

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ БИОГАЗА АБСОРБЦИЕЙ В ТОНКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ, ПОЛУЧАЕМЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН

**М.А. Носырев, Р.Б. Комляшев, С.И. Ильина, О.А. Кайгородова,
О.В. Кабанов**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Рассмотрена технологическая схема очистки биогаза от диоксида углерода. Представлена полученная на основе принципа минимума интенсивности диссипации энергии математическая модель, а также приведен график зависимости отношения скоростей стесненного и сводного движения частиц от доли жидкой фазы. Рассмотрена оценка работы колонны при поглощении диоксида углерода из биогаза.

Ключевые слова: микробарботаж, биогаз, вариационный принцип Гельмгольца, диффузионная модель

The Technology of Biogas Purification by Absorption in Finely Dispersed Systems Obtained Using Ceramic Membranes

M.A. Nosyrev, R.B. Komlyashev, S.I. Il'ina, O.A. Kaigorodova, O.V. Kabanov

Russian University of Chemical Technology D.I. Mendeleev, 125047 Moscow, Russia

The technological scheme for the purification of biogas from carbon dioxide is considered. A mathematical model obtained on the basis of the principle of minimum intensity of energy dissipation is presented, and a graph of the dependence of the ratio of the speeds of the constrained and combined motion of particles on the fraction of the liquid phase is presented. An assessment of the operation of the column in the absorption of carbon dioxide from biogas is given.

Keywords: micro barbotage, biogas, Helmholtz variational principle, diffusion model

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-06-8-11

За последнее время существенно изменились технологии использования возобновляемого сырья. Как следствие, появились новые возможности использования промышленного и энергетического сырья. Биогаз и его технологии производства — важная часть устойчивого энергоснабжения в области биоэнергоснабжения. Наряду с использованием биогаза в качестве источника электроэнергии и тепла, из него также можно получать биометан, по свойствам схожий с природным газом. В настоящее время существенно вырос масштаб про-

изводства и использования биогаза. Технологическая переработка биогаза постоянно совершенствуется, однако остается еще множество вопросов, требующих дополнительной информации. Биогаз — газовая смесь, образующаяся в ходе биологического процесса без доступа кислорода (т.е. в анаэробных условиях) из органической массы и состоящая преимущественно из метана и углекислого газа с незначительным количеством других газов [1].

Средний состав биогаза, % об.: CH_4 — 50–75; CO_2 — 25–45; H_2O — 2–7 (20–40 °C); N_2 — <2; O_2 —

<2; H_2 — <1 и H_2S — 20–20000 ppm.

Как видно из представленных данных, полученная смесь должна пройти дополнительные стадии очистки, в особенности от диоксида углерода и сероводорода. Таким образом, очевидна необходимость дополнительных исследований в области усовершенствования технологии переработки и очистки биогаза.

Экспериментальная установка

Для решения поставленной задачи была создана экспериментальная установка с целью

изучения закономерностей массообмена в тонких газо-жидкостных дисперсиях, получаемых с помощью микробарботажа на пористых керамических мембранах (рис. 1).

Основные части схемы:

1) мембранный модуль (рис. 2), снабжённый трубчатой микропористой керамической мембраной, в котором происходит непосредственный контакт между газовой фазой и жидким абсорбентом;

2) полая колонна из прозрачного органического стекла, снабжённая мерной шкалой для наблюдения за образовавшимися микропузырьками, где происходит дополнительный массообмен и разделение газожидкостной смеси.

В качестве газовой фазы во всех экспериментах использовалась модельная смесь азота и диоксида углерода с различным содержанием CO_2 — от 10 до 60 % об. В качестве хемосорбента применялся водный раствор гашеной извести, использование которого представляется перспективным как в технологическом, так и в экологическом аспекте. Во-первых, не требуется регенерации абсорбентов, а во-вторых, практически отсутствуют проблемы с утилизацией образующегося карбоната кальция. Кроме того, малая растворимость гидроксида кальция позволяет более детально оценить массоотдачу в жидкой фазе.

