

## СПОСОБИ ОЧИЩЕННЯ БІОГАЗУ ВІД ДОМІШОК

*В. О. Портний, студент, portnoj.98@gmail.com*

*Науковий керівник – доцент Галушко І. А.*

*Миколаївський національний аграрний університет*

*У статті розглянуто поняття очистки біогазу і узагальнено результати досліджень різних науковців, які працювали над питанням шляхів досягнення найвищого ступеню чистоти біометану у складі біогазу.*

*Ключові слова: біогаз, домішки, десульфуризація, метан, газ.*

**Постановка проблеми.** В результаті загострення енергетичної кризи в світі дедалі більше уваги приділяється розробці біогазових технології та їх вдосконаленню. Біогаз, що має ряд серйозних переваг над вичерпним природним газом, має володіти якомога вищими показниками порівняно з традиційними джерелами енергії.

Проблема очищення біогазу є стає нагальним питанням екобіотехнології останніх десятиліть, і її вирішення дасть змогу отримувати не тільки якісне пальне чи утилізувати відходи виробництв, а й стати основою принципово нових підходів до винайдення й застосування.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Наявність великої кількості робіт з теми виробництва біогазу, його очищення і використання свідчать про високий інтерес до пошуку більш екологічних технології у енергетиці. Причому саме проблема очищення біометану від домішок є однією з найбільш розвинутих.

На сьогодні встановлено, що найвищий ступінь очистки біогазу при адсорбційному очищенні досягається при застосуванні цеоліту в якості наповнювача. Концентрація метану біогазу після його очищення природним цеолітом складає 93,3354%, що на 23% більше порівняно з використанням фільтрів з металевою стружкою і активованим вугіллям та на 29,1 % більше при використанні деревної стружки у якості наповнювача [1].

Економічно доцільною альтернативою відомим методам очистки біогазу використання цеоліту підтверджено і у роботі дослідників Раднаєва Д. Н. і Семенової О. П [2].

У 2013 році Максінко Л.М. запропоновано спосіб хемосорбційної очистки біогазу, що сприяє зменшенню енерговитрат на його очистку, а також додатково забезпечує одержання сульфату амонію, соді и і аміачної води, концентрацією 20 – 25% (вміст азоту – не менше 16,5 – 20,5%) [3].

Найбільший інтерес в останні роки представляють дослідження матеріалів для мембранної технології очистки, а також можливості її здешевлення [4], можливості комбінування різних методів очищення в установках [5] і математично–технічного обґрунтування технологій очищення [6].

**Постановка завдання.** Завданням даного дослідження було проведення аналізу різних досліджень щодо застосовуваних у галузі біоенергетики способів очищення біогазу від різноманітних газових і твердих домішок, а також визначення перспективних напрямків досліджень даного питання.

**Результати досліджень.** Біогаз – це газ, який одержують із органічних відходів в результаті життєдіяльності метанобактерій і має склад, подібний до природного газу: до 98% метану, а також сірководень, вуглекислий газ, воду тощо [7].

Порівняно з природним газом, біогаз має ряд переваг, серед яких можна виділити наступні:

1. Виробництво біогазу із біологічної сировини, а також його спалювання дає змогу віднести дані процеси до природного циклу вуглецю, що не приводить до накопичення природного газу в атмосфері і парникового ефекту. При спалюванні ж природного газу відбувається накопичення вуглекислого газу. Крім того, природний газ не є частиною атмосфери, оскільки видобувається з глибин землі.

2. Запаси нафти і природного газу вичерпні, на відміну від відновлюваного джерела енергії – біогазу.

3. Транспортування біогазу здійснюється на мінімальну відстань від джерел його виробництва – заводів, які знаходяться поруч з містами й селами [8].

Загалом, гази, що виробляються на основі анаеробного розщеплення органічних сполук, поділяються на газ стічних вод, газ вторинної переробки, газ з органічних відходів і біогаз залежно від використовуваних сировинних матеріалів, таких як шлам стічних вод, мул, гній, відходи рослинного або тваринного походження і біологічна сировина, і об'єднуються під спільним поняттям біогазу [9].

