М.В. Шафаренко, О.В. Воробйова

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ МЕТАНУ З БІОГАЗУ ТА ПІРОЛІЗНОГО ГАЗУ

В цій статті розглядається процес виділення метану з біогазу та піролізного газу із застосуванням мембранної технології. За результатами дослідження були отримані графічні залежності. Реалізація досліджених процесів сприятиме оптимізації роботи та підвищенню ефективності виділення метану за допомогою застосування мембранної технології.

Ключові слова: біогаз, абсорбція, адсорбція, метан, біотехнологія.

Постановка проблеми і аналіз останніх досліджень та публікацій

Промисловість відіграє важливу роль в економічному зростанні країн, що розвиваються. Однак це також є основним джерелом забруднення навколишнього середовища, оскільки всі галузі промисловості скидають у навколишнє середовище величезну кількість стічних вод, що спричиняє серйозне забруднення ґрунту та води, а також серйозні загрози здоров'ю живих істот. Тому підґрунтям для вирішення екологічних та енергетичних питань є утилізація та переробка промислових відходів з відновлювальною енергією.

Мембранні сепарації особливо привабливі для очищення біогазу чи піролізного газу завдяки меншому споживанню енергії, хорошій селективності, легкому проектуванню модулів і, отже, меншим витратам. Можна досягти високої ефективності відновлення CH_4 (> 96%) та отримати чистий CO_2 . Основним недоліком мембранного розділення є те, що для досягнення високої чистоти потрібно кілька етапів. Ця технологія розділення біогазу заснована на розчиненні та дифузії газу в полімерні матеріали (мембрани). Коли на протилежних сторонах полімерної плівки створюється перепад тиску, то тоді відбувається перенесення газу через плівку (проникнення). Швидкість проникнення газу регулюється коефіцієнтом розчинності та коефіцієнтом дифузії газомембранної системи [1, 2].

Біогаз отримується шляхом біологічного зброджування в анаеробних умовах органічних речовин, що міститься в таких відходах, як гній, стічні води, мул, міські відходи, зелені відходи та рослинні залишки. Більшість субстратів, що використовуються для виробництва біогазу, - це тверді відходи або стічні води, що виділяються з

сільськогосподарської чи харчової промисловості, напоїв, спиртових заводів, целюлозно-паперової промисловості та інших різноманітних галузей [3]. Загалом, біогаз є прекрасним джерелом енергії для величезних програм, які можна згрупувати за трьома категоріями: тепло і пара, виробництво / когенерація електроенергії та транспортне паливо [4, 5].

Варіанти утилізації відходів, що не піддаються біологічному розкладанню, включають спалення для виробництва тепла та електроенергії або інше термохімічне перетворення на безліч продуктів, таких як піроліз або газифікація [6]. Інтеграція і поєднання біологічного анаеробного зброджування і термохімічного процесу, такі як піроліз, пропонує альтернативні підходи не тільки з можливістю високої загальної енергетичної ефективності, але також і можливістю використання різних продуктів піролізу в зброджувачі для підвищення виробництва біометану [7].

Піролізний газ на відміну від біогазу, крім метану, вуглекислого газу, сірководню, містить ще й водень та окис вуглецю. Процес виділення метану з залишками домішок значно економічніший ніж процес видалення домішок з одержанням метану.

Виклад основного матеріалу

Для реалізації процесу розділення біогазу та піролізного газу була розроблена і зібрана лабораторна установка (рис. 1).

Технологічний цикл лабораторної установки складається з трьох стадій:

1. Абсорбція метану поглиначем;
2. Адсорбція метанною насадкою поглинача з виділенням метану;
3. Регенерація мембранної насадки і повернення поглинача в технологічний цикл.

Рис. 1. Схема установки для виділення метану:

1 – абсорбер; 2,4,11 – ємності; 3,5,12 – насоси; 6 – мембранний апарат;
7 – холодильник-конденсатор; 8 – ємність; 9 – вентиль; 10 – компресор.

Умовні позначення: 1-1 – холодний теплоносій; 2-2 – гарячий теплоносій.

Установка працює наступним чином. З ємності 8 біогаз або піролізний газ поступає в нижню частину абсорбера 1. Витрата газу регулюється за допомогою вентилі 9. В верхню частину абсорбера 1 із ємності 2 насосом 3 подається поглинач, який рівномірно розбризкується розподільним пристроєм і зрошує насадку, стікаючи по ній під дією гравітаційних сил. При цьому поглинач контактує з потоком газу, розчиняючи метан. Газ, з якого відібрано метан, видаляється через штуцер на кришці абсорбера, а поглинач, насичений метаном, стікає в ємність 4. Для повторення процесу абсорбції поглинач із ємності 4 насосом 5 перекачується в ємність 2, з якої насосом 3 подається в абсорбер, а газ циркулює по контуру за допомогою компресора 10.

