

This article has been presented in BIOS Forum 2020 event. In Russia, city of St. Petersburg. The event was go organized with AWARE project, by the AWARE project partner Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. The article is one of the CBC funded AWARE projects contributions for Educational, training program and knowledge building purposes.

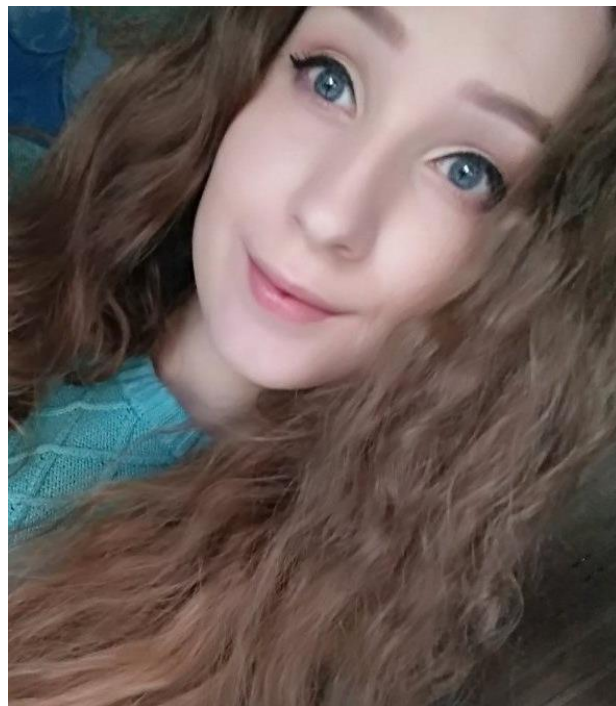
CBC KS1913 AWARE project "Against Waste: Activate Research and Education" is Funded by the European Union, the Russian Federation and the Republic of Finland.

The project is being implemented under the South-East Finland-Russia Cross-Border Cooperation Programme. The aim of the project is to increase ecological awareness of residents of Saint-Petersburg and Leningrad Region, university professors, researchers, students, businessmen and representatives of state structures of Saint-Petersburg and Leningrad Region as well as to acquire skills and expand opportunities for sustainable waste management.

ВЫБОР КРИТЕРИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ УРОВНЯ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАЩЕНИЯ С БИОГАЗОМ



Л.Н. Григорьев
СПбГУПТД ВШТЭ
198095, Санкт-Петербург, улица Ивана
Черных, дом 4



А.В. Семёнова
СПбГУПТД ВШТЭ
198095, Санкт-Петербург, улица Ивана
Черных, дом 4

***Аннотация.** Отмечены недостатки рекомендуемых технологий обращения с биогазом. Дана оценка известных показателей, используемых при выборе наилучших доступных технологий. Предложены дополнения, позволяющие применить показатели для оценки уровня совершенства технологий обращения с биогазом в направлении синтеза концентрированного метана и водорода.*

***Ключевые слова:** биогаз, метан, концентрация, эксергия, показатель эффективности технологии.*

Введение

В настоящее время всё большее внимание не только учёных, но и широкой общественности уделяется поиску альтернативных источников энергии. Одним из таких источников является биогаз – продукт анаэробного метанового разложения органической массы.

Известно, что биогаз содержит CH_4 , CO_2 , NOH , H_2 и примеси (H_2S , NOx , CO и др.). Энергетическая ценность биогаза обусловлена достаточно высоким содержанием в нём метана (до 60 – 87%). Однако, наряду с метаном в биогазе содержится немалое количество диоксида углерода (около 25 – 35%), что усложняет получение качественного топлива. Кроме того, присутствие в биогазе токсичных примесей требует их эффективного извлечения в соответствии с требованиями экологических нормативов.

Из отмеченного следует, что для широкого использования биогаза, как энергетического продукта, необходима его эффективная очистка от диоксида углерода и токсичных

примесей. Немаловажным в технологии обращения с биогазом является обеспечение постоянства его объёма и состава.