Біогазові технології розвиваються досить великими темпами, особливо в країнах, в яких добре розвинене сільське господарство. На сьогоднішній день максимальна кількість біогазових установок – близько 15 млн – діють в Китаї, на другому місці знаходиться Індія, де близько 10 млн установок, активно розвивається будівництво біогазових установок і в Європі. Сьогодні перше місце в Європі за кількістю діючих біогазових установок належить Німеччині – в 2010 р їх налічувалося понад 9000. Тільки 7% виробленого цими підприємствами біогазу надходить в газопроводи, решта – використовується для потреб виробника. У перспективі 10–20% використовуваного в країні натурального газу може бути замінено біогазом.

З точки зору масштабів застосування біогазу лідирує Данія: даний вид палива забезпечує майже 20% енергоспоживання країни. Серед інших європейських країн з високими темпами розвитку ринку біогазу варто виділити Великобританію, Швецію, Норвегію, Італію, Францію, Іспанію і Польщу.

В даний час європейський ринок біогазових установок оцінюється в 2 млрд доларів, за прогнозами, він повинен вирости до 25 млрд за 2020 р. У європейській практиці 75% біогазу виробляється з відходів сільського

господарства, 17% – з органічних відходів приватних домогосподарств і підприємств, ще 8% – каналізаційних очисних спорудах [10].

Станом на кінець III кварталу 2019 р. в Україні встановлено 70 МВт біогазових установок, зокрема: – 47 МВт – працюють на агровідходах; –23 МВт – на сміттєзвалищах [11].

У 2019 році у Вінницькій області на Ладижинській птахофабриці було побудовано першу чергу біогазового комплексу потужністю 12 МВт. Установа працює на курячому посліді та генерує електроенергію з біогазу і технологічний пар. Щороку виробництво електроенергії з біогазу користується ще більшим попитом. У 2018 р. біогазові потужності зросли на третину: із 34 МВт (21 установка) на кінець 2017 р. до 46 МВт (33 установки) на кінець 2018 року.

Для держави впровадження подібних проектів означає активізацію економіки, створення нових робочих місць, розвиток внутрішнього ринку виробництва місцевих видів палива [12].

Зрозуміло, що виробництво біогазу дозволяє утилізувати відходи на підприємствах агросектору, зменшувати обсяги сміттєзвалищ; генерувати енергію для власних потреб підприємств, заміщувати споживання газу, отримувати органічні добрива для сільського господарства й скорочувати шкідливі викиди [11].

Основну частину біогазу, незалежно від джерела походження, становить метан. Частка  $\text{CH}_4$  коливається в межах 40 – 70%. Значну частину біогазу може становити вуглекислий газ: 25– 55%. Інші елементи, присутні в біогазі – вода (до 10%), азот (менше 5%), кисень (менше 2%), водень, сірководень, аміак (менше 1%), механічні домішки. Як видно, основну частину газового баласту складають вуглекислий газ або оксид вуглецю (IV), сірководень, вода, механічні домішки [13].

Наявність таких домішок значно знижує якість даного біопалива і може спричинити негативні наслідки для виробництва, транспортування й використання.

Так сірководень призводить до корозії кольорових металів і алюмінію в газопроводах, а також магнітних вентилів й вентилів, що регулюють подачу газу. При спалюванні сірки утворюється двоокис сірки, що викликає в трубопроводах відпрацьованих газів корозію і стає причиною кислотних дощів у атмосфері. У зв'язку з цим очищенню від сірки приділяється велика увага.

Аміак також призводить до зменшення детонаційної стійкості і samozапалювання в камері згоряння. На відміну від  $\text{H}_2\text{S}$ , аміак при охолодженні біогазу утворює сполуки із сконденсованою водою. Вологість газу викликає проблеми з його використанням. Відомо, що біогаз на 100% насичений водяною парою, коли він виходить з ферментатора. Чим вище температура, тим більше води в біогазі.

Виділення зважених часток необхідно у всіх випадках з метою запобігання засмічення арматури і трубопроводів. Хлор – і фторовмісні вуглеводні призводять до корозійної небезпеки внаслідок утворення соляної та плавикової кислоти при конденсації продуктів згоряння в агрегаті [14].