Поглинач, насичений метаном, із ємності 4 насосом 5 подається в мембранний апарат 6, в якому відбувається інтенсивна сорбція мембранною насадкою поглинача, а метан, який при цьому виділяється, виходить із апарата через штуцер. Поглинач, який не містить метану, збирається в ємності 4, із якої насосом 5 перекачується в ємність 2.

Після відбору всього метану відбувається регенерація мембранної насадки. Для чого в сорочку адсорбера 6 подається гарячий теплоносій. Поглинач у вигляді пари поступає в холодильник-

конденсатор 7, де конденсується і зливається в ємність 11, з якої насосом 12 знову подається в цикл. Таким чином установка працює періодично.

В результаті проведених досліджень були одержані наступні графічні залежності:

- на стадії абсорбції – залежність об'ємної доли розчиненого метану від кратності циркуляції поглинача (рис. 2);
- на стадії адсорбції – залежність поглинаючої здатності мембранної насадки від часу (рис. 3);
- на стадії регенерації – залежність швидкості десорбції поглинача з мембранної насадки від часу (рис. 4).

Використовуючи графічну залежність (рис. 2) та знаючи об'ємну витрату біогазу або піролізного газу V [м³/год], який подається в абсорбер, та об'ємний вміст метану в газі y_{CH_4} , можна розрахувати витрату поглинача, що використовується в процесі абсорбції.

З початку визначимо максимальну мольну долю метану в поглиначі, який витікає із абсорбера (рівноважну з газом, що виходить):

$$X_{CH_4}^* = \varphi_{\max} \frac{\rho_{CH_4} M_{\Pi}}{\rho_{\Pi} M_{CH_4}} \quad (1)$$

де $\varphi_{\max}$ – знаходимо з графіка (рис. 2);

ρ_{CH_4}, ρ_{II} – густина відповідно метану і поглиначя;

M_{CH_4}, M_{II} – молекулярна маса відповідно метану і поглиначя.

Далі знаходимо кількість метану, яка знаходиться в біогазі або в піролізному газі:

$$G_{CH_4} = V \cdot y_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4} \quad (2)$$

Потім розраховуємо масову витрату поглиначя:

$$L_{II} = \frac{G_{CH_4} (1 - X_{CH_4}^*)}{X_{CH_4}^*}, \quad (3)$$

Використовуючи рис. 3, визначаємо кількість мембранних елементів, які використовуються в процесі сорбції поглиначя:

$$G_M = \frac{L_{II} \tau}{N_{II} m_c} \quad (4)$$

де $N_{II} = 4$ – кратність циркуляції поглиначя;

$m_c = 3,5 \text{ кг} / \text{кг}$ – середня сорбційна здатність мембранного елементу;

$\tau = 0,6 \text{ год}$ – час процесу сорбції.

Рис. 2. Залежність об'ємної доли CH_4 в поглиначі 4 від кратності циркуляції поглиначя N_{II}

Рис. 3. Залежність поглинаючої здатності насадки m від часу τ

Рис. 4. Залежність швидкості десорбції (зменшення величини m) від часу τ

Висновки

Проведені дослідження дозволяють розрахувати процес виділення метану з біогазу або піролізного газу та визначити кількість мембранних елементів.

Крім того використання мембранних елементів в якості сорбента знімає питання регенерації останнього, тому що з такими сорбентами регенерацію можна проводити необмежену кількість разів без втрат сорбента. А регенерацію звичайних сорбентів можна проводити лише 3–4 рази.

Література

- Scholz, Marco & Melin, Thomas & Wessling, Matthias, 2013. "Transforming biogas into biomethane using membrane technology," Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, vol. 17(C), pages 199-212. DOI: 10.1016/j.rser.2012.08.009
- Xiao Yuan Chen, Hoang duc Vinh, Antonio Avalos Ramirez 2015 "Membrane gas separation technologies for biogas upgrading" RSC advances 2015 v.5 no.31 pp. 24399-24448. DOI: 10.1039/C5RA00666J
- L. H. Pol, J. van Lier and G. Zeeman, in Proceedings de la Energ'ia Sostenible en Andaluc'ia: Nuevas Fuentes Sostenibles, Biogas, Seville, Spain, 2008.

- J. Coombs, in Critical Reports on Applied Chemistry, Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology Applied Science, ed. A. Wheatley, Elsevier, London, 1990, Vol. 31, pp. 1–42.
- Biogas & Engines, www.clarke-energy.com, (Accessed on November, 2020).
- T. Hübner and J. Mumme, "Integration of pyrolysis and anaerobic digestion - Use of aqueous liquor from digestate pyrolysis for biogas production," Bioresour. Technol., vol. 183, pp. 86–92, 2015.
- F. Monlau, M. Francavilla, C. Sambusiti, N. Antoniou, A. Solhy, A. Libutti, A. Zabaniotou, A. Barakat, and M. Monteleone, "Toward a functional integration of anaerobic digestion and pyrolysis for a sustainable resource management. Comparison between solid-digestate and its derived pyrochar as soil amendment," Appl. Energy, vol. 169, pp. 652–662, 2016.
- Шафаренко, М.В. Розділення біогазу з одержанням метану і вуглекислоти / М.В. Шафаренко, О.В. Воробйова // XV міжнародна научно-практична конференція «Ключові въпроси в съвременната наука – 2019», 15 - 22 април 2019 г., София, България. – София : Бял ГРАД-БГ, 2019. – С. 23-25. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/29887>
- Рамм, В.М. Абсорбция газов / В.М. Рамм. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Химия, 1976. - 655 с. : ил. - Библиогр