Все известные и разрабатываемые технологии обращения с биогазом могут быть успешно реализованы в промышленности, если при их проектировании использованы надёжные данные по объёму и составу газа. Можно, однако, отметить, что такие данные в литературе встречаются редко; при этом они ограничиваются, обычно, конкретным источником и временем проведения измерений (отбор и анализ газа) далеко не всех компонентов биогаза. Как правило, объём и состав биогаза редко увязываются с условиями его синтеза.

На сегодняшний день известно достаточно технологий обращения с биогазом, каждая из которых оценивается авторами как наилучшая доступная технология (НДТ). Однако обоснованной количественной оценки при этом обычно не приводится.

Цель работы заключается в оценке показателей, применяемых в химической технологии и энергетике для определения уровня их совершенства, и определения возможности их использования в системах обращения с биогазом.

Расчётная часть

Совершенство энергетических процессов оценивается в настоящее время путём составления и анализа эксергетических балансов. Эксергетический метод рекомендуется и для анализа химико-технологических систем [1]. Критерием качества процесса при этом является эксергетический КПД (η):

$$\eta = \sum E_{\text{вых}} / \sum E_{\text{вх}}, \quad (1)$$

где $\sum E_{\text{вых}}$ и $\sum E_{\text{вх}}$ – общие величины эксергии, выводимой из системы и вводимой в неё.

Применительно к выбросам ЗВ из химико-технологической системы в атмосферу (водные объекты) эксергия может быть определена из следующего соотношения [1]:

$$E_{\text{вых}} = P, T_{\text{ос}} P, T T dT + T_{\text{ос}} P_{\text{ос}}, T_{\text{ос}} P, T_{\text{ос}} V \cdot dP / T + C_i R T_{\text{ос}} \ln C_i C_{\text{иос}} + C_i E_p (T_{\text{иос}}, P_{\text{иос}}) \quad (2)$$

где P и T , $P_{\text{ос}}$ и $T_{\text{ос}}$ – давление и температура в системе и окружающей среде; V – объём системы; C_i и $C_{\text{иос}}$ – концентрация ЗВ в системе и окружающей среде; R – газовая постоянная; E_p – реакционная эксергия; T_i – эксергетическая температура, $T_i = (T - T_{\text{ос}}) / T$.

Первые два слагаемые соотношения (2) характеризуют термомеханическую составляющую эксергии выбросов ЗВ в атмосферу, третье слагаемое – концентрационную составляющую эксергии (E_k) и четвертое – реакционную составляющую эксергии (E_p). Термомеханическая эксергия представляет энергию механического (гидродинамического) движения и взаимодействия материалов, потоков и веществ, содержащихся в них; она обусловлена различием термодинамических и механических параметров вещества в материале, фазовом потоке и в окружающей среде. Концентрационная эксергия обусловлена выполнением работы по снижению концентрации ЗВ до требуемого значения. Химическая эксергия связана с изменением концентрации ЗВ вследствие протекания химического взаимодействия и обусловлена изменением термодинамических показателей химической реакции.

Из соотношения (2) нетрудно видеть, что при $P \approx \text{const}$, $T \approx T_{\text{ос}}$ и низкой концентрации ЗВ в выбросах $E_{\text{вых}} \approx 0$. Этот случай является характерным для систем санитарной очистки выбросов в атмосферу и очистки сточных вод, в частности, систем, в которых реализуется абсорбционный и адсорбционный методы. Для таких систем не представляется возможным оценить совершенство того или иного способа, используя эксергетический метод (на современной стадии его разработки). При этом, даже при наличии существенной разницы в значениях T и $T_{\text{ос}}$ (что характерно для термических способов обезвреживания) нет возможности должным образом оценить этим методом совершенство конкретного способа в физико-химическом отношении вследствие малых абсолютных значений E_k и E_p . Кроме того, при использовании эксергетического метода нет возможности оценить влияние на величину η концентраций сопутствующих веществ, выделяемых из выбросов и сбросов, наряду с основным ЗВ; при этом не ясно влияние на величину η концентраций других ЗВ, не