На даний момент широке застосування в галузі очистки біогазу знайшли:

1. Фізична абсорбція водою і розчинами моноетаноламіну (MEA);
2. Хемосорбція на водних розчинах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  й  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;
3. Адсорбція на оксидах алюмінію і цеолітах [15].

Крім того, з метою видалення сірки й галогеновмісних сполук у біогазі проводять біологічну десульфуризацію та використовують спеціальні біофільтри. Серед ефективних методів видалення сірководневого газу з суміші особливе місце займає адсорбція з твердим шаром активованого вугілля. Широке застосування знаходить і конденсаційне просушування, принцип дії якого базується на відокремленні конденсату в результаті охолодження біогазу до температури нижче за температуру конденсації.

Результативним вважають і метод мембранного розділення метану й інших газових сполук, в основному вуглекислого газу [16].

Для видалення твердих домішок застосовують грубу фільтрацію на гравійному фільтрі [17].

У Європі, для підготовки біогазу до використання, найбільш популярним є промивання біогазу водою під великим тиском. Цей спосіб заснований на властивостях  $\text{CH}_4$  і  $\text{CO}_2$  по-різному розчинятися у воді. Біогаз спочатку очищається способом сепарації і стискається компресором приблизно до 3 бар, а потім до 9 бар. Потім біогаз в зворотному потоці тече абсорбційною колонкою, заповненою  $\text{H}_2\text{O}$ . Сирий газ там віддає такі речовини як  $\text{H}_2\text{S}$  – сірководень,  $\text{NH}_3$ – аміак,  $\text{CO}_2$ – двоокис вуглецю, можливий пил і мікроскопічні організми. Далі тиск води знижується, й всі речовини разом з нею виводяться з системи назовні [18].

Хемосорбційна очистка біогазу здійснюється в першому хемосорбері з 10% водним розчином їдкого натрію від вуглекислоти з утворенням соди, очистка в другому хемосорбері за допомогою концентрованої сірчаної кислоти від аміаку з утворенням сульфату амонію з вмістом азоту 21%, сірки — 24%. При цьому багаторазове пропускання біогазу кількох циклів бродіння через воду, хемосорбенти сприяють збільшенню концентрації корисних елементів у воді, хемосорберах. Для здійснення випробованого способу необхідна герметичність з'єднань між собою елементів біогазової установки та пристрою очистки біогазу – першого і другого хемосорберу з накопичувальною ємністю [3].

Сучасні розробки й винаходи для очищення біогазу комбінують декілька методів очищення в одній установці. Експериментальна установка по виділенню метану із газових сумішей з використанням ефективного селективного поглинача та мембранних первопораційних технологій, описана у роботі Буртної І. А із співробітниками [19], включає три основні апарати: абсорбер, мембранний адсорбційний апарат, мембранний первопораційний апарат.

Завантаження в установку поглинача (ефективного селективного розчинника) та продувка адсорбера газовою сумішшю – це операції підготовки

установки до роботи. Через запірний вентиль та редуктор газова суміш з балона подається до адсорбера, з якого через редуктор потрапляє у ресивер, далі через мембранний адсорбційний апарат збирається повітря. Продувка проводиться протягом 5 хвилин.

До верхньої частини абсорбера, де розташований розбризкувач, насосом із ємності подається поглинач, що стікає вниз по керамічній насадці.

При цьому він взаємодіє з газовою сумішшю, яка з балона через розподільний пристрій піднімається в верхню частину абсорбера. При контакті рідини та газової суміші відбувається селективне розчинення метану в ефективному поглиначі.

Газова суміш, бідна на метан, який може нести краплі поглинача через ресиве подається в мембранний адсорбційний апарат. Проходячи мембранний апарат газова суміш очищується від крапель поглинача і збирається в повітря. Охолодження абсорберу здійснюється холодною водою, яка подається в рубашку апарату.

