

МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ БІОГАЗУ ВІД БАЛАСТОВИХ ДОМІШОК

© Мисак Й., Шумський Т., 2005

The prospects of different methods of biogas cleaning from ballast gases, which are its components, are shown in the article. The comparing analysis of different methods of cleaning and experience of the leading countries in this field are laid out.

Постановка проблеми. Одна з дуже ефективних можливостей використання органічних відходів (біомаси) в енергетичних цілях полягає в мікробіологічній анаеробній конверсії їх в біогаз (горючу суміш газів). Сьогодні область біотехнології, яка пов'язана з одержанням біогазу, інтенсивно розвивається. Це пояснюється можливістю широкого використання цієї технології для утилізації відходів органічного походження як в сільському господарстві, так і в харчовій промисловості, комунальному господарстві, при утилізації твердих побутових відходів, про що свідчить досвід багатьох європейських країн. Крім того, сам процес характеризується високою екологічною і енергетичною ефективністю.

Основними компонентами біогазу є корисний метан CH_4 (51,8–85 %) та вуглекислий газ CO_2 (14–48 %). Коли біогаз залишає метантенк, наповнений водяною парою, то залежно від температури бродіння в ньому міститься також від 1 до 6 % об'ємних вод H_2O . Крім того, при розкладанні, наприклад гною, утворюються H_2S (0,08–5,7 %) і N_2 (0,6–7,5 %). У біогазі також можлива наявність невеликої кількості H_2 (0–5 %), який є проміжним продуктом життєдіяльності бактерій. Інколи реєструвались сліди O_2 (0–1 %), CO (0–2,1 %) [1].

Утворений під час анаеробного розкладання (бродіння) біогаз може бути успішно використаний як високоякісне паливо. Принципово спалювати біогаз можна:

- в побутових газових плитах;
- в котлах з отриманням теплової енергії;
- в двигунах внутрішнього згорання (ДВЗ) з отриманням механічної (для приводу механічних транспортних засобів) чи в комплекті з генератором електричної енергії.

Третій шлях утилізації біогазу має багато переваг, однак може бути зреалізований, як правило, на промислових біоенергетичних установках (БЕУ).

Для ефективнішої утилізації (зберігання, використання) виникає потреба в очищенні біогазу від домішок.

Аналіз останніх досліджень. Згідно з [1, 2, 3, 4, 5] ефективно і недороге очищення біогазу від баластових домішок є важливою технічною проблемою на шляху використання отриманого енергоносія. Прогрес знань в галузі біотехнології відкриває нові можливості, які потребують сучасних технічних рішень при утилізації отриманого в процесі анаеробного розкладу біогазу. Протягом останнього часу активізувались дослідження в напрямку пошуку простих і надійних методів очищення біогазу. Використання старих перевірених методів часто не дає можливості отримувати необхідні характеристики енергоносія, тому постає необхідність у використанні нових технологій і методів. Дослідження у цій галузі активно ведуться в країнах Євросоюзу. В Україні значних результатів в цьому напрямку досягли Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій Національного наукового центру “Харківський фізико-технологічний інститут”, ВАТ “Сумське машинобудівне науково-виробниче об'єднання ім. М.В. Фрунзе” та деякі інші

підприємства. Однак досягнення окремих організацій часто стосуються окремих методів і технологій, тому постає необхідність оцінки потенціалу використання різних способів, узагальнення вітчизняного та іноземного досвіду.

Завдання досліджень. В роботі досліджуватимуться основні вимоги до утилізації біогазу як палива, планується відобразити і проаналізувати можливості щодо його очищення за умов зберігання як за низьких тисків, наближених до атмосферного, так і за високих. Крім того, на основі результатів як вітчизняних, так і зарубіжних досліджень та досвіду, необхідно провести аналіз з метою оцінки та вибору для застосування в конкретних умовах того чи іншого методу очищення біогазу. Особливу увагу потрібно зосередити на дослідженні методу водної абсорбції з метою вивчення потенціалу і виявлення ефективності очищення біогазу.

