

# АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ СПОСОБОВ И СИСТЕМ ОЧИСТКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАНАСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Черяпкин Д.Ю.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Биогаз – классический возобновляемый источник энергии, так как из 1 м<sup>3</sup> биогаза можно выработать в среднем 14÷16 МДж тепловой энергии при использовании биогаза в котельных. При утилизации свалочного биогаза в когенерационных установках из 1 м<sup>3</sup> можно получить до 2,3 кВт·ч электрической энергии и 7÷8 МДж тепловой энергии.

Опыт показывает, что каждая тонна твердых коммунальных отходов (ТКО) содержит приблизительно от 150 кг до 250 кг органических веществ, которые биологически разлагаемы; при разложении 1 м<sup>3</sup> ТКО выделяется до 1,5÷2,5 м<sup>3</sup> биогаза в год в течение 15–20 лет.

В настоящее время сведения о составе свалочного газа, приводимые во многих доступных отечественных и зарубежных источниках, сильно отличаются по объемной доли азота. Наиболее распространенным заблуждением является утверждение, что типичному составу свалочного газа соответствует значение объемной доли N<sub>2</sub> не более 2÷5 %, тогда как, в отличие от биогаза метантенков, в свалочном газе азот может составлять 20 % и выше!

Так, по данным исследований ООО «КомплеСУ», проведенных в августе 2015 г, в состав свалочного газа полигона твердых бытовых и промышленных отходов (котлованного типа) ОАО МСК «Водино» Самарской области входят 41 % метана, 24 % азота и 30 % углекислого газа.

По данным исследований ООО «ЭкоБиос» (г. Оренбург), в состав свалочного газа полигона твердых бытовых отходов (курганного типа) г. Оренбурга входят 46 % метана, 20 % азота и 32 % углекислого газа.

По данным Министерства экологии Нижегородской области, примерный состав свалочного газа включает азот в количестве от 5 % до 20 % по объему.

Азот относится к негорючим (балластным) компонентам газовой смеси, и при содержании азота в газе свыше 8 % его необходимо отделять, а процесс отделения азота достаточно сложный и энергозатратный в сравнении с процессом отделения других макрокомпонентов свалочного газа, таких как сероводород и углекислый газ.[1]

На сегодняшний день существует много различных способов очистки метана содержащих смесей: метод жидкого и твердого химического поглощения примесей (абсорбционный и адсорбционный), метод мембранного разделения, метод вымораживания (криогенный метод) и комбинированный. Более подробно эти способы показаны на рисунке 1.

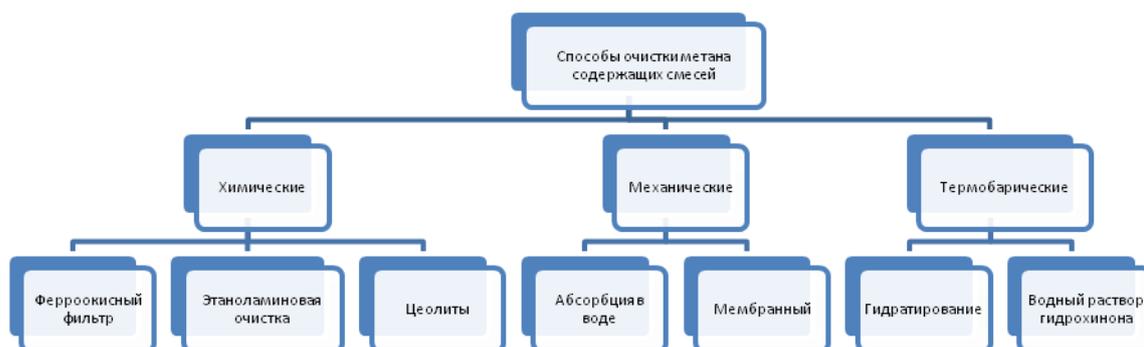


Рисунок 1. Способы очистки метана содержащих смесей

## 1 Химические способы

1.1 В первом методе уменьшение сероводорода в биогазе простым и экономичным способом добиваются сухой доочисткой в спецфильтре. Как абсорбер применяют металлическую «губку», состоящую из деревянной стружки и смеси окиси железа (ферроокисный фильтр):  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Оптимальная влажность адсорбента (5–20%) поддерживается присутствующими в биогазе парами воды. Регенерацию адсорбента производят продувкой воздухом. При этом образуется элементарная сера, отлагающаяся на поверхности оксида железа:  $3\text{Fe}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}_2$ . После каждой регенерации сорбционная способность оксида железа уменьшается в среднем на 15%, что обуславливает необходимость регулярной замены отработанного сорбента. Интересно, что металлическая губка размером в 0,035 м<sup>3</sup> способна из биогаза «вытянуть» почти 4 кг серы. При содержании сероводорода в биогазе около 0,2%, этого объема губки хватит для очистки 2,5 тысяч метров кубических газа от сероводорода. Заметим, что для регенерирования губки, ее некоторое время держат на воздухе. Данную методику также отличает минимальная стоимость и незамысловатость эксплуатации фильтра, что в совокупности представляет надежную защиту и газгольдера, и компрессоров, и двигателей от коррозии, которую вызывает продолжительное воздействие сероводорода, присутствующего в биогазе. С этой же целью применяют и окись цинка, которая является результативным абсорбентом сероводорода. Отметим, что последнее вещество характеризуется и дополнительными плюсами, т.к. выделяет из соединения органические серы (меркаптан, карбонил и т.п.). Для непрерывной десульфуризации биогаза применяют двухколонную установку с переменным режимом работы колонн: в одной колонне протекает процесс поглощения сероводорода, а в другой – регенерация сорбента продувкой воздухом. [9]

Недостатки:

- Необходимо периодически менять фильтр на новый
- Наличие двух фильтров(работающий и регенерирующий)

1.2 Часто используются жидкие химические поглотители  $\text{CO}_2$  – моно- и диэтанолламины. Они намертво «хватывают» углекислый газ, не взаимодействуя с

метаном. Получается фактически чистый метан, однако жидкую фазу приходится менять. Для того чтобы освободить её от поглощённой углекислоты, её нужно греть. А это значит, что энергетически такая технология начинает проигрывать. Способ моноэтаноламиновой очистки обеспечивает полное удаление из биогаза  $\text{CO}_2$  и снижение концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  до 0,001% об. [1]

Недостатки:

- Необходимы энергетические затраты на регенерацию поглотителя

1.3 Известен способ адсорбционной очистки углеводородных газов от сернистых соединений путем контактирования с цеолитом NaX с последующей регенерацией цеолита путем продувки осушенным и очищенным углеводородным газом при температуре 300-350°C. Проведение регенерации при температуре 300-350°C обусловлено особенностью десорбции воды из пор цеолита [3].

Недостатком известного способа является быстрое снижение динамической адсорбционной емкости цеолита по сернистым соединениям вследствие одновременной адсорбции паров воды, меркаптанов  $\text{C}_3+$ , тяжелых углеводородов, смолистых веществ (в попутном нефтяном газе), а также сокращение срока службы цеолита в связи с частичным разложением меркаптанов и смолистых веществ при их десорбции с образованием коксовых отложений и сероводорода в процессе высокотемпературной регенерации цеолита. [4]

## 2 Механические способы

2.1 Абсорбция в воде под давлением наиболее широко распространена для подготовки биогаза на работающих биогазовых установках в Европе. Она основана на различной растворимости  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в воде. Предварительно очищенный биогаз (то есть сепарация вероятно захваченных из реактора капель воды или из взвеси в гравийной засыпке) сначала сжимается примерно до 3 бар и затем на последующей ступени компрессора примерно до 9 бар. После чего биогаз в противотоке протекает через наполненную  $\text{H}_2\text{O}$  абсорбционную колонну (реактор с орошаемым слоем катализатора). В колонне в воде растворяются сероводород, двуокись углерода, аммиак и вероятно имеющиеся в сыром газе пыль и микроорганизмы. Эти вещества после понижения давления воды удаляются из системы.[5]

Недостатки:

- Энергетические затраты на создание давления
- Недостаточная степень очистки

2.2 Мембранный метод разделения основан на пропускании через мембрану сжатого компрессором биогаза. «Известны пилотные «классические» мембранные установки, которые функционируют в Австрии, в городе Брук. Идея такова: давление биогаза при помощи компрессора повышают до 10 и более атмосфер и подают его в мембранный модуль. После первой стадии очистки

концентрация метана повышается до 80–85 процентов. Это не годится. Его подают на вторую ступень. В итоге затраты на самообеспечение такой установки достигают 30 процентов от выработанной энергии».

Недостатки:

- Большие энергетические затраты на очищение
- Недостаточная степень очистки

### 3 Термобарические условия

3.1 Ключевой технологией, обеспечивающей простое выделение метана, его безопасную транспортировку и энергоэффективную переработку является выработка гидрата метана. Один кубометр гидрата метана при плотности  $\sim 970 \text{ кг/м}^3$  содержит порядка  $164 \text{ Нм}^3$  метана, что эквивалентно сжатию метана до  $\sim 200 \text{ атм}$ . Высокая энергоёмкость  $1,7 \text{ кВт-ч/кг}$ , а также стабильность при атмосферном давлении и сравнительно небольшой отрицательной температуре  $-29^\circ\text{C}$  делают гидрат метана более дешёвой и безопасной альтернативой КПГ и СПГ при использовании в качестве моторного топлива. Перечисленные свойства гидрата метана позволяют хранить его в термоизолированных контейнерах, и контролируемо высвободить требуемое количество метана путем нагрева от внешнего источника, например, при использовании тепла атмосферного воздуха или тепла, выделяемого при работе двигателя внутреннего сгорания. Безопасность транспортировки гидрата метана обеспечивается как его низкой теплопроводностью, так и эффектом самоконсервации, заключающемся в том, что при разложении гидрата метана на метан и воду, вода замерзает и образует на поверхности гидрата ледяную корку, препятствующую его дальнейшему интенсивному разложению. газ без примесей и конденсата поступает в модуль по производству гидрата метана, где смешиваясь с водой, образует гидрат, механически отделяемый в сепараторе от газообразных примесей. [6]

Способ ступенчатого разделения биогаза осуществляется в следующей последовательности. Газгольдер представляет собой термостат высокого давления, заполненный водой. В газгольдере поддерживается постоянная температура, например  $5^\circ\text{C}$ . Далее биогаз с помощью компрессора закачивается в газгольдер, до достижения давления в нем более  $5 \text{ МПа}$ . При этом компоненты биогаза - сероводород, углекислый газ, метан - в соединении с водой перейдут в форму газовых гидратов, а азот остается в газообразной форме в виде газовых пузырьков. Достигнув заданных условий, газгольдер выполняет функцию хранилища биогаза, в рассматриваемом примере  $1 \text{ м}^3$  воды свяжет  $156 - 207 \text{ м}^3$  биогаза.

В случае дальнейшего использования компонентов биогаза осуществляется процесс дегидратации, заключающийся в последовательном ступенчатом снижении давления в газгольдере, достигаемым выпуском из него компонентов биогаза. В рассматриваемом примере на первом этапе выводят из газгольдера азот, при этом давление нельзя понижать ниже уровня  $5 \text{ МПа}$ . На втором этапе давление снижают до уровня  $2,5 \text{ МПа}$ , метан освободится от гидратной формы и

перейдет в газообразное состояние. На третьем этапе давление снижают до 0,5 МПа, при этом выводят из газгольдера углекислый газ. На последующем этапе удаляют сероводород.

Использование способа разделения биогаза, основанного на процессе гидратации с выделением его компонентов позволит получать метан и углекислый газ с высокой степенью чистоты, а также одновременно хранить значительные объемы биогаза при относительно небольших объемах газгольдера.[7]

Недостатки:

- Энергетические затраты на создание термобарических условий
- Создание оборудования предназначенного для газа высокого давления
- Высокие капитальные затраты

3.2 С помощью гидрохинона получения метана из метаносодержащей смеси осуществляют следующим образом. Получаемая метаносодержащая смесь проходит предварительную механическую очистку. После этого ее сжимают и пропускают через водный раствор гидрохинона. Разделяют смесь за счет образования клатратов метана с гидрохиноном. При этом давление в емкости с водным раствором гидрохинона при пропускании метаносодержащей смеси поддерживают не менее 3 МПа, а температуру - не выше +2°C. Это позволит осуществить наиболее эффективное образование клатратов. Клатраты (от лат. clathratus - защищенный решеткой; соединения включения), вещества, в которых молекулы соединения-хозяина образуют пространственный каркас, а молекулы соединения-«гостя» располагаются в полостях каркаса, например в клатрате  $C_{12} \cdot 6H_2O$  молекулы  $C_{12}$  занимают полости каркаса, образованного  $H_2O$ . Гидрохинон (пара-дигидроксибензол),  $C_6H_4(OH)_2$ , светло-серые кристаллы,  $t_{пл}$  174°C. [2]

Недостатки:

- Энергетические затраты на создание термобарических условий
- Создание оборудования предназначенного для газа высокого давления
- Высокие капитальные затраты

### Комбинированные способы

В большинстве случаев применяют комбинированные способы очистки биогаза. Этим способом достигается более высокая очистка биогаза и возможно увеличение энергоэффективности установки.