Для визначення метану, який залишився в поглиначі, із ємності поглинач перекачується в наступну ємність. Із цієї ємності поглинач насосомпо замкнутому контуру прокачується через мембранний первопораційний апарат. В апараті частина поглинача проходить через мембранні елементи у вигляді пари, надходить в холодильник-конденсатор і зливається в колбу і вертається в останню ємність. При цьому порушується рівновага поглиначем і розчиненим в ньому метаном. Метан виділяється й поступає в ємності, в яких вимірюється його об'єм. Мембранний апарат і ємності обігріваються водою, температурою  $+30^{\circ}\text{C}$ , яка надходить з термостату.

При використанні мембранних технологій розділення метану та інших компонентів газу забезпечується завдяки різним швидкостям дифузії молекул різних газів [16]. Даний метод розділення ґрунтується на пропусканні крізь мембрану стиснутого компресором біогазу. Тиск біогазу за допомогою компресору може перевищувати 10 атм [1]. Метан, який має відносно маленьку молекулу, проходить крізь більшість мембран швидше, ніж наприклад, діоксид вуглецю чи більш складні вуглеводні сполуки. При цьому чистоту газу можна регулювати видом мембрани, її поверхнею, швидкістю потоку і кількістю ступенів розділення [16]. Однак створення тиску такої сили і подання його на мембранний модуль потребують значних затрат на самозабезпечення такої установки і досягають до 30% від виробленої нею ж енергії.

Для очистки біогазу від шкідливих домішок часто використовують фільтри з наповнювачем із природного цеоліту. Наявність каналів і порожнин у мікроструктурі цеолітів, а також достатня свобода руху катіонів і молекул води визначає унікальні властивості цеолітів. Нагрівання цеолітів призводить до їх зневоднення, що дозволяє адсорбувати всередину структури молекули різних речовин, що за своїми розмірами не перевищують діаметр вхідних пір.

У водному середовищі цеоліти легко обмінюють свої катіони на інші розчинені. В процесах адсорбції й іонного обміну цеоліти схильні до вибіркового поглинання одних іонів чи молекул. При зміні зовнішніх умов адсорбовані молекули можуть бути видалені з цеолітів, а обмінні катіони

замінені іншими, в результаті чого цеоліти регенеруються і можуть працювати у циклічному режимі [1].

Очищення від сірководню і галогенвмісних вуглеводнів здійснюється на діючих установках різними способами, одним з яких є біологічне десульфуровання. Як правило, воно проводиться в реакторі, при чому, таке знесірчення можливе і після виходу газу з реактору. Бактерії виду *Sulfobacter ohydans* за присутності кисню перетворює сірководень на звичайну просту сірку, що видаляється з реактора разом із залишками бродіння.

Необхідний кисень подається шляхом вдування повітря за допомогою компресора мінімального розміру.

Однак, дана технологія не доречна для підготовки біогазу до якості природного газу, оскільки збільшені таким чином концентрації азоту і кисню важко видаляються, що призводить до погіршення якості горіння газу. Серед недоліків також можна зазначити можливе окиснення метану й корозію металу реактору [20,21].

З метою запобігання вище перелічених недоліків можна проводити очистку поза реактором – на біофільтрах. Очистка на біофільтрах, при якій сірководень абсорбується миючим середовищем, може досягати швидкості розкладу до 99%, що призводить концентрацію залишкового газу менше за 50 ppm сірки [1].

Сірководень можна видалити і у адсорбері з твердим шаром активованого вугілля, яким протікає біогаз. У верхній частині циліндричної колони адсорберу, виготовленого з стійкої до корозійних впливів сталі, знаходиться отвір для завантаження сорбенту. Для подачі біогазу адсорбер оснащений вхідним трубопроводом зі стандартним під'єднуючим фланцем. Для адсорбції використовується активоване вугілля у вигляді дрібних гранул. У процесі очищення адсорбційний матеріал під дією виділення елементарної сірки деактивується, тому через певний час потрібна його заміна. Ефективність очищення коливається в межах від 96% до 99%.

Якщо необхідно видалити не тільки воду, а й водорозчинні гази й аерозолі, що виступають небажаними компонентами, проводять конденсаційну просушку. Охолодження біогазу, як правило, виконують у газопроводі. При прокладанні газопроводу створюється відповідна різниця висот і конденсат збирається у спеціальному конденсатозбірнику, розташованому у найглибшому місці газопроводу. Умовами для охолодження біогазу в газопроводі є достатня довжина газопроводу і його прокладання (за можливості) під землею.

Видалення кисню із сирого біогазу може мати значення для подачі біометану у мережі природного газу. В якості технологій підготовки газу добре зарекомендували себе каталітичне видалення на паладієво – платинових каталізаторах і хімічна адсорбція на мідних контактах. У роботі [22] можна ознайомитися з більш детальною інформацією з цього приводу.

### **Висновки і перспективи подальших досліджень.**

Очищення біогазу надзвичайно складна процедура підготовки біогазу до наступного застосування у різноманітних галузях. Залежно від сировини для його отримання біогаз як продукт може містити значну кількість домішок різної

хімічної природи. Найчастіше такими домішками є сірка різних форм, вуглекислий газ, кисень, вода і водорозчинні речовини, а також тверді речовини. Останні легко відділяються від газової суміші грубою фільтрацією, а для виокремлення газоподібних речовин застосовуються найрізноманітніші методи [13, 23].

Для процесу десульфуризації розроблено декілька технологій, наприклад біологічна знесірчення у та поза реактором, осадження сульфіда, абсорбція активованим вугіллям та внутрішнє хімічне знесірчення. Незважаючи на достатньо високі результати при їх застосуванні, всі вони мають ряд недоліків, зокрема неточне управління процесами, велика затратність або ж великі об'єми для утилізації.

Одним з найефективніших способів очищення біометану вважають мембранну технологію розділення. На сьогодні реалізовано всього декілька проектів і виявлено, що даний метод потребує значну кількість витрат електроенергії при великих втратах чистого метану.

Більшість проблем вищезазначених методів відкидаються у теорії кріогенних технологій, суть яких полягає у зрідженні газу шляхом ректифікації, хоча і потребують попередньої десульфуризації й сушки. Очищений за такою технологією біогаз має у складі більше 98% чистого метану, що відповідає високій якості даного джерела енергії [24].

Перспективними напрямками дослідження залишаються виявлення і випробування матеріалів наповнення установок [16], а також математичний розрахунок об'ємів відокремлених речовин, підвищення точності керування процесами і зниження витрат на технології [24].

### Список використаних джерел

1. Семенова О. П. Цеолит – наполнитель фильтра для очистки биогаза. *Вестник СВФУ им. М.К. Аммосова*. 2014. № 4. С. 47–50.
2. Раднаев Д.Н., Семенова О. П. Применение топливного фильтра на автомобиле с газобаллонным оборудованием для очистки биогаза с наполнителем из природного цеолита. *Вестник БГСХА им. В.Р. Филиппова*. 2015. № 3 (40). С. 88–91.
3. Максінко Л. М. Спосіб хемосорбційної очистки біогазу. *Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. Гжицького*. 2013. Т. 15 № 3(3). С. 386-391.
4. Буртна І. А., Ружинська Л. І., Мурашко М. М. Аналіз перспектив застосування первапораційних полімерних мембран для очищення біогазу *Восточно–Европейский журнал передовых технологий*. 2013. № 2(8). С. 33–37.
5. Идигенов, А. Б., Филатов М. И. Установка комбинированной очистки биогаза. *Вестник Саратовского государственного технического университета*. 2013. Т. 2, № 2 (71). С. 94–101.
6. Капустин Н. Ф. , Сунцова Ю. А. Способ и устройство очистки биогаза. *Механизация и электрификация сельского хозяйства : межведомственный тематический сборник*. Национальная академия наук Беларуси,