Виклад основного матеріалу. Для простого очищення біогазу на більшості малих установок використовуються конденсатовідвідник (сепаратор) і очисний фільтр для H_2S . Необхідність очищення біогазу від сірководню пов'язана з його високою корозійною активністю, особливо, в середовищі з водою і вуглекислим газом. Як наслідок, дорогі заходи для запобігання руйнуванню газових мереж виправдовують здебільшого інвестиції в очищення біогазу від H_2S . Тому спалювання біогазу в побутових газових плитах, опалювальних котлах рекомендується здійснювати з попереднім його очищенням від H_2S . Для спалювання в ДВЗ біогаз також повинен пройти обов'язкове очищення від H_2S , особливо це необхідно, коли його використовують на транспортних засобах. Крім того, використання біогазу в ДВЗ транспортних засобів вимагає його очищення від CO_2 і H_2O [1, 2].

Очищення біогазу від CO_2 можливе, і, на думку авторів, цілком виправдане для більшості промислових БЕУ з огляду на зниження об'єму газгольдера і значні переваги під час використання очищеного біогазу, особливо при спалюванні. Після очищення, крім того, можливе використання отриманого вуглекислого газу для різних потреб підприємства. Очищення біогазу за умови зберігання його в газгольдері під тиском має ряд особливостей. Якщо біогаз стискається для зберігання, то можливим є використання отриманої різниці тисків для процесу очищення. Через це розширюється вибір можливих способів очищення.

Біореактор і газова мережа повинні бути захищені від надлишкового тиску, оскільки зниження тиску газу нижче від атмосферного спричинить підсмоктування повітря і, як наслідок, поряд з погіршенням якості біогазу можливе утворення вибухонебезпечної суміші. Цього можна уникнути, використовуючи запобіжну арматуру (скидний клапан) або сифон, який одночасно виконуватиме функцію конденсатовідвідника. Для захисту передбачається: при зниженні тиску в системі паливник і вентилятор для подання повітря (за наявності) відключаються до відновлення тиску в газовій мережі.

Для очищення біогазу від H_2O в найнижчих точках газопроводів встановлюються, як відзначалось, конденсатовідвідники у морозозахищеному виконанні. Конденсатовідвідники необхідні для того, щоб при русі біогазу, який містить багато вологи, збирати конденсат, який випадатиме при охолодженні. Кількість конденсату залежить від початкової температури біогазу і найнижчої температури біогазу в газопроводі. Вона може бути з достатньою точністю визначена з діаграми (рис. 1): для прикладу при проходженні 1 м^3 газу з біореактора ($28\text{ }^\circ\text{C}$) по газопроводу, де він охолоджуватиметься до $0\text{ }^\circ\text{C}$, випадатиме 20 г конденсату [1].

Очищення біогазу від H_2S є більш складним завданням. Для БЕУ в сільському господарстві важливим є створення таких систем очищення, які були б безпечними, простими в експлуатації і економічно вигідними. Більшість хімічних способів очищення від сірки, що використовуються в промисловості, для цих цілей малопридатні. Широковідомий давній спосіб сухого очищення окисленням оксидом заліза на практиці все ж таки знаходить застосування. В металургії як побічний продукт отримується оксид заліза (III) із стабільною структурою і високою питомою поверхнею. У Західній Європі фірми, що торгують хімічною продукцією під маркою "очищення біогазу від сірки і інших газів", дуже часто пропонують власне такий хімічний продукт. Він є кольору охри з перерізом близько 12 мм завдовжки від 10 до 30 мм або темно-сірого кольору зернистої структури з розміром близько 50 мм. Вміст води в ньому коливається від 5 до 20 % [1].

