованого луку передбачають тільки при значній витраті луку і необхідності привозу його. На очищення 1000 м³ газу витрачається 0,15–1,6 кг 92%-ної каустичної соди (у залежності від концентрації CO₂ у вихідному газі).

Абсорбція домішок біогазу за допомогою метанолу. В інтервалі температур від –30 до –60 °С і при тиску 1–3 МПа метанол є ефективним абсорбентом не тільки діоксиду вуглецю, але і сірководню, органічних сполук сірки і деяких інших домішок, що є присутніми у газовій суміші. Розчинність CO₂ у метанолі значно вища ніж у воді, і зростає зі зниженням температури і збільшенням тиску. Так, при –60 °С розчинність діоксиду вуглецю в метанолі в 75 разів перевищує її розчинність у воді при +25 °С. Тому при промиванні газу метанолом в умовах низьких температур витрата абсорбенту на очищення одиниця об'єму газу значно менша ніж при водяному очищенні від CO₂. Завдяки цьому відповідно зменшуються енергетичні витрати в процесі абсорбції. Витрати водню при низькотемпературній абсорбції також знижуються в порівнянні з їхніми втратами при водяному промиванні газу під тиском. Це зв'язано не тільки зі скороченням питомої витрати абсорбенту, але із зменшенням розчинності водню в метанолі при зниженні температури. Незважаючи на необхідність застосування холодильної машини, енергетичні витрати в описаному процесі не перевищують витрати енергії при промиванні газу водою.

Технологія очищення газів від сірководню заснована на використанні **окисно-адсорбційного** методу із застосуванням активованого вугілля, виробленого вітчизняною промисловістю. Метод дає змогу проводити очищення газів з низьким вихідним вмістом сірководню (від 3–6 г/м³ і менше) до залишкового вмісту сірководню в очищеному газі рівного 0,2–1,0 мг/м³, у тому числі і для газів з високим вмістом діоксиду вуглецю. Ступінь очищення складає 99–100 %.

Сучасні розробки українських вчених дають змогу економічно розділяти компоненти біогазу на складові. Схема установки по очищенню біогазу від домішок сірководню із застосуванням рідкого поглинача – хінон-гідрохінонового водяного розчину розроблена авторським колективом харківських вчених. Установка скрубєрного типу працює в замкнутому режимі з регенерацією поглинача й виділенням елементарної сірки.

Поглинання сірководню супроводжується відновленням хінону в гідрохінон:



і окислюванням сірководню:



Регенерація проводиться після насичення абсорбційного розчину сірководнем шляхом пропускання повітря. Під час регенерації протікають реакції окислювання гідрохінону й відновлення кисню [4].

Інша методика розроблена у Національному Науковому Центрі Харківського фізико-хімічного інституту – ефективна й економічно виправдана технологія поділу біогазу на компоненти з одночасним їх стисненням до високого тиску. В основу технології покладені процеси дистиляції сконденсованого біогазу й кріокомпресії, що розділяються при цьому компонент системи метан-діоксид вуглецю [5].

Висновки

Узагальнено та обґрунтовано основні способи очищення цінного альтернативного палива – біогазу від домішок та методика інтенсифікації теплообмінних процесів в біореакторі шляхом локального газорідинного омивання поверхні теплообміну. Наведені способи дають змогу збільшити вихід біогазу та використовувати сучасні досягнення хімії, очищення для вирішення актуального завдання яке постає – використання біогазу в енергетичному обладнанні. В залежності від можливостей господарства, наявності і виду енергетичного обладнання, необхідного ступеня очищення необхідно вибрати спосіб, що найбільш повно задовольнить поставленим умовам.

Використана література

1. ТУ “Біогаз метантенків” ТУУ-204. 14069366-13-97.
2. Берглас А. Интенсификация теплообмена. В кн. Теплообмен. Достижения. Проблемы. Перспективы. Избранные труды 6-й Международной конференции по теплообмену, 1981. – С. 145–192.
3. Ткаченко С. Й., Степанов Д. В., Джеджула В. В. Закономірності розподілу температурних напорів за умов локального газорідного омивання поверхні // Вісник ВПІ, 2003, № 4. – С. 42–45.
4. Разработка технологии очистки биогаза от сероводорода с помощью жидкого поглотителя в скрубберной схеме. Боровой И. А., Колобродов В. Г., Кулько В. Б., Винокуров Э. И. Вибрані праці Першої міжнародної конференції “Енергія з біомаси” Київ, 2002.
5. Комплекс по переработке биогаза Карнацевич Л. В., Хажмуров М. А., Колобродов В. Г., Волчок О. И., Григорова Т. К., Винокуров Э. И., Бондарь А. Ф. Вибрані праці Першої міжнародної конференції “Енергія з біомаси” Київ, 2002.