Модель стеснённого движения

Используя вариационный принцип минимума интенсивности диссипации энергии можно установить, что некоторая функция, которая зависит только от величины доли дисперсной фазы и пропорциональна единице объёма жидкости $F(\varphi)$, является постоянной величиной, не зависящей ни от внешних факторов, ни от объёма слоя [2, 3]. Для функции $F(\varphi)$ на основе определения коэффициентов сопротивления получено следующее выражение:

$$F(\varphi) = [f(\varphi)^{3-m}(1 - \varphi)^{1+n(m-2)}\varphi_u] / (1 - \varphi_u), \tag{1}$$

где φ — среднее значение доли дисперсной фазы; φ_u — истинное значение доли дисперсной фазы в группах движущихся частиц; $f(\varphi)$ — отношение скорости стес-

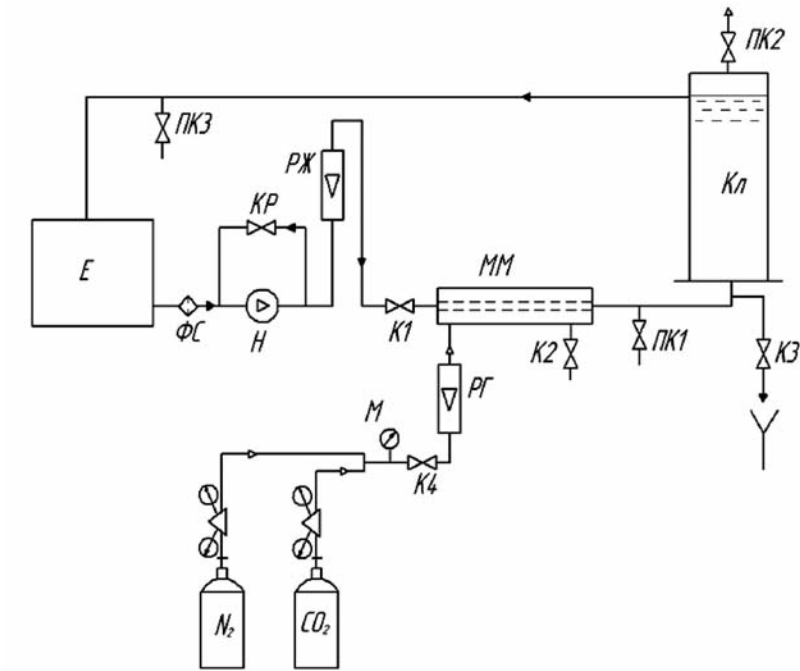


Рис. 1. Схема лабораторной установки:

Е – ёмкость с исходным раствором; ФС – фильтр сетчатый; Н – насос; КР – кран регулировочный на байпасной линии; РЖ – ротаметр для измерения расхода жидкости; К1-К4 – краны; М – манометр на газовой линии; РГ – ротаметр для измерения расхода газа; ММ – мембранный модуль; ПК1-ПК3 – пробковые краны; Кл – колонна

Fig. 1. Diagram of the laboratory setup:

E – capacity with the initial solution; FS – mesh filter; H – pump; AV – adjusting valve on the bypass line; RF – rotameter for measuring fluid flow; C1-C4 – cranes; M – pressure gauge on the gas line; RG – rotameter for measuring gas flow; MM – membrane module; CT1-CT3 – cork taps; C – column

ненного движения к скорости свободного движения; m — показатель степени зависимости коэффициента сопротивления от числа Re; n — показатель степени эмпирической зависимости соотношения скорости стесненного и свободного движения.

Эмпирическая степенная зависимость соотношения скоростей стесненного и свободного движения имеет следующий вид:

$$f_s(\varphi) = (1 - \varphi)^n. \tag{2}$$

При условии применимости вариационного принципа минимума интенсивности диссипации

энергии для турбулентного движения функция $F(\varphi)$ будет иметь постоянное значение с при заданном значении числа Re, а, следовательно, при определенных значениях показателей степени m и n . Из этого условия получим уравнение для соотношения скоростей стесненного и свободного движения сферических частиц

$$f_s(\varphi) = w/w_0 = \{c(1 - \varphi_u)/[\varphi_u(1 - \varphi)^{1+n(m-2)}]\}^{1/(3-m)}. \tag{3}$$