Например, отечественным специалистам удалось избежать дополнительных энергозатрат, которые в традиционных способах кондиционирования идут на нагрев химического сорбента, охлаждение газовой

смеси (термобарический способ) или на повышение давления биогаза (в мембранном методе очистки). Суммарные затраты на самообеспечение не превышают 10 процентов общей энергии, вырабатываемой установкой. Столь высокий КПД достигли благодаря полимерным мембранам, запатентованным ИНХС РАН им. А.В. Топчиева. Энергоэффективность отечественной технологии выше аналогичных разработок за рубежом. [8]

Метод разделения биогаза, созданный в лаборатории Теплякова, – мембранно-абсорбционный. Эта технология объединяет в себе достоинства абсорбционного и мембранного методов разделения. Так же как в классическом методе химического поглощения, углекислый газ здесь «захватывается» жидким абсорбентом. Однако здесь нет непосредственного контакта фаз – жидкость и газ разделяет мембрана. Благодаря такой технологии не требуется повышать давление биогаза для подачи его на мембрану – газ поступает из биореактора самотоком под давлением чуть выше атмосферного.

Углекислый газ проходит через мембрану лучше, чем метан. Во время движения потока биогаза вдоль мембраны углекислый газ отводится через мембрану в подвижную жидкую фазу абсорбента, и концентрация «непроникающего» метана в биогазе резко возрастает. Мембранный модуль устроен как этажерка – жидкость/газ/жидкость/газ, – и собран в герметичный коллектор». Если поместить мембранную систему на выходе из биореактора, то CO<sub>2</sub> будет отводиться, и можно добиться извлечения метана требуемой чистоты. Углекислый газ в дальнейшем удаляется сдувкой и подаётся по трубам в парники. [8]

Недостатками этих методов является потребление электроэнергии, необходимость в первичных капитальных затратах, периодическое обслуживание фильтров, недостаточная степень очистки. Поэтому для очистки биогаза необходимо разрабатывать более приемлемые методы.

Гидраты метана широко распространены на глубинах океана и в Антарктиде. Они обладают пожаробезопасными свойствами, при этом при дегидратации выделяется практически чистый метан. Использование такого газа существенно снизит нагрузку на экологию.

Очистка метана с помощью гидратации происходит при определенных термобарических условиях. Существуют установки которые очищают таким образом, но у них высокие энергетические затраты на очистку.

Данная тема является актуальной и дальнейшие исследования будут направлены на разработку технологии у которой энергетические затраты на очистку будут снижены.

#### *Список литературы*

1. Садчиков А.В., Соколов В.Ю., Кокарев Н.Ф., Наумов С.А. Обеспечение энергетической независимости и экологической безопасности полигонов ТКО. // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2016. – № 15–18 (203–206). – С. 104–111.

2. Способ получения метана из метановоздушной смеси и устройство для его осуществления номер патента RU 2302401 // Толстунов С.А. [Мозер С.П.](#) [Толстунов А.С.](#) // <http://www.findpatent.ru/patent/230/2302401.html>
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. // М.: Химия, 1985, с.396
4. Способ осушки и очистки углеводородных газов от меркаптанов и сероводорода номер патента RU 2213085 // [Николаев В.В.](#), [Трынов А.М.](#), [Слющенко С.А.](#), [Савин Ю.М.](#), [Молчанов С.А.](#), [Шахов А.Д.](#), [Коренев К.Д.](#), [Кисленко Н.Н.](#) [Золотовский Б.П.](#)
5. [Цеолит и перспективы его использования при очистке биогаза // Технические науки - от теории к практике: сб. ст. по матер. XVIII междунар. науч.-практ. конф. Друзьянова В.П., Петров Н.В. – Новосибирск: СибАК, 2013. // http://sibac.info/conf/tech/xviii/31691](#)
6. Инновационные преимущества газогидратного получения, хранения и транспортировки моторного топлива из биогаза и свалочного газа. // Величко В.В. // [http://www.itp.nsc.ru/conferences/mzhz/files/S04\\_Velitsko.pdf](http://www.itp.nsc.ru/conferences/mzhz/files/S04_Velitsko.pdf)
7. Способ разделения биогаза номер патента RU 2118560 // [Просвирнин В.Ю.](#), [Евмеев В.К.](#) // <http://www.findpatent.ru/patent/211/2118560.html>
8. Доходы из отходов: как российские учёные получили энергию биомассы // [Новиков Владислав](#) // [http://www.strf.ru/material.aspx?CatalogId=221&d\\_no=40356#.WBBJmi2LTcu](http://www.strf.ru/material.aspx?CatalogId=221&d_no=40356#.WBBJmi2LTcu)
9. <http://biogaz-russia.ru/ochistka-biogaza/>