

УДК 628.39: 544.723(0433)

Выделение углекислоты из биогаза сорбционным методом с помощью неорганического остатка комплексной переработки органосодержащих отходов

Г. Н. АБАЕВ, Р. А. АНДРЕЕВА, Н. Е. ГОРСКИЙ, Т. А. РУДИНСКАЯ

*Полоцкий государственный университет,
ул. Блохина, 29, Витебская обл., Новополоцк 211440 (Беларусь)*

(Поступила 06.03.10; после доработки 15.04.10)

Аннотация

Исследованы процессы выделения углекислоты из биогаза сорбционным методом с использованием в качестве сорбента неорганического остатка процесса комплексной переработки органосодержащих отходов (КПОО). Показаны преимущества процесса КПОО и сорбционного метода, изучена кинетика адсорбции углекислоты на неорганическом остатке КПОО. Установлено, что по своим возможностям сорбция неорганическим остатком сопоставима с адсорбцией на активированном угле. Выполнена ориентировочная оценка объемов адсорберов для установки КПОО с производительностью по биогазу 500 т/год. Приведена полная схема установки КПОО, включая узел сорбционного газоразделения биогаза.

Ключевые слова: комплексная переработка органосодержащих отходов, биогаз, неорганический остаток, адсорбция, углекислота

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1–4] нами была предложена технология комплексной переработки органосодержащих отходов (КПОО) в топливный газ, горячую воду и неорганический остаток. В лабораторных условиях и на пилотных установках по схеме КПОО исследованы 22 вида различных органосодержащих отходов: коммунального хозяйства, очистных сооружений (избыточный ил, сырой осадок), сельского хозяйства, лесного хозяйства и др. Технология КПОО включает ряд последовательных и параллельных стадий: подготовку отходов; метаногенную обработку отходов; двухстадийное обезвоживание отходов (первая стадия – до метаногенной обработки отходов, вторая – после нее); термодеструкцию отходов в кипящем слое, которая может осуществляться в двух вариантах (пиролиз/окислительная термодеструкция, двухстадийная окислительная термодеструкция); охлаждение газов термодеструкции до температуры 30–35 °С и конденсация водяных паров с получением горя-

чей воды с температурой 80–90 °С; выделение чистой углекислоты из биогаза по технологии Pressure Swing Adsorption (PSA) [5]; реализация технологий интенсивного выращивания растений в теплицах, обеспеченных с этой целью горячей водой и углекислотой.

Таким образом, к продуктам КПОО относятся: продукция теплиц, обеспеченных теплом горячей воды и углекислотой для реализации технологии интенсивного выращивания; топливный газ; горячая вода; сухой неорганический остаток, обладающий сорбционными свойствами.

Выполнены и защищены ряд магистерских и кандидатских диссертаций, посвященных вопросам КПОО. Нами изучены свойства неорганического остатка КПОО. Показано, что неорганический остаток имеет достаточно развитую внутреннюю поверхность (около 60 м²/г). Неорганический остаток очистных сооружений нефтехимического предприятия имеет следующий состав, мас. %: SiO₂ 32.5–43.0, CaO 11.4–18.0, Na₂O 2.0–2.8, K₂O 12.0–14.6, MgO 2.0–2.4, Fe₂O₃ 18.0–25.6,

Ni 0.0034, Zn 0.077, V 0.07, Mo 0.07, P 0.39. Наличие в неорганическом остатке соединений тяжелых металлов (преимущественно в виде оксидов), по-видимому, обусловлено процессами коррозии оборудования, применяемого на производстве и в технологии обработки сточных вод. Необходимо отметить, что насыпной вес неорганического остатка, его сорбционные характеристики и внутренняя поверхность существенно зависят от способа его выделения. Так, сорбционные характеристики неорганического остатка, полученного в реакторе с кипящим слоем КПОО при температуре 500–550 °С, оказались гораздо выше по сравнению с таковыми для неорганического остатка, полученного прокаливанием в тонком слое в муфельной печи при температуре 700–750 °С. Также изучены свойства неорганического остатка отходов очистных сооружений как сорбента при адсорбции углекислоты.