Для нахождения константы c в случае всплытия газовых пузырьков, обладающих "нулевой"

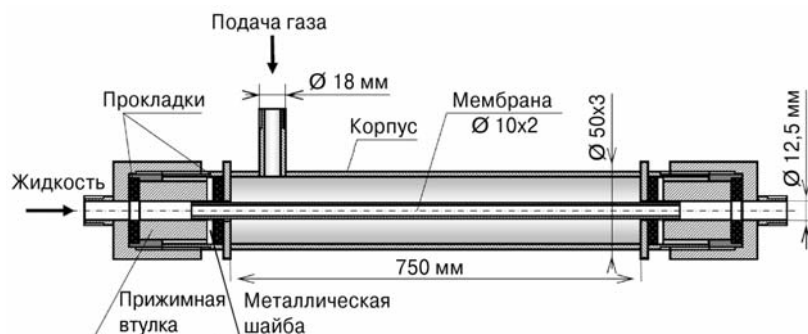


Рис. 2. Конструкция мембранного модуля

Fig. 2. The design of the membrane module

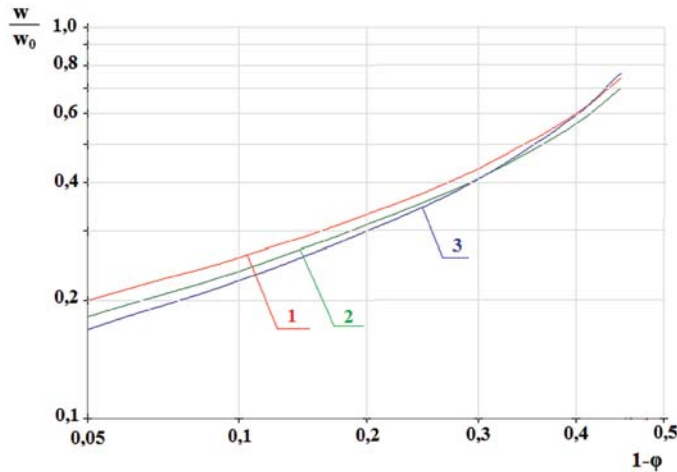


Рис. 3. Зависимости отношения скоростей стесненного и свободного движения твердых сферических газовых частиц от доли жидкой фазы (Re = 117, Ar = 3743):

кривая 1 построена по уравнению (3) при граничном условии $f_1(0) = 1$; кривая 2 – экспериментальные данные; кривая 3 построена по уравнению (2)

Fig. 3. Dependencies of the ratio of the speeds of the constrained and free movement of solid spherical gas particles on the fraction of the liquid phase (Re = 117, Ar = 3743): curve 1 is constructed by equation (3) with the boundary condition $f_1(0) = 1$; curve 2 – experimental data; curve 3 is constructed by equation (2)

массой и, следовательно, малой инерционностью, можно воспользоваться граничным условием равенства скоростей стесненного и свободного движения при стремлении доли дисперсной фазы к нулю: $f(0) = 1$.

Для твердых частиц это условие неприемлемо, так как их сильная инерционность не позволяет возникнуть взаимосвязанному групповому движению при малых значениях ϕ взаимосвязанного группового движения, поэтому величину c определяли исходя из опытного значения $f(\phi')$. Кроме уравнения (2) в случае движения сферических газовых частиц в чистых жидкостях использовалось также уравнение, полученное из преобразованной ячеечной модели

с учетом группового движения и на основе принципа минимума интенсивности диссипации энергии:

$$f_3(\phi) = w/w_0 = c(1 - \phi_u)^{3/2} / [(1 - \phi_u^{5/3})\phi_u]^{1/2} \quad (4)$$

Величина истинной доли дисперсной фазы в слое в уравнениях (3, 4) определялась по формуле $\phi_u = 0,9\phi + a$, где $a = 0,06$ для газовых частиц; $a = 0,07$ для твердых частиц [4].