- Республиканское унитарное предприятие "Научно–практический центр Национальной академии наук Беларуси по механизации сельского хозяйства". Минск, 2010. Вып. 44, Т. 2. С. 106–110.
7. Токарчук Д. М., Яремчук О. В. Виробництво і використання біогазу в Україні: економічні і соціальні перспективи. *Збірник наукових праць Таврійського державного агротехнологічного університету (економічні науки)*. 2013. № 2(3). С. 338–346.
  8. Досвід Швеції з виробництва біогазу // Економічний розвиток громади. – Випуск 1. №6. – 2005 р. [Електронний ресурс] – Електрон. текст. дані. – Режим доступу: [www.ced.org.ua/ukr/Visnyk-6.doc](http://www.ced.org.ua/ukr/Visnyk-6.doc) – Назва з екрану.
  9. Спосіб і система очищення біогазу для вилучення метану [Електронний ресурс] – Електрон. текст. дані. – Режим доступу: <https://uapatents.com/12-100161-sposib-i-sistema-ochishhennya-biogazu-dlya-viluchennya-metanu.html> – Назва з екрану.
  10. Обзор производства биогаза в мире [Електронний ресурс] – Електрон. текст. дані. – Режим доступу: <http://www.biowatt.com.ua/analitika/obzor-proizvodstva-biogaza-v-mire> – Назва з екрану.
  11. Держенергоефективності: В Україні працюють біогазові установки загальною потужністю 70 МВт [Електронний ресурс] – Електрон. текст. дані. – Режим доступу: <https://www.kmu.gov.ua/news/derzhenergoefektivnosti-v-ukrayini-pracyuyut-biogazovi-ustanovki-zagalnoyu-potuzhnisty-70-mvt> – Назва з екрану.
  12. На Вінниччині на птахофабриці встановлено біогазову установку потужністю 12 МВт [Електронний ресурс] – Електрон. текст. дані. – Режим доступу: <https://saee.gov.ua/uk/news/2826> – Назва з екрану.
  13. Никулин Н. Ю., Кущев Л. А., Пакки В. И. Современная схема очистки биогаза от твердых и газообразных примесей. *Инновационные материалы и технологии* (xx научные чтения. Международная научно–практическая конференция. 2010. Том №2 С. 41–45.
  14. Набиуллина А. Р., Котляр М. Н. Очистка биогаза от примесей для применения в теплоэнергетике. YOUNG ELPIT 2015. Международный инновационный форум молодых ученых в рамках V Международного экологического конгресса «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно–транспортных комплексов». 2015. С. 232–237.
  15. Лосюк Ю. А., Орендаренко Г. В. Очистка биогаза до товарного продукта *Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. Энергетика: международный научно–технический журнал*. 2012. №4. С. 70–74.
  16. Друзьянова В. П., Петров Н. В. Цеолит и перспективы его использования при очистке биогаза. *Технические науки – от теории к практике*. 2013. № 18. С. 46–56.
  17. Баадер В. Биогаз: теория и практика (пер. с нем.) *Biogas in Theorie und Praxis*. М.: Колос, 1982. 148 с.



18. Садчиков А.В. Биогаз и методы его очистки. *Успехи современной науки и образования*. 2017. Т.5 №2. С. 47–49.
19. Буртна І. А., Ружинська Л. І., Гачечиладзе О. О. Мембранне очищення біогазу з використанням селективного розчинника. *Вост.–Европ. журн. передових технологій*. 2013. № 1/8. С. 45–48.
20. Ковалева Ю. К., Михайлов Н. М., Трубицын К. В. О способах очистки биогаза от сероводорода. *Энерго– и ресурсосбережение. Энергообеспечение*. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: материалы Всероссийской научно–практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (Екатеринбург, 15–18 декабря 2015 г.). Екатеринбург : УрФУ, 2015. С. 382–385.
21. Stefan Klinski Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. Leipzig: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.) 2006. P. 200.
22. Urban W., Girod, K., Lohmann, H. Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Bohn: Ergebnisse der Markterhebung. 2008. P. 123.
23. Рязанцев А. А., Глазков Д. В., Просяников Е. Д. Очистка биогаза от сероводорода. *Вестник Сибирского государственного университета путей и сообщений*. 2016. № 3. С. 19–24.
24. Подготовка газа и возможности его использования [Текст]: Руководство по биогазу. От получения до использования / М. Вайтхойзер, Ф. Шольвин, Эр. Фишер [и др.] *Агентство по возобновляемым ресурсам*. – Гюльцов–Прюцен, 2010. 215 с.

#### ***V. Portny METHODS PURIFICATION BIOGAS FROM IMPURITIES***

*The article considers the concept of biogas purification and summarizes the results of research by various scientists who have worked on ways to achieve the highest degree of purity of biomethane in biogas.*

*Key words: biogas, impurities, desulfurization, methane, gas.*