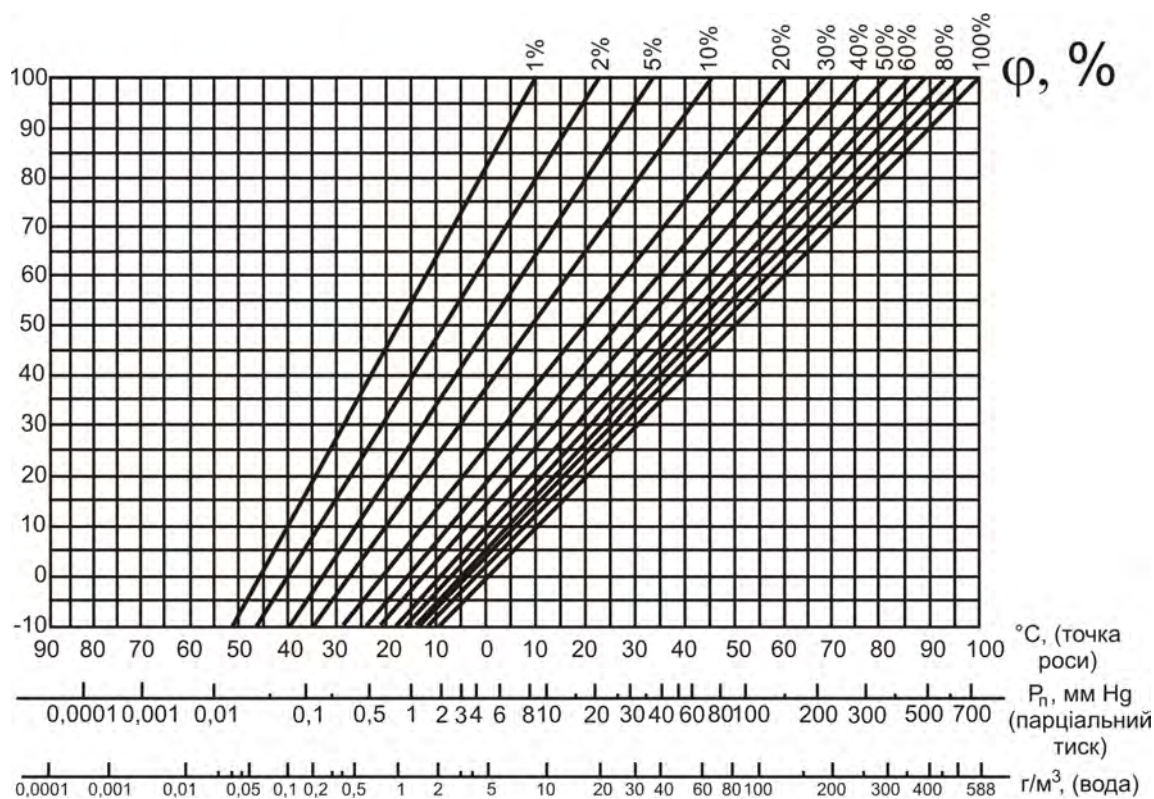


Рис. 1. Вміст вологи в біогазі залежно від температури

В результаті хемосорбції відбувається реакція H_2S з оксидом заліза:



Завдяки додаванню кисню можлива регенерація отриманого сульфідів, який, вступаючи в реакцію з киснем, трансформується з утворенням оксиду заліза і сірки:



Після декількох циклів процесу сорбції і регенерації внаслідок забивання вільною сіркою поверхні оксиду заліза робоча маса в очисному апараті замінюється. В дослідях з хімічною сполукою на основі оксиду заліза “Сульфарекс” фірми Гамм Хемі (Швейцарія) отримано такі результати: 1 кг маси для очищення очищує приблизно 100 м^3 біогазу [1]. Кількість оксиду заліза для очищення дуже залежить від концентрації H_2S в біогазі. Зрозуміло, що зростання вмісту сірководню вимагає зростання кількості оксиду заліза, необхідного для очищення. Під час завантаження в сорбційній колоні утворюється зона сорбції, яка рухається знизу вгору вздовж колони. Визначення розмірів очисної колони здійснюється шляхом обчислення необхідної кількості оксиду заліза за максимального навантаження і додаткового шару близько 30 см для зони сорбції. Перевагу мають ті колонії, в яких відношення довжини до діаметра становить щонайменше 3. Швидкості газу до 40 мм на секунду давали хороші результати під час роботи колони [1]. Через можливу нерівномірність руху газу оксид заліза розміщувався шарами один над одним. За такого розташування верхній шар, який є менш завантаженим (газ вже майже очищений), може бути за потреби переміщений вниз колони. Регенерація відбувається обдуванням повітрям. За необмеженого потоку повітря буде вивільнятися так багато тепла, що існує небезпека самозаймання робочої маси в колоні. Дослідження показали, що якщо витрата повітря 30 л/хв (переріз колони 205 мм), тоді за 0,5 год відбувається регенерація 300 г сорбованого H_2S без перевищення температури в колоні $80 \text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Хімічні сполуки змінювали свій колір від охри до темно-зеленого за сорбції, а при регенерації, – навпаки. Зі зростанням циклів регенерації сорбційна маса темніє. Колір в такий спосіб може бути індикатором необхідності заміни сорбенту [1]. Одна з можливих простих