Соотношения скоростей стесненного и свободного движения, полученные из расчетов по уравнениям (3) и (4), достаточно близки (рис. 3). Если учесть, что уравнение (3) получено на основе определения коэффициента сопротивления, а уравнение (4) из ячеечной модели, причем в том и другом случае использовался принцип минимума интенсивности диссипации энергии, то можно заключить, что применение вариационного метода позволяет с достаточной точностью определить скорость стесненного движения сферических газовых частиц.

Модель массообмена

Для барботажной полый колонны, в которой происходит реакция первого (псевдопервого) порядка (по извлекаемому газовому компоненту А), в рамках диффузионной модели можно записать:

$$\phi D_L (d^2 c_{AG} / dz^2) - u_G (dc_{AG} / dz) - k_{1G} c_{AG} = 0, \quad (5)$$

где D_L – коэффициент продольного перемешивания, м²/с; c_{AG} –

концентрация извлекаемого компонента в газовой фазе, кмоль/м³; z – продольная координата, м; u_G – относительная скорость газа (скорость газа относительно жидкой фазы), м/с; k_{1G} – константа скорости реакции при переносе компонента А из газовой в жидкую фазу, с⁻¹.

Для расчета газосодержания двухфазных потоков, состоящих из непрерывной и дисперсной фаз, наилучшим образом подходит модель потока дрейфа. Эта модель требует постоянства скоростей и концентраций фаз поперек канала, что для рассматриваемого нами случая вполне возможно, так как изменение скоростей и концентраций фаз незначительно, и использование их средних значений по высоте колонны позволяет использовать данную модель.

Уравнение (5) решается с граничными условиями:

$$u_G c_{Ain} = [u_G c_A - \phi D_G (dc_A / dz)]|_{z=0},$$

$$[u_G c_A - \phi D_G (dc_A / dz)]|_{z=L} = u_G c_{Aex},$$

где c_{Ain} и c_{Aex} – концентрация увлекаемого компонента в газовой фазе на входе и выходе из колонны соответственно.

Решением уравнения (5) является функция [5–7]:

$$c_{Aex} / c_{Ain} = 4A \exp(u_G L / 2\phi D_L) / [(A + 1)^2 \exp(Au_G L / 2\phi D_L) - (A - 1)^2 \exp(Au_G L / 2\phi D_L)] \quad (6)$$

где $A = (1 + 4k_{1G}\phi D_L / u_G^2)^{1/2}$; L – высота колонны, м.

На рис. 4 представлена расчетная и экспериментальная зависимости степени извлечения диоксида углерода от доли дисперсной фазы. Как видно из рисунка, кривая 2, полученная на основе предложенной модели, достаточно точно описывает экспериментальные данные (погрешность не превышает 7 %).

Тем не менее, степень поглощения, рассчитанная по модели, превышает экспериментальную. Это объясняется принятой гипотезой о лимитирующем диффузионном сопротивлении в жидкой фазе ввиду малой растворимости диоксида углерода в воде. Однако за счёт ускорения массопередачи, вызванного химической реакцией, доля диффузионного сопротивления в газовой фазе становится ощутимой, что отражается в отклонении в большую сторону величин, рассчитанных по модели, по сравнению с экспериментальными. Причём

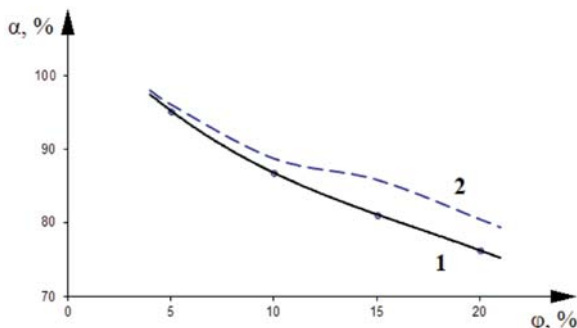


Рис. 4. Зависимость степени извлечения диоксида углерода от доли дисперсной фазы в мембранном модуле:

1 – экспериментальная зависимость; 2 – расчётная зависимость

Fig. 4. The dependence of the degree of extraction of carbon dioxide on the proportion of the dispersed phase in the membrane module:

1 – experimental dependence; 2 – calculated dependence

это отклонение растёт с увеличением газосодержания вследствие увеличения диаметра пузырька, что, в свою очередь, увеличивает путь диффузии в газовой фазе.