Как показано в работах [1–3], метаногенная стадия в составе КПОО оказывает положительное воздействие на стадии обезвоживания, пиролиза и окислительной термодеструкции. В частности, повышается эффективность обезвоживания отходов, улучшается состав пирогаза, возрастает его калорийность, снижается температура окислительной термодеструкции.

Как известно, сам биогаз на 50 % (по массе) состоит из углекислоты, которая никакой положительной роли в составе биогаза как топлива играть не может. В этой связи представляется целесообразным минимизировать ее содержание в биогазе. В то же время чистая углекислота имеет широкое промышленное применение. Известны различные методы выделения углекислоты из биогаза [6].

Нами исследован сорбционный метод выделения углекислоты из биогаза с использованием в качестве адсорбента неорганического остатка КПОО. Разработана методика оценки кинетики адсорбции по падению давления в герметичном термостатированном патроне, в который помещался адсорбент и подавался адсорбируемый газ.

Перед началом эксперимента система тщательно проверялась на герметичность. Далее патрон продували определенным объемом углекислоты в атмосферу в течение нескольких секунд, а затем система отключалась от атмосферы и фиксировалось начало эксперимента.

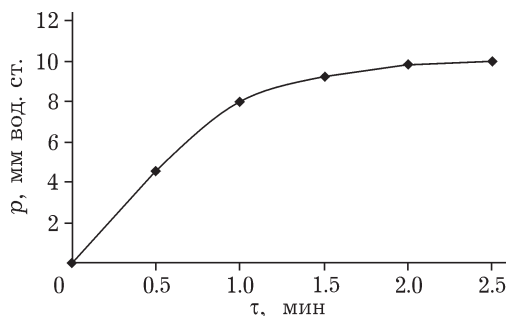


Рис. 1. Изменение давления (вакуума) в патроне в процессе адсорбции при 35 °С.

лась от атмосферы и фиксировалось начало эксперимента.

Установлено, что кинетическая кривая (рис. 1) имеет вид экспоненты и удовлетворительно описывается уравнением

$$p = p^*(1 - e^{-K_0 \tau}) \quad (1)$$

где p – текущее давление в патроне; p^* – предельное остаточное давление в патроне; K_0 – критерий контакта адсорбции [7, 8], определяемый как

$$K_0 = \int K \frac{V_{\text{адс}} p_0}{N_0} d\tau \quad (2)$$

где K – константа сорбции; $V_{\text{адс}}$ – объем адсорбента; p_0 – начальное давление; N_0 – число молей адсорбируемого вещества.

Уравнение (1) легко линеаризуется:

$$-\ln(1 - p/p^*) = K_0 \tau \quad (1a)$$

По данным линеаризованной кривой можно определить кинетические характеристики (рис. 2). Для сравнения в качестве адсорбентов использовались подготовленный активированный уголь марки “Медисорб” и речной песок.

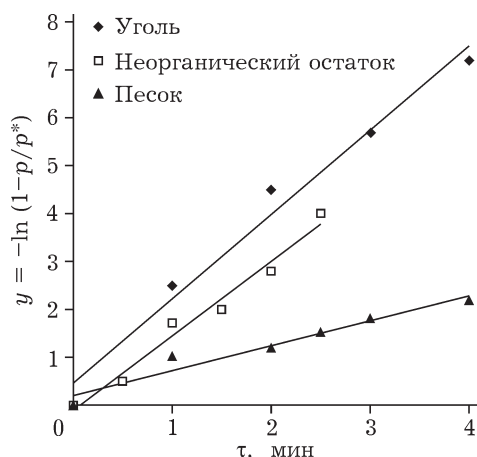


Рис. 2. Зависимость величины $-\ln(1 - p/p^*)$ от продолжительности сорбции.

ТАБЛИЦА 1

Данные по константе адсорбции K и предельному остаточному давлению p^* для исследуемых адсорбентов

Сорбент	$T, ^\circ\text{C}$	K	p^*
Активированный уголь	35	0.94	17.7
Песок	35	0.72	2.53
Неорганический остаток	25	1.2	7.07
	35	1.52	12.5
	45	2.14	15.5

В табл. 1 приведены кинетические характеристики сорбции для испытываемых материалов.