очищаемых рассматриваемым способом и выбрасываемых в атмосферу или сбрасываемых со сточными водами (учитывая, что концентрация таких ЗВ также обычно не высока). Применительно к санитарной очистке выбросов и сбросов возникают также неопределенности при расчёте реакционной эксергии, обусловленные выбором для рассматриваемого ЗВ вещества отсчета; в качестве такого вещества в эксергетическом анализе принимается такое, которое наиболее характерно и стабильно для природного состояния. Например, для сероводорода в качестве вещества отсчета может быть принят сульфат кальция. При этом работа по снижению концентрации сероводорода (в воздухе или воде) рассчитывается с учетом превращения его в сульфат кальция. Однако этот компонент может быть принят за вещество отсчёта и для других веществ, содержащих серу и характеризующихся различным воздействием на окружающую среду. Следует также отметить, что для вещества отсчета эксергия принимается равной нулю и его энергетическое, материальное и экологическое качество в системе не учитывается.

На наш взгляд, применение эксергетического метода может быть распространено и на системы обращения с биогазом. Однако для сравнительной оценки нескольких технологий метод требует совершенствования.

Для оценки систем обращения с биогазом в направлении извлечения из него сопутствующих метану и водороду веществ, представляется целесообразным использовать критерий, включающий в себя элементы энергетического и эксергетического методов. Основанием для этого является то, что анализ системы, для которой предусматривается сокращение выбросов, включает в себя анализ не только типовых процессов технологии, но и анализ соответствия состава очищенных (или обезвреженных) выбросов составу атмосферного воздуха. Такой критерий (показатель эффективности технологии – ПЭТ) может иметь следующий вид [2]:

$$\text{ПЭТ} = E_{\text{ф}}/E_{\text{мин}} \quad (3)$$

В выражении (3) величина $E_{\text{мин}}$ включает в себя затраты энергии, связанные только с получением товарного продукта из биогаза. Все остальные затраты энергии (включая и $E_{\text{мин}}$) составляют фактические затраты; величина $E_{\text{ф}}$ включает в себя энергию сырьевых материалов, поступающих в систему, и веществ, выводимых из нее, а также затраты на подогрев (охлаждение) потоков, их транспортировку и т.д. Следует отметить, что энергии материалов и веществ рассчитываются, исходя из величин свободных энергий их образования (ΔG).

К минимальным относятся энергетические затраты, необходимые для выполнения работы A_1 по снижению концентрации целевого ЗВ от начального значения C_0 до величины, определяемой нормативными требованиями (норматив ПДВ) для заданного источника выбросов $C_{\text{доп}}$:

$$A_1 = C_0 \cdot R \cdot T \cdot \ln(C_0/C_{\text{доп}}) \quad (4)$$

Нетрудно видеть, что величина A_1 представляет собой значение концентрационной эксергии, в которой концентрация ЗВ, принимаемая как стабильная для окружающей среды (вещество отсчёта) заменена на $C_{\text{доп}}$, устанавливаемую по нормативу НДВ (ПДВ).

Кроме того, к минимальным затратам энергии следует отнести энергию, затрачиваемую на проведение физико-химического превращения ЗВ (в газовой, жидкой или твердой фазах) – A_2 ; при этом представляется целесообразным оценивать эти затраты в первом приближении величиной свободной энергии Гиббса (ΔG_p) с учетом фазового и химического (молекула, ион) состояния ЗВ. Величина ΔG_p косвенно связана с реакционной эксергией, отличаясь веществом отсчета, которое в данном случае учитывает реальные особенности анализируемой технологии сокращения выбросов в сочетании с установленными санитарно-гигиеническими нормативами (норматив предельно допустимых выбросов ЗВ – ПДВ, из которого определяется величина $C_{\text{доп}}$, и максимально разовая предельно допустимая

концентрация ЗВ - ПДК_{мр}). В этом отношении величина ΔG_p является менее абстрактной по отношению к анализируемому процессу, чем реакционная эксергия.

Таким образом, для целевого ЗВ имеем:

$$E_{\text{мин}} = A_1 + A_2 = C_o \cdot R \cdot T \cdot \ln(C_o / C_{\text{доп}}) + \phi \cdot C_o \cdot \Delta G_p + \phