

УДК 66:658.567

ВЫДЕЛЕНИЕ ЧИСТОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ ИЗ БИОГАЗА

*Н.Е. ГОРСКИЙ, канд. техн. наук, доц. Р.А. АНДРЕЕВА, Л.П. МОИСЕЕНКО
(Полоцкий государственный университет)*

Рассмотрены различные методы выделения чистой углекислоты из биогаза, их достоинства и недостатки. Отмечено, что выбор метода выделения углекислоты из биогаза в составе комплекса КПОО (комплексная переработка органосодержащих отходов) должен также учитывать особенности, возможности и потребности КПОО. Рассмотрены конкретные примеры выделения углекислоты из биогаза мембранным и хроматографическим методом. Для того чтобы процесс мембранного разделения газов мог конкурировать с другими процессами разделения, мембрана должна обладать следующими свойствами: высокой проницаемостью по преимущественно проходящему компоненту, высокой селективностью по отношению к этому компоненту, химической стойкостью и механической прочностью, позволяющими эксплуатировать мембрану в течение нескольких лет. Всем отмеченным требованиям отвечает мембрана из полидиметилсилоксана.

Введение. Комплексная переработка органосодержащих отходов очистных сооружений, сельского и лесного хозяйства, быта и других сфер жизнедеятельности человека позволяет получить из них топливный газ, который может быть использован в разных отраслях, например, в теплоснабжении и др. Технология и аппаратное оформление процесса разработаны в Полоцком государственном университете специалистами кафедры «Химическая техника» [1]. Комплекс КПОО имеет ряд преимуществ перед другими известными методами утилизации органосодержащих отходов (биогазовые установки, термодеструкция и пр.) [2]. По нашим оценкам, региональная реализация КПОО для всех органосодержащих отходов республики позволит: на $\frac{1}{3} \dots \frac{1}{4}$ удовлетворить теплоэнергетические потребности республики и одновременно решить важные экологические вопросы эффективной утилизации органосодержащих отходов; обеспечить окупаемость установки КПОО номинальной производительности за счёт реализации топливного газа, продукции теплиц и горячей воды (3 – 4 года). Однако внедрение КПОО сдерживается необходимостью предварительного проведения её опытно-промышленных испытаний (стоимость около 1 млн. долл.).

Комплексная переработка органосодержащих отходов включает ряд последовательных стадий: подготовку и обезвоживание отходов; метаногенную обработку отходов; дополнительное обезвоживание сброженных отходов перед термодеструкцией; двухстадийную термодеструкцию отходов и др. Одна из основных стадий – предварительная анаэробная (метаногенную) обработка органосодержащих отходов с образованием биогаза. Как известно, основными составляющими биогаза являются: CH_4 , H_2 , CO_2 и азот. Содержание углекислоты в биогазе может составлять около 50 % (масс.), что существенно снижает его калорийность. Все перечисленные компоненты биогаза различаются по своим физико-химическим свойствам. Особенно велико их отличие от свойств углекислоты. Предлагаемая технология предусматривает использование в её составе интенсивного выращивания растений в закрытом грунте с использованием тепла отходящих тепловых потоков. При этом предполагается применение управляемого культивирования растений в теплицах с использованием углекислоты в качестве углеродного субстрата. Поэтому задача выделения чистой углекислоты из биогаза для КПОО особенно актуальна.

Постановка задачи и обсуждение результатов. Рассматриваются различные методы выделения углекислоты из биогаза, анализируются их преимущества и недостатки, а также возможность их применения в качестве одной из стадий КПОО (таблица). В случае выбора мембранного метода разделения биогаза, образующийся при анаэробном сбраживании и хранящийся под давлением в газгольдере, можно непосредственно направлять в напорный канал мембранного модуля, не используя специальные компрессоры или вакуумсоздающую аппаратуру. В случае проведения процесса разделения в несколько ступеней либо использования интегрированной системы, сочетающей непористую мембрану с движущимся жидким носителем-абсорбентом, можно получать углекислоту пищевой чистоты (> 99,99 %). Такую углекислоту можно использовать для подкормки при интенсивном выращивании растений в системах закрытого грунта. Вместе с тем предобработка газа, без которой мембрана быстро загрязняется и выходит из строя, – дорогостоящий процесс, что является недостатком этого метода.

Используя компрессионный метод можно полностью отделить CO_2 от CH_4 , а полученную углекислоту также использовать для подкормки растений теплиц. Однако специальное оборудование должно обеспечить критическое давление CO_2 в 57 атм.

Адсорбционные методы характеризуются довольно высокими показателями разделения. В качестве адсорбентов в основном используются цеолиты. Авторы не исключают вариант использования в качестве адсорбента неорганического остатка, образующегося на стадии термодеструкции КПОО.

При использовании абсорбционного метода положительным моментом является возможность применения избыточной воды КПОО как абсорбента. Технология абсорбционного разделения проста и может использоваться с высокой производительностью по газу. Однако использование её может быть нецелесообразно ввиду недостаточной чистоты конечных продуктов, больших экономических затрат на перемещение рабочей жидкости и её регенерацию.

Перспективным представляется специальное исследование с целью использования хроматографического метода выделения CO_2 . Работы по разделению биогаза на хроматографической колонке практически неизвестны, и этот метод требует дополнительной тщательной проработки. В составе КПОО хроматографический метод может сочетаться с использованием горячей воды комплекса для обогрева сорбента с целью десорбции углекислоты.

Украинскими учёными активно ведутся исследования в области криогенных методов разделения биогаза. В частности, криодистилляционный метод, основанный на сжижении биогаза и дальнейшем ступенчатом отогреве, позволяет получить углекислоту требуемой чистоты.

Рассмотрим конкретные примеры разделения биогаза.

Разделение биогаза мембранным методом. Принципиальная схема мембранного разделения биогаза представлена на рисунке 1. Газовая смесь (биогаз), подлежащая разделению, подаётся в напорный канал мембранного аппарата. Проходя по этому каналу вдоль мембраны, смесь обедняется компонентами, преимущественно проходящими через мембрану, и обеднённый поток (ретант) выводится из аппарата. Газовый поток, прошедший через мембрану (пермеат), обогащается проходящими компонентами и выходит из аппарата по дренажному каналу. Необходимый перепад давления через мембрану обеспечивается подачей исходной газовой смеси с помощью компрессора или откачиванием пермеата с помощью вакуум-насоса.

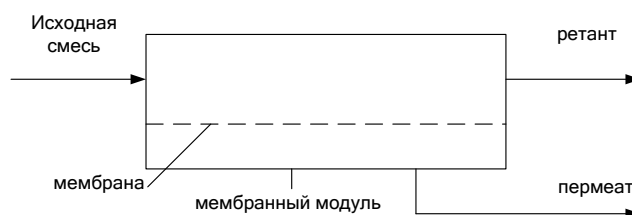


Рис. 1. Принципиальная схема разделения биогаза

Задач мембранного разделения биогаза – получение чистого CO_2 (99,9 % чистоты) и топливного газа (метана), содержащего остатки CO_2 .

Удельная производительность G мембраны по каждому компоненту смеси может быть представлена следующими уравнениями:

$$G_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} (p' x'_{\text{CO}_2} - p'' x''_{\text{CO}_2}), \text{ моль}/(\text{м}^2\text{с}); \quad (1)$$

$$G_{\text{CH}_4} = K_{\text{CH}_4} (p' \cdot x'_{\text{CH}_4} - p'' \cdot x''_{\text{CH}_4}), \text{ моль}/(\text{м}^2\text{с}), \quad (2)$$

где K_{CH_4} , K_{CO_2} – константы проницаемости данной мембраны соответственно по метану и углекислоте, моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$; p' , p'' – давление соответственно в напорном и дренажном канале, Па; x' , x'' – мольные доли газов в напорном и дренажном канале соответственно.

Селективность разделения определяется фактором разделения α :

$$\alpha = \frac{K_{\text{CO}_2}}{K_{\text{CH}_4}}. \quad (3)$$

Примем давление в напорном канале $p' = 10^5$ Па, в дренажном – $p'' = 10^4$ Па. Тогда отношение $\frac{p''}{p'}$ заменим на $\bar{P} = 0,1$, а рабочую температуру примем 25°C . Для того чтобы процесс мембранного разделения газов мог конкурировать с другими процессами разделения, мембрана должна обладать следующими свойствами: высокой проницаемостью по преимущественно проходящему компоненту, высокой селективностью по отношению к этому компоненту, химической стойкостью и механической прочностью, позволяющими эксплуатировать мембрану в течение нескольких лет. Всем вышеотмеченным требованиям отвечает мембрана из полидиметилсилоксана.

Выбор типа аппарата. Расчёт расхода потоков, их концентраций и рабочей поверхности мембраны. Для напорного канала справедлива следующая система уравнений:

- по CO_2 :

$$\frac{d(xL)}{dF} = K_{\text{CO}_2} (x_p - \bar{p} \cdot x_n), \quad (4)$$

где L – расход газа, моль/с; F – площадь поверхности мембраны, м^2 , проницаемости данной мембраны соответственно по метану и углекислоте, моль/(\(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}\)); x_n, x_p – мольная доля газа соответственно в пермеате и ретанте;

- по CH_4 :

$$\frac{d[(1-x)L]}{dF} = K_{\text{CH}_4} [(1-x_p) - \bar{p} \cdot (1-x_n)]. \quad (5)$$

Принимаем, что модуль работает в режиме идеального смешения. Тогда, интегрируя левую часть, получаем:

$$\frac{1}{F} = \int_{x_0 \cdot L_0}^{x_n \cdot L_n} d(x \cdot L) = x_0 \cdot L_0 - x_n \cdot L_n, \quad (6)$$

где L_0, L_n – мольный расход исходной смеси и пермеата соответственно, моль/с; x_0 – мольная доля газа в биогазе из (6):

$$\frac{1}{F} = \int_{(x-x_0) \cdot L_0}^{(1-x_n) \cdot L_n} d[(1-x) \cdot L] = (1-x_0) \cdot L_0 - (1-x_n) \cdot L_n. \quad (7)$$

Разделив (4) на (5), получим:

$$\frac{x_0 \cdot L_0 - x_n \cdot L_n}{(1-x_0) \cdot L_0 - (1-x_n) \cdot L_n} = \frac{K_{\text{CO}_2}}{K_{\text{CH}_4}} \cdot \frac{x_p - \bar{p} \cdot x_n}{1-x_p - \bar{p} \cdot (1-x_n)}. \quad (8)$$

Преобразуем уравнение (8), разделив левую часть на $x_0 \cdot L_0$ и заменив $\frac{K_{\text{CO}_2}}{K_{\text{CH}_4}}$ на α , имеем:

$$\frac{1 - \frac{x_n \cdot L_n}{L_0 \cdot x_0}}{\frac{1-x_0}{x_0} - \frac{L_n \cdot x_n}{L_0 \cdot x_0} \cdot \frac{1-x_n}{x_n}} = \alpha \cdot \frac{x_p - \bar{p} \cdot x_n}{1-x_p - \bar{p} \cdot (1-x_n)}. \quad (9)$$

Выразим $\frac{L_n \cdot \rho_n}{L_0 \cdot \rho_0}$ через x .

Плотность смеси:

$$\rho = \rho_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{CO}_2} + \rho_{\text{CH}_4} \cdot (1-x_{\text{CO}_2}) = \rho_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}_2} (\rho_{\text{CO}_2} - \rho_{\text{CH}_4}) = \rho_{\text{CH}_4} + \Delta\rho \cdot x_{\text{CO}_2}; \quad (10)$$

$$\Delta\rho = \frac{M_{\text{CO}_2}}{V_m} - \frac{M_{\text{CH}_4}}{V_m} = \frac{44}{22,4} - \frac{16}{22,4} = 1,964 - 0,7143 = 1,2497 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

Запишем уравнение материального баланса мембранного разделения биогаза:

$$L_0 \rho_0 = L_n \rho_n + L_p \cdot \rho_p, \quad (11)$$

где ρ_0, ρ_n, ρ_p – плотности соответственно биогаза, пермеата и ретанта, кг/м^3 .

Отсюда

$$L_p \rho_p = L_0 \rho_0 - L_n \cdot \rho_n.$$

Баланс по CO_2 :

Далее, с учётом $L_p \rho_p$, выраженного из уравнения (11), получаем:

$$L_0 \cdot \rho_0 \cdot x_0 = L_n \cdot \rho_n \cdot x_n + L_p \cdot \rho_p \cdot x_p;$$

$$L_0 \cdot \rho_0 \cdot x_0 = L_n \cdot \rho_n \cdot x_n + (L_0 \cdot \rho_0 - L_n \cdot \rho_n) \cdot x_p = L_n \cdot \rho_n \cdot x_n + L_0 \cdot \rho_0 \cdot x_p - L_n \cdot \rho_n \cdot x_p.$$

Сгруппировав слагаемые из левой и правой части, получаем:

$$L_0 \cdot \rho_0 \cdot (x_0 - x_p) = L_n \cdot \rho_n \cdot (x_n - x_p) .$$

После преобразований выражения (9) получаем:

$$\frac{x_0 \cdot (x_n \cdot \Delta\rho + \rho_{CH_4}) \cdot (x_n - x_p) - x \cdot \rho_0 \cdot (x_0 - x_p)}{(1 - x_0) \cdot (x_n - x_p) \cdot (x_n \cdot \Delta\rho + \rho_{CH_4}) - (1 - x_n) \cdot \rho_0} = \alpha \cdot \frac{x_p - \bar{p} \cdot x_n}{1 - x_p - \bar{p} \cdot (1 - x_n)} .$$

Таким образом, для каждой ступени разделения решение может быть найдено, если левая часть уравнения будет равна его правой части.

Производим расчёт первой ступени.

Ранее приняли, что $\frac{P''}{P'} = \bar{P} = 0,1$, т.е. давление в напорном канале в 10 раз больше, чем в дренажном. Также принимаем $x_p = 0,1$, а $x_0 = 0,3$ – содержание CO_2 в биогазе.

По полученным данным строим графики (рис. 2 и 3) Л.Ч.1 (левой части) = $f(x_n)$ и П.Ч.1 (правой части) = $f(x_n)$. Точка пересечения этих зависимостей и определяет x_n для первой ступени разделения.

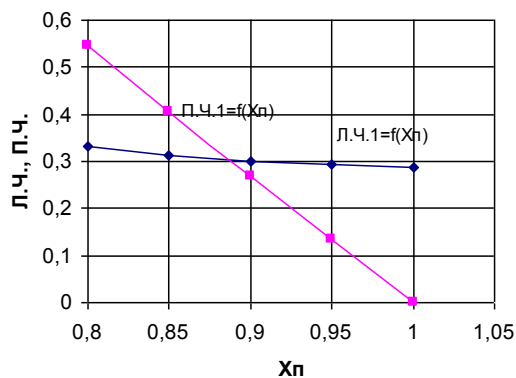


Рис. 2. Первая ступень разделения

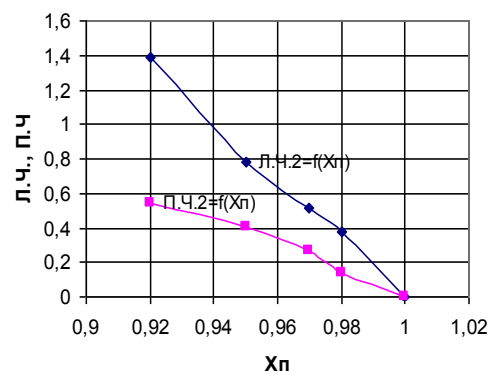


Рис. 3. Вторая ступень разделения

По графику (см. рис. 2) находим значение $x_n = 0,888$.

Исходными данными для второй ступени расчёта будут:

$$x_0 = x_{n1} = 0,888, \quad x_p = 0,1 .$$

Строим аналогично линию Л.Ч.2 = $f(x_n)$ и получаем точку пересечения $x_n = 0,999$ (см. рис. 3).

Расчёт поверхности мембраны. Ранее был рассчитан годовой расход биогаза – 349,54 т/год. Выразим расход в моль/с:

$$L_0 = \frac{G_0}{M_0} ,$$

где G_0 – массовый расход биогаза, т/год; M_0 – молярная масса биогаза, г/моль, рассчитывается по уравнению аддитивности:

$$M_0 = x_{CO_2} \cdot M_{CO_2} + x_{CH_4} \cdot M_{CH_4} ;$$

$$M_0 = 0,3 \cdot 44 + 0,7 \cdot 16 = 24,4 \text{ (г/моль)} ;$$

$$L_0 = \frac{G_0}{M_0} = \frac{349,54 \cdot 10^6}{24,4} : (365 \cdot 24 \cdot 3600) = 0,454 \text{ (моль/с)} .$$

Далее определяем расход пермеата после первой ступени разделения:

$$L_n = \frac{L_n \cdot (x_n - x_p)}{x_n - x_p} = \frac{0,454 \cdot (0,3 - 0,1)}{0,888 - 0,1} = 0,115 \text{ (моль/с)} .$$

Необходимая поверхность определяется по формуле:

$$F = \frac{L_n \cdot x_n}{K_{CO_2} (p' x_p - p'' x_n)} = \frac{0,115 \cdot 0,888}{894 \cdot 10^{-8} \cdot (10^5 \cdot 0,1 - 10^4 \cdot 0,888)} = 9,75 \text{ (м}^2\text{)},$$

где $K_{CO_2} = 894 \cdot 10^{-8}$ моль/(м²·с·Па) – коэффициент проницаемости [24].

Для расчёта поверхности мембраны, необходимой для второй ступени разделения, имеем следующие данные: $L_n = L_{n1} = 0,115$ (моль/с); $x_0 = x_n = 0,888$.

Далее определяем расход пермеата после второй стадии разделения:

$$L_n = \frac{L_n \cdot (x_n - x_p)}{x_n - x_p} = \frac{0,115 \cdot (0,888 - 0,1)}{0,999 - 0,1} = 0,101 \text{ (моль/с)}.$$

Необходимая поверхность мембраны определяется по формуле:

$$F = \frac{L_n \cdot x_n}{K_{CO_2} (p' x_p - p'' x_n)} = \frac{0,101 \cdot 0,999}{894 \cdot 10^{-8} \cdot (10^5 \cdot 0,1 - 10^4 \cdot 0,999)} = 112,7 \text{ (м}^2\text{)}.$$

Таким образом, задача мембранного разделения биогаза с расходом 349,54 т/год решается с помощью мембраны из полидиметилсилоксана площадью 112,7 м² и двух ступеней разделения. При этом будет получено примерно 128 т/год чистой углекислоты, расход углекислоты в топливном газе сократится примерно в 4 раза и, соответственно, увеличится его калорийность.

Разделение биогаза хроматографическим методом. На рисунке 4 представлена хроматограмма разделения биогаза на двух хроматографических колонках.

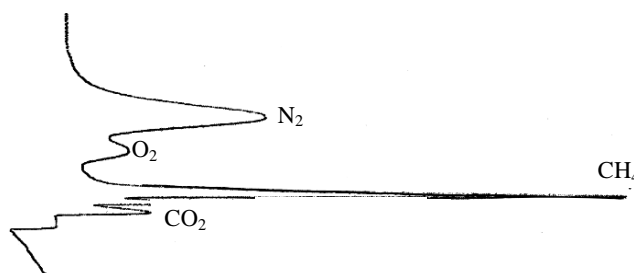


Рис. 4. Хроматограмма разделения биогаза

Первая (по ходу газа-носителя) колонка заполнена силикагелем, вторая – молекулярными ситами 5X. Когда проба биогаза пройдет и распределится по первой колонке, происходит переключение колонок и лёгкая часть биогаза (до CO₂) поступает во вторую колонку и хроматографический детектор (по теплопроводности). На молекулярных ситах разделяется лёгкая часть биогаза (H₂, CH₄, N₂) и фиксируется с помощью детектора (см. рис. 4). Температура термостата хроматографа 60...70 °С.

Таким образом, на примере этой хроматограммы показана возможность чёткого отделения углекислоты от лёгкой части биогаза (H₂, CH₄, N₂) в режиме хроматографии, если применить определённую систему сорбентов на выходе биогаза из метантенков и тепловой режим, не превышающий 70 °С. Этот принцип возможно реализовать как технологию, подобрав соответствующие сорбенты и используя вместо газа-носителя тепловые возможности КПОО (горячую воду с T = 75...80 °С). Такая технология созвучна методу «качающегося давления» PSA, с той разницей, что чередование повышения и понижения давлений в слое сорбента будет заменено на охлаждение и нагрев сорбента. Естественно, что моделирование такого способа выделения чистой углекислоты из биогаза потребует не только экспериментальной проверки метода, но и чёткого учёта динамики нагрева и охлаждения слоя сорбента и распределения в нём компонентов биогаза.

Заключение. Несмотря на отсутствие однозначных для КПОО аппаратурно-технологических решений, имеется ряд методов выделения чистой углекислоты из биогаза, представляющих интерес, а выбор наиболее эффективного для КПОО метода должен быть предметом специального исследования.