Практическое применение

Один из основных методов очистки биогаза от диоксида углерода и прочих примесей — процесс абсорбции в барботажных аппаратах. В этом процессе одним из ключевых параметров является поверхность контакта взаимодействующих фаз. При этом величина поверхности непосредственно зависит от размера получаемых пузырьков — чем меньше диаметр они имеют, тем больше величина поверхности раздела фаз (при одинаковом газосодержании в барботажном слое).

Пузырьки, полученные на керамических мембранах, имеют малый диаметр и образуют барботажный слой, имеющий высокую удельную поверхность. Это, в свою очередь, позволяет существенно уменьшить габариты аппарата, сохраняя при этом высокую степень очистки биогаза от CO_2 .

Рассмотрим разработанную технологическую схему выделения CO_2 из газовой смеси (рис. 5).

Данная схема предназначена для малотоннажных производств, где в качестве сырья используются твердые и жидкие отходы агропромышленного комплекса. Невозможность аккумуляции в одном месте большого количества данного сырья приводит к тому, что ограничивается производительность таких установок, что в свою очередь накладывает более жесткие требования на стоимость абсорбции оборудования и его габаритов. Как правило, полученный в биореакторе газ содержит порядка 33 % диоксида углерода, что существенно ограничивает использование его в качестве топлива. Если снизить концентрацию CO_2 до 3–5 %, то можно получить альтернативное топливо. Предложенная схема позволяет решить указанную проблему, существенно уменьшив габариты оборудования для очистки биогаза. На основе предложенных выше моделей проведена оценка необходимой высоты полой колонны. Установлено, что при относительно малом диаметре пузырьков (600–900 мкм) и доли дисперсной фазы $0,18\text{--}0,22 \text{ м}^3/\text{м}^3$ необходимая степень очистки биогаза достигается при высоте колонны 1,4–3 м.

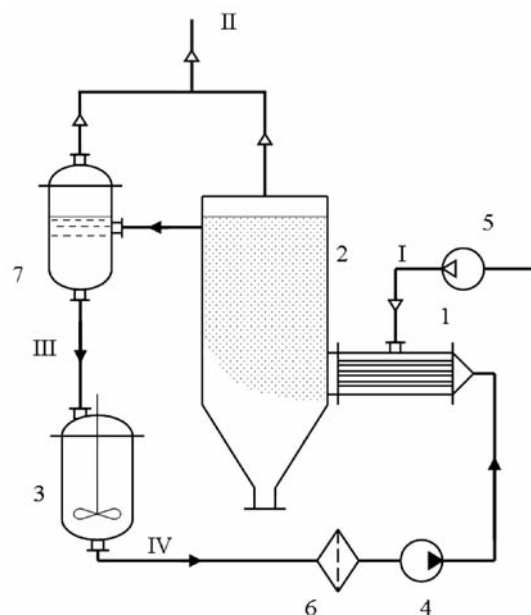


Рис. 5. Схема промышленной установки:

I – линия подачи газовой смеси; II – линия отвода очищенного биогаза; III – линия подачи раствора гидроксида кальция; IV – линия подачи насыщенного раствора гидроксида кальция; 1 – мембранный модуль; 2 – колонна с коническим дном; 3 – реактор с мешалкой; 4 – вихревой насос; 5 – компрессор; 6 – фильтр; 7 – сепаратор

Fig. 5. Scheme of industrial installation:

I – gas supply line; II – line for removal of purified biogas; III – supply line of calcium hydroxide solution; IV – supply line of a saturated solution of calcium hydroxide; 1 – membrane module; 2 – column with a conical bottom; 3 – reactor with stirrer; 4 – vortex pump; 5 – compressor; 6 – filter; 7 – separator

Литература

1. Schattner S., Gronauer A. Methangarung verschiedener Substrate – Kenntnisstand und offene Fragen, Gulzower Fachgesprache, Band 15: Energetische Nutzung von Biogas. Stand der Technik und Optimierungspotenzial. Weimar. 2000. P. 28–38.
2. Trushin A.M., Dmitriev E.A., Nosyrev M.A., Khusanov A.E., Kaldybaeva B.M. General Method of Measurement of Velocity of Laminar Constrained Motion of Spherical Solid and Gas Particles in Liquids. Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. №6. P. 668–671.
3. Trushin A.M., Dmitriev E.A., Nosyrev M.A., Tarasova T.A., Kuznetsova I.K. Determining the Velocity of the Hindered Motion of Spherical Gas Particles through Liquid in a Gravity Field. Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4 P. 368–374.
4. Marrucci G. Rising velocity of a swarm of spherical bubbles. Ind. Chem. Fundam. 1965. V. 4. № 2. P. 224–225.
5. Nosyrev M.A., Komlyashev R.B., Ilyina S.I., Kulikov M.V. Modeling Technological Scheme of Biogas Treatment. Ecology and Industry of Russia. 2018. V. 22. P. 10–13.
6. Trushin A.M., Dmitriev E.A., Akimov V.V. Mechanics of the formation of microbubbles in gas dispersion through the pores of microfiltration membranes. Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 15. № 1. P. 28–34.
7. Носырев М.А., Трушин А.М., Комляшев Р.Б., Кабанов О.В., Кузнецова И.К. Очистка биогаза в микробарботажной колонне. Химическая промышленность сегодня. 2018. № 3. С. 32–37.

References

1. Schattner S., Gronauer A. Methangarung verschiedener Substrate – Kenntnisstand und offene Fragen, Gulzower Fachgesprache, Band 15: Energetische Nutzung von Biogas. Stand der Technik und Optimierungspotenzial. Weimar. 2000. P. 28–38.
2. Trushin A.M., Dmitriev E.A., Nosyrev M.A., Khusanov A.E., Kaldybaeva B.M. General Method of Measurement of Velocity of Laminar Constrained Motion of Spherical Solid and Gas Particles in Liquids. Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. №6. P. 668–671.
3. Trushin A.M., Dmitriev E.A., Nosyrev M.A., Tarasova T.A., Kuznetsova I.K. Determining the Velocity of the Hindered Motion of Spherical Gas Particles through Liquid in a Gravity Field. Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4 P. 368–374.
4. Marrucci G. Rising velocity of a swarm of spherical bubbles. Ind. Chem. Fundam. 1965. V. 4. № 2. P. 224–225.
5. Nosyrev M.A., Komlyashev R.B., Ilyina S.I., Kulikov M.V. Modeling Technological Scheme of Biogas Treatment. Ecology and Industry of Russia. 2018. V. 22. P. 10–13.
6. Trushin A.M., Dmitriev E.A., Akimov V.V. Mechanics of the formation of microbubbles in gas dispersion through the pores of microfiltration membranes. Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 15. № 1. P. 28–34.
7. Nosyrev M.A., Trushin A.M., Komlyashev R.B., Kabanov O.V., Kuznetsova I.K. Ochistka biogaza v mikrobarbotazhnoi kolonne. Khimicheskaya promyshlennost' segodnya. 2018. № 3. С. 32–37.

M.A. Nosyrev – канд. техн. наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Россия, г. Москва, Миусская площадь 9, e-mail: vnissok@list.ru • Р.Б. Комляшев – канд. техн. наук, доцент, e-mail: rareran@mail.ru • С.И. Ильина – канд. техн. наук, доцент, e-mail: electis@yandex.ru • О.А. Кайгородова – канд. техн. наук, доцент, e-mail: kaygorol@yandex.ru • О.В. Кабанов – доцент, e-mail: kab.ol.50@mail.ru

M.A. Nosyrev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Russian University of Chemical Technology D.I. Mendeleev, 125047 Russia, Moscow, Miusskaya Square 9, e-mail: vnissok@list.ru • R.B. Korniyashev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, e-mail: rareran@mail.ru • S.I. Ilyina – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, e-mail: electis@yandex.ru • O.A. Kaygorodova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, e-mail: kaygorol@yandex.ru • O.V. Kabanov – associate professor, e-mail: kab.ol.50@mail.ru