References

1. Scholz, Marco & Melin, Thomas & Wessling, Matthias, 2013. "Transforming biogas into biomethane using membrane technology," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, vol. 17(C), pages 199-212. DOI: 10.1016/j.rser.2012.08.009
2. Xiao Yuan Chen, Hoang duc Vinh, Antonio Avalos Ramirez 2015 "Membrane gas separation technologies for biogas upgrading" *RSC advances* 2015 v.5 no.31 pp. 24399-24448. DOI: 10.1039/C5RA00666J
3. L. H. Pol, J. van Lier and G. Zeeman, in *Proceedings de la Energ'ia Sostenible en Andaluc'ia: Nuevas Fuentes Sostenibles, Biogas*, Seville, Spain, 2008.
4. J. Coombs, in *Critical Reports on Applied Chemistry, Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology Applied Science*, ed. A. Wheatley, Elsevier, London, 1990, Vol. 31, pp. 1-42.
5. *Biogas & Engines*, www.clarke-energy.com, (Accessed on November, 2020).
6. T. Hübner and J. Mumme, "Integration of pyrolysis and anaerobic digestion - Use of aqueous liquor from digestate pyrolysis for biogas production," *Bioresour. Technol.*, vol. 183, pp. 86-92, 2015.
7. F. Monlau, M. Francavilla, C. Sambusiti, N. Antoniou, A. Solhy, A. Libutti, A. Zabaniotou, A. Barakat, and M. Monteleone, "Toward a functional integration of anaerobic digestion and pyrolysis for a sustainable resource management. Comparison between solid-digestate and its derived pyrochar as soil amendment," *Appl. Energy*, vol. 169, pp. 652-662, 2016.
8. M. Shafarenko, *Separation of biogas with methane and carbon dioxide* / M.V. Shafarenko, O.V. Vorobyova // *XV International Scientific and Practical Conference "Key Issues in Modern Science - 2019"*, 15 - 22 April 2019, Sofia, Bulgaria. - Sofia: Bial GRAD-BG, 2019. - P. 23-25 <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/29887>
9. Ramm, VM *Gas absorption* / VM Ramm. - 2nd ed., Rev. and add. - M.: Chemistry, 1976. -- 655 p. : ill. - Bibliography

Рецензент: доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри біотехніки та інженерії В.М. Мельник, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна.

Автор: ШАФАРЕНКО Микола Васильович асистент кафедри біотехніки та інженерії, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

E-mail – shafarenko.nikolai@lil.kpi.ua

ID ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9786-4574>

Автор: ВОРОБІЙОВА Ольга Володимирівна аспірант кафедри біотехніки та інженерії, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

E-mail – maryika050604@ukr.net

ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2735-5904>

RESEARCH OF METHANE PRODUCTION PROCESS FROM BIOGAS AND PYROLYSIS GAS

M. Shafarenko, O. Vorobyova

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ukraine

The article investigates the separation process of biogas and the pyrolysis gas by application of membrane technology. The urgency of the problem of purification of industrial, agricultural, distillery waste or waste water by means of biological fermentation in anaerobic conditions of organic substances is indicated. If it is not possible to biodegrade waste, use pyrolysis or gasification. Pyrolysis gas, unlike biogas, has hydrogen and carbon monoxide. The process of separating methane from leaving impurities is much more economical than the process of removing impurities to obtain methane.

Although for more than a hundred years mankind has known about the principles of gas diffusion and mass transfer through polymer films. But only in the last 40 years, membranes have begun to be used on an industrial scale in gas purification. With a membrane unit, a high methane production efficiency (> 96%) can be achieved. The lack of mechanical complexity and their modular design, which allows them to scale easily to provide significant flexibility, are increasingly gaining attention from the industry.

The paper was proposed setting circuit for isolating methane and its operation is described.

As a result of the research carried out, graphical dependencies were obtained at the stages: absorption (volume fraction of dissolved methane from the circulation ratio of the absorber), adsorption (absorption capacity of the membrane packing over time) and regeneration (the rate of desorption of the absorber from the membrane packing versus time). Using these dependencies, it is possible to calculate the flow rate of the absorber that is used in the absorption process and to determine the number of membrane elements for the membrane apparatus.

Keywords: biogas, absorption, adsorption, methane, biotechnology.