Особый интерес представляют методы, позволяющие использовать теплоэнергетические возможности КПОО либо не требующие значительных капитальных или энергетических затрат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ переработки органосодержащих отходов и установок для его осуществления: пат. Респ. Беларусь № 2253 / Г.Н. Абаев, Р.А. Андреева, С.А. Статкевич (действ. С 3.06.1996); опубл. // Открытия. Изобрет. – 1998. – № 3.
2. Андреева, Р.А. Варианты комплексной переработки органосодержащих отходов в энергоносители и другие полезные товарные продукты / Р.А. Андреева, Г.Н. Абаев // Вестн. Полоц. ун-та. Сер. В. Прикладные науки. – 2006. № 3. – С. 163 – 171.
3. Колобродов, В.Г. Исследование возможности разделения биогаза на основные компоненты с использованием криогенных методик / В.Г. Колобродов, Л.В. Карнацевич, М.А. Хажмурадов // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: сб. науч. тр. – Харьков – Алушта, 2005. – С. 778 – 785.
4. Wellinger, A. Biogas upgrading and utilization / A. Wellinger, A. Lindberg // IEA Bioenergy. – 2006. – № 4.
5. Основные направления использования биогазовых разделительных установок / В.Г. Колобродов [и др.]; Нац. Науч. центр «Харьк. физ.-техн. ин-т». – Харьков, 2003.
6. Колобродов, В.Г. Повышение качества биогаза при помощи адсорбционных процессов / В.Г. Колобродов, Л.В. Карнацевич, М.А. Хажмурадов // Экологические системы: электрон. журнал энергосервис. комп. – 2005. – № 1. – С. 4.
7. Круголь, М.С. Установка для получения метана и диоксида углерода методом короткоциклового безнагревной адсорбции / М.С. Круголь, А.Ю. Юркин; Нац. науч. центр «Харьк. физ.-техн. ин-т». – Харьков, 2005.
8. Богданов, К.Б. Способы использования диоксида углерода (CO₂) в агропромышленном комплексе / К.Б. Богданов, Е.И. Усков; Нац. науч. центр «Харьк. физ.-техн. ин-т». – Харьков, 2004. – С. 35 – 41.
9. Способ разделения биогаза: пат. Рос. Фед. RU2118560.
10. Баадер, В. Биогаз. Теория и практика / В. Баадер, Е. Доне, М. Бренндерфер. – М.: «Колос», 1982. – 65 с.
11. Николаева, М.В. Адсорбционная хроматография в анализе биогаза / М.В. Николаева, Л.П. Прохорова; НИИ химии ННГУ им. Н.В.Лобачевского. – Н. Новгород, 1999.
12. Устройство для мембранного разделения газовой смеси: пат. Рос. Фед. – № 2056148, 1990 г.
13. McDonald N., Sean Mezei S. Biogas to biomethane. A proven option for on-farm energy production // Электрон. журнал Questair technologies. – 2007. – № 3.
14. Mitariten M. Nitrogen rejection and CO₂ removal made easy // Электрон. журнал Guild Associates. – 2007. – № 9.
15. McDonald, N. Methane Enrichment of Biogas Using Rapid Cycle Pressure Swing Adsorption / N. McDonald, S. Mezei // Электрон. журнал Questair technologies. – 2007. – № 2.
16. Mezei, S. Methane Enrichment of Biogas Using Rapid Cycle Pressure Swing Adsorption / S. Mezei, A. Hall // QuestAir Technologies: электрон. журнал. – 2007. – № 1.
17. Разделение компонент биогаза методами физической адсорбции на украинских цеолитах / В.Г. Колобродов [и др.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – № 4. – С. 29 – 36.
18. Способы повышения качества биогаза / В.Г. Колобродов [и др.] // Экологические системы: электрон. журнал энергосервис. комп. – 2004. – № 6. – С. 11 – 12.
19. Бекиров, Т.М. Первичная переработка природных газов / Т.М. Бекиров. – М.: Химия, 1987.
20. МакНейр, Б. Введение в газовую хроматографию / Б. МакНейр. – М.: «Мир», 1970.
21. Pagandai Vaithianthan Pannir Selvam «Clean fuel from waste» Knol Beta. – 2007. – № 2.
22. Колобродов, В.Г. Оптимизация режимов работы короткоциклового безнагревной адсорбционной установки для разделения биогаза на основные компоненты / В.Г. Колобродов, М.А. Хажмурадов, Н.Е. Куценко // Нац. науч. центр «Харьк. физ.-техн. ин-т». – Харьков, 2003.
23. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – 5-е изд. – М.: Химия, 1971.
24. Дытнерский, Ю.И. Мембранное разделение газов / Ю.И. Дытнерский, В.П. Брыков, Г.Г. Каграманов. – М.: Химия, 1991.
25. Химическая энциклопедия: в 5-ти т. / И.Л. Кнунянц (гл.ред.) [и др.]. – М.: Сов. энцикл., 1988. – Т. 5 – С. 44.

Поступила 02.12.2008