Установлены кинетические константы адсорбции для неорганического остатка отходов КПОО для температур 25, 35 и 45 °С. Выполненные экспериментальные исследования показали, что по сорбционным свойствам неорганический остаток КПОО сопоставим с общепризнанным адсорбентом – активированным углем. Нами проведено обследование водородной установки на предприятии ОАО “Нафтан” (г. Новополоцк), где водород получают путем паровой конверсии метана и вы-

деляют из реакционной смеси по методу PSA, а реакционная смесь газов по составу близка к биогазу. В ходе исследования стадии сдвиги установлено, что реакционные газы при их десорбции выделяются в строгой последовательности по молекулярной массе (от более легких к углекислоте). Это позволило нам предложить технологическую схему КПОО, в которой углекислота выделяется из биогаза сорбционным методом с использованием в качестве сорбента неорганического остатка КПОО.

На рис. 3 приведена технологическая схема опытно-промышленной установки КПОО (более подробное описание см., например, в работе [4]) с мощностью по биогазу 500 т/год, предусматривающая двухстадийную окислительную термодеструкцию. Выделяющийся из метантенка биогаз направляется в газгольдер, а оттуда с помощью компрессора – в блок газоразделения (рис. 4), где в качестве адсорбента используется неорганический остаток КПОО.

Адсорбция по методу PSA осуществляется при давлении 10–20 атм в течение 10–

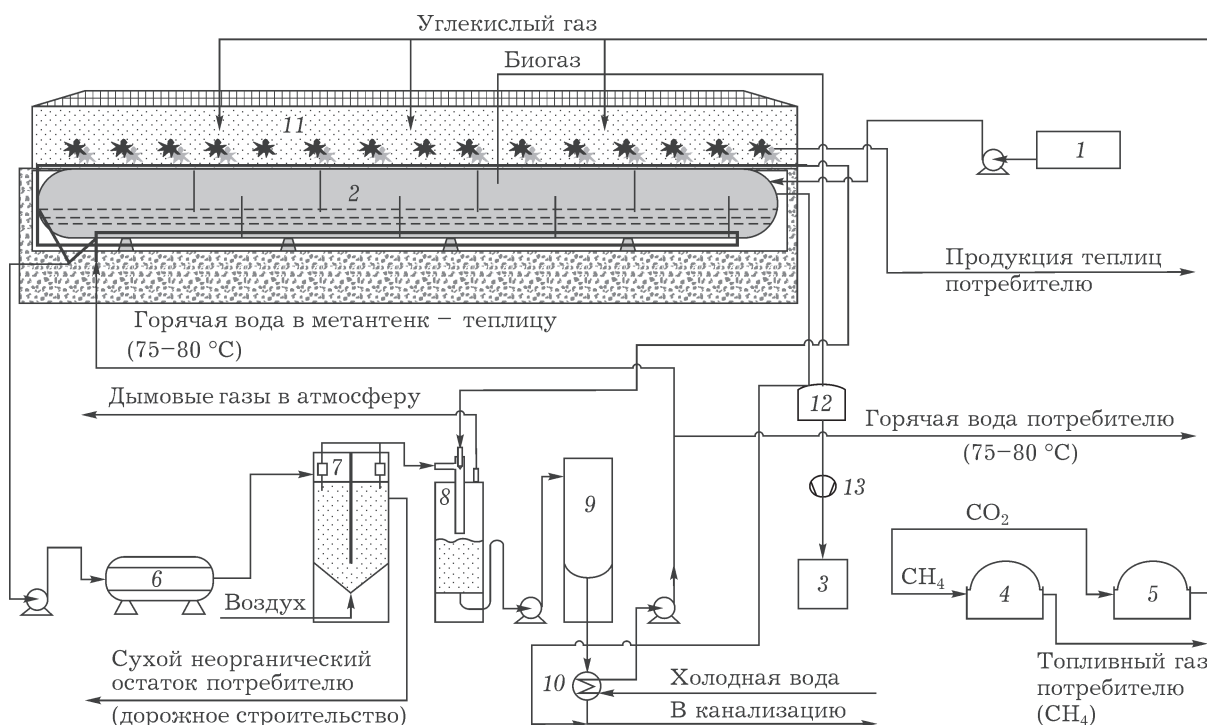


Рис. 3. Технологическая схема опытно-промышленной установки комплексной переработки органосодержащих отходов: 1 – узел подготовки отходов, 2 – метантенк, 3 – блок газоразделения, 4 – ресивер CH_4 , 5 – ресивер CO_2 , 6 – шнековый фильтр-пресс, 7 – реактор термодеструкции, 8 – струйный абсорбер, 9 – накопитель горячей воды, 10 – теплообменник, 11 – теплица, 12 – газгольдер биогаза, 13 – компрессор.

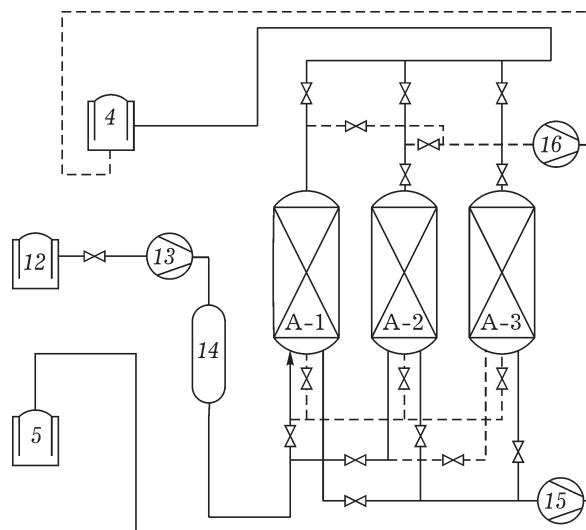


Рис. 4. Схема блока газоразделения: 4 – ресивер метана, 5 – ресивер углекислоты, 12 – газгольдер биогаза, 13, 15, 16 – компрессоры, 14 – емкость-влагоуловитель, A-1, A-2, A-3 – адсорберы.

16 мин. Далее следует стадия сдвухи, когда легкая часть биогаза (в основном метан) сдувается в ресивер топливного газа, а чистая углекислота в конце сдвухи направляется в ресивер углекислоты. Перед проведением следующей стадии адсорбции биогаза адсорбер продувается топливным газом. Далее цикл адсорбция – сдвуха – продувка топливным газом повторяется, в результате биогаз разделяется на топливный газ и чистую углекислоту, находящиеся в разных ресиверах. В схеме адсорбционного разделения используются три адсорбера. Когда в одном из них осуществляется стадия адсорбции, в двух других проходят стадии сдвухи и продувки топ-

ливным газом соответственно. Каждый газ из двух ресиверов используется по своему назначению. Подобная схема адсорбционного газоразделения по методу PSA реализована в промышленности в процессе получения чистого водорода из контактных газов паровой конверсии метана. По результатам изучения кинетики сорбции выполнена оценка размеров адсорберов для установки КПОО производительностью по биогазу 500 т/год. Рассчитанный объем адсорбера для данной производительности по биогазу составил примерно 5–10 м³, однако эти данные нуждаются в уточнении на опытно-промышленной установке.

Таким образом, продуктами метаногенной стадии КПОО может быть не сам биогаз, а углекислота и топливный газ. Для разделения биогаза на составляющие может быть использован неорганический остаток КПОО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. 2253 РБ, 1998. // Бюл. изобретений. 1998. № 3.
- 2 Статкевич С. А. Моделирование стадии термодеструкции комплексной переработки органосодержащих отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новополоцк, 1999. 21 с.
- 3 Ельшина И. А. Моделирование процессов обезвоживания в комплексной переработке органосодержащих отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новополоцк, 2005. 21 с.
- 4 Андреева Р. А., Абаев Г. Н., Статкевич С. А., Моисеенко Л. П., Шестопалова О. Е. // Хим. уст. разв. 1997. Т. 5, № 6. С. 569–577.
- 5 Mezei S., Hall A. // QuestAir Technol. 2007. No. 1.
- 6 Горский Н. Е., Андреева Р. А., Моисеенко Л. П. // Вестн. Полоцк. гос. ун-та. 2009. № 2. С. 153–159.
- 7 Абаев Г. Н., Андреева Р. А. // Хим. пром-сть. 2009. № 8.
- 8 Дьяконов Г. К. Вопросы теории подобия физико-химических процессов. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1956.