схем очищення від сірки включає дві сорбційні колони. Під час сорбції в одній колоні відбувається процес регенерації в іншій. Сорбція і регенерація (десорбція) можуть відбуватись і в одній колоні. Для цього до біогазу додаються незначні кількості повітря (близько 5 %). Досліди у такій схемі давали довжину сорбційної зони на рівні 1 м. [1]. Для оптимального протікання процесу очищення будуються довші колони. Оскільки додавання повітря до біогазу під час його нерівномірного виробництва є достатньо дорогою процедурою, то двобаштові установки мають перед однобаштовими істотну перевагу [1]. Досліди, проведені в Швейцарії, показали, що вміст води в колоні має вирішальний вплив на процес [1]. Очищення біогазу, що містить водяні пари веде до небезпеки виникнення зон, які відрізані потоком газу. Тому рекомендується розташовувати колони в теплих місцях, що уможливить конденсувати в газопроводах більше води. При використанні оксиду заліза з пилом необхідно його попередньо просіювати.

Очищення біогазу від H_2S можливе шляхом пропускання його через розчини солей важких металів (ртуті, свинцю, міді, кадмію тощо) з утворенням нерозчинних сульфідів, але використання таких розчинів неможливе внаслідок їх високої токсичності. Подібна ситуація відбувається і з розчинами солей заліза і алюмінію, використання яких обмежується лужною областю рН, оскільки в кислому середовищі не відбувається утворення сульфідів цих металів.

Для очищення біогазу від CO_2 і частково від H_2S починає знаходити використання вигідний для практичної реалізації метод водної абсорбції (вмивання водою). Суть методу полягає в тому, що на відміну від метану CO_2 має набагато вищу розчинність у воді і шляхом абсорбції його можна виділити з біогазу. Авторами були проведені розрахунки ізотермної водної абсорбції з метою вивчення потенціалу цього методу і виявлення ефективності очищення. Технічно процес оформляється у абсорбційну колону (скруббер), наповнену насадками, через яку під тиском, рухаючись протитоком, подається вода, що розчиняє в собі компоненти біогазу. Після зниження тиску води більшість розчиненого CO_2 вивільняється, тобто в такий спосіб відбувається регенерація. Абсорбційний скруббер є зварним апаратом, в нижній частині якого є дві колосникові решітки. На верхній решітці розміщується основний шар насадки (наприклад, кілець Рашига); на нижній – знаходиться шар, який використовується для зниження механічного виносу газу водою. В цьому ж шарі відбувається додаткова десорбція метану. Ступінь видалення CO_2 і частково H_2S залежить від співвідношення витрат газу і рідини, а також від температури, загального тиску і парціального тиску домішок на вході в скруббер. Практично загальний тиск і концентрація CO_2 у вихідному газі змінюються незначно, тому найкращим способом автоматичного регулювання процесу водного очищення є зміна співвідношення потоків газу і рідини (води) з корегуванням за температурою води на вході. Така система дає змогу стабілізувати ступінь видалення і є типовою для багатьох абсорбційних процесів. Реалізація цієї схеми ускладнюється в тих випадках, коли газ вводиться в систему через колектор і є відсутньою система регулювання загальної кількості біогазу, що надходить на очищення [3]. Тоді навантаження на скруббер контролюється за показами витратоміра і змінюється за допомогою засувок на лінії виходу газу. Оптимальний тиск проведення процесу та витрата електроенергії на процес залежать від таких чинників, як ККД агрегата двигун-помпа, концентрації CO_2 і H_2S в біогазі, температури води тощо.

Зрозуміло, що в процесі абсорбції з біогазу видалятимуться як шкідливі CO_2 і H_2S , так і частково метан. Згідно з розрахунками авторів і даних [1] втрати метану знаходяться в межах 7–14 % залежно від коефіцієнта селективності води та інших характеристик.

Одна з простих установок для водного очищення була апробована в Швейцарії (рис. 2).

Висота колони становить 1,3 м, а витрата біогазу – $5 \text{ м}^3/\text{год}$. Вміст метану в газі зростає з 60 до 85–90 %. З такою установкою необхідно паралельно встановити сепаратор для очищення метану від води.

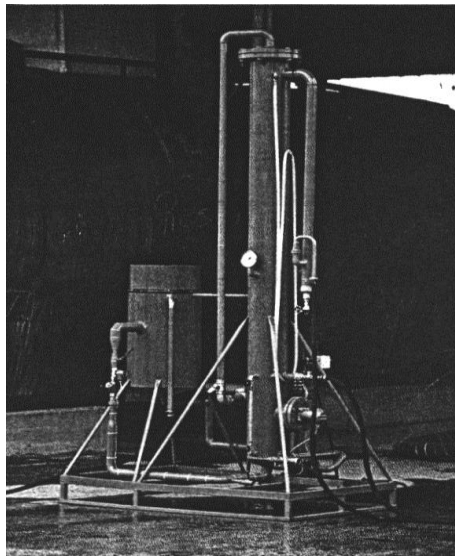


Рис. 2. Установа для водного очищення біогазу

Використання методу водного очищення видається досить перспективним. Результати досліджень проведених авторами, а також [1] свідчать про порівняно високий ступінь очищення і можливість використання методу як на великих, так і на середніх БЕУ. Сьогодні в Україні завершуються розробки щодо впровадження методу на великих промислових БЕУ і на полігонах з відходами, де утилізується біогаз. ВАТ “Сумське машинобудівне науково-виробниче об’єднання ім. М.В. Фрунзе” розробило комплекс підготовки біогазу на полігонах захоронення твердих побутових відходів, який включає компримування, сепарацію, абсорбцію, адсорбцію і десорбцію, а також забезпечує сушіння біогазу. На вимогу замовника комплекси виготовлятимуться різної продуктивності і можуть бути укомплектовані системами доочищення біогазу від сірководню і отримання вуглекислоти з виділеного діоксиду вуглецю. Згідно з характеристиками комплексу вміст метану в біогазі зростатиме з запроєктованого початкового 57 об. % до кінцевого 94.5 % , а вміст вуглекислого газу зменшуватиметься з 41.5 об. % до 3 %.

Для видалення H_2S застосовують подібні до водного очищення схеми з використанням різних розчинів, зокрема: водного розчину, що містить залізоамонійний комплекс етилендіамінтетраоцтової кислоти і гідрокарбонат натрію; розчин хлористого етилен-біс-саліциліденімінату кобальту в диметилформаміді; диетаноламін або диізопропаноламін; Стредфорд-розчин або інші, більш кислі розчини хінону. Наприклад, хінон-гідрохінонний розчин, що позитивно зарекомендував себе в багатьох дослідженнях [5].

Порівняно новим методом очищення біогазу від баластових газів є метод селективної кріоадсорбції вуглекислого газу на молекулярних ситах. Молекулярне сито (решітка) – це є кристалічний алюмінієвий силікат (цеоліт) з правильною структурою. Завдяки існуючим порожнинам в кристалі виникає ефект сита, коли різні гази внаслідок різних молекулярних перерізів (розмірів), а також полярності розділяються. Використання відповідних молекулярних сит дає змогу здійснювати одночасне очищення біогазу від вуглекислого газу, водяної пари, сірководню. Адсорбційна установка принципово складається з двох колон, одна – для адсорбції, а друга – для одночасної регенерації (рис. 3).

Ступінь очищення газу залежить насамперед від умов регенерації. Можливими є два способи проведення процесу. При першому адсорбовані гази з підігрітим повітрям (температура понад 200 °С) видаляються. Цей спосіб вимагає великої кількості речовини адсорбера (молекулярного сита). При способі проведення процесу з обміном тиску (рис. 3) відбувається завантаження матеріалу під тиском від 5 до 10 бар. Молекулярне сито омивається очищеним біогазом і в такий спосіб регенерується. Оскільки очищений біогаз попадає в середовище, то відбуваються його втрати понад 10 %. Ці втрати знижуються до декількох відсотків, якщо замість очищеного біогазу

для регенерації використовувати сухе повітря. Це, своєю чергою, вимагає встановлення додаткових нагнітачів повітря. Для тиску біогазу 8 бар, температури 15 °С і витрати 5 м³/год необхідно буде два рази по 10 літрів молекулярного сита, щоб досягти точки з температурою –55 °С, практично відсутнім H₂S та вмістом CO₂ максимально 5 %.

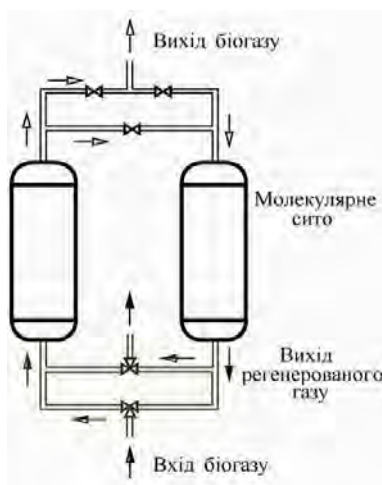


Рис. 3. Адсорбер, що працює за принципом молекулярного сита для очищення біогазу

Використання криогенних технологій розділення має великі перспективи. В Україні над цим питанням активно працюють в Інституті фізики твердого тіла, матеріалознавства і технологій Національного наукового центру “Харківський фізико-технологічний інститут”. Метою проекту, що втілюється в Харкові, є розробка криогенних технологій очищення, розділення на компоненти та компримування біогазу. В основу технологій покладено методи селективної кріоадсорбції вуглекислого газу на молекулярних ситах, його виморожування з потоку біогазу та дистиляції метану з твердої фази біогазу. В результаті науково-дослідних робіт планується розробити технології, лабораторні установки та технічні проекти двох промислових криогенних установок. Переваги запропонованих технологій над існуючими полягають у вищих коефіцієнтах розділення, відсутності механічного компримування біогазу та споживання електроенергії під час процесу сепарації, вища продуктивність та значна екологічна ефективність.

Також знаходять застосування для очищення біогазу мембранні технології з використанням напівпроникних полімерних мембран, адсорбційні технології з використанням твердих адсорбентів і організацією процесів адсорбції за змінного тиску і температури [1, 5].

Існують і інші, простіші, але і менш ефективні методи очищення біогазу, зокрема запатентований в Україні метод попередньої ферментації, який дає можливість отримувати біогаз із вищим вмістом метану. Суть його полягає ось у чому: органічні відходи після накопичення і підготовки направляються не в основний біореактор, а в камеру попередньої ферментації, де і відбувається перша стадія анаеробного розкладу з утворенням неякісного і негорючого біогазу з великим вмістом баластових домішок. Камери працюють в анаеробному режимі і мають об’єм, що уможливує утримувати субстрат доки попередня стадія ферментації не завершиться (тобто газ не набуде необхідної якості та певних горючих властивостей, що контролюється відповідною апаратурою). Таким чином, біогаз, що утворюється в основному біореакторі має значно вищий вміст СН₄ порівняно із тим, що утворюється без попередньої ферментації. Дані експериментальних досліджень на існуючих установках показують, що вміст СН₄ в біогазі можна довести до 70–80 %. При скиданні в атмосферу газу, що утворився в камерах попередньої ферментації, виникають часткові втрати метану. Використання методу попередньої ферментації для отримання біогазу із вищим вмістом СН₄ цілком можливе, як на малих, так і на великих установках, оскільки вимагає відносно малих інвестицій. Однак такий метод не дає змоги досягти високих рівнів очищення.

Крім того, можливо очищати біогаз за допомогою рослин (водоростей), які в процесі фотосинтезу використовують вуглекислий газ. В окремих випадках такий спосіб очищення може виявитись достатньо вигідним і ефективним, але, як правило, його застосування дуже обмежене.

Отриманий в результаті очищення біогазу вуглекислий газ за певних умов можна використовувати для перемішування біомаси в біореакторі. Вплив перемішування біомаси барботажем CO₂ на питомий вихід біогазу потребує додаткового вивчення, оскільки наявність вуглекислого газу сприяє розвитку мікроорганізмів, що беруть участь в процесі анаеробного розкладу.

Останні досягнення в галузі очищення біогазу від H₂S стосуються використання методу додавання повітря до біогазу за атмосферного тиску, що дає змогу зв'язувати сірководень киснем. Цей метод зарекомендував себе як достатньо простий, відносно дешевий та практичний і зараз знаходить широке використання в Європі [4].

Висновки. Необхідність використання технології анаеробного розкладу з отриманням біогазу визначає потребу в надійних методах його очищення та утилізації. Фізико-хімічні методи очищення є достатньо надійними і можуть застосовуватись як на малих, так і на великих промислових БЕУ. Сьогодні над цією актуальною темою працюють в багатьох науково-дослідних установах України, про що свідчать статті у фахових виданнях.

У цій роботі подано досягнення вітчизняних авторів і підприємств, а також досвід провідних країн світу в напрямку розвитку технологій очищення біогазу. Проведені авторами дослідження водної абсорбції з метою вивчення потенціалу методу і виявлення ефективності очищення доводять можливість широкого використання цього способу очищення біогазу. Виконаний авторами аналіз дає змогу оцінити і вибрати для застосування той чи інший метод очищення біогазу, а також порівняти можливості різних методів та їх економічну доцільність.

1. Wellinger A., Baserga U., Edelmann W., Egger K., Seiler B. *Biogas-handbuch Grundlagen-Planung-Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen*, Verlag Wirz Aarau, 1986. 2. Семенов І.В. *Проектирование биогазовых установок*. – Сумы, 1996. 3. Семенова Т.А., Лейтес И.Л. и др. *Очистка технологических газов*. – М., 1969. 4. *Centralised Biogas Plants – Integrated Energy Production, Waste Treatment and Nutrient Redistribution Facilities*, Danish Institute of Agricultural and Fisheries Economics, 1999. 5. *1-st International Ukrainian Conference on Biomass for Energy*. – Kyiv, 23 –26 September 2002.

УДК 621.001.21;621.316.3

Л. Никонець*, А. Малиновський**, М. Олійник*, Н. Мальцева*
Національний університет "Львівська політехніка",

* кафедра електричних станцій,

** кафедра електропостачання промислових підприємств, міст і сільського господарства

МОДЕЛЬ ТІЛА ЛЮДИНИ ЯК ЕЛЕМЕНТА ЕЛЕКТРИЧНОГО КОЛА ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ СТРУМУ І НАПРУГИ ДОТИКУ

© Никонець Л., Малиновський А., Олійник М., Мальцева Н., 2005

On the basis of the experimental researches the scheme and parameters of the generalized model of human's day are grounded taking into account the non-linearity of voltampere characteristics of human body that may be used in the schemes of measuring the touching the electric equipment current, that supplies on voltage of different gradient, form and frequency.

Постановка проблеми. Проектування способів та засобів захисту людей від ураження електричним струмом ґрунтується на нормативах допустимих напруг дотику та струмів через тіло людини [1, 2]. Контроль максимально допустимих значень напруг дотику та струмів в аварійному режимі [1] полягає у вимірюванні їх значень в місцях, де може виникнути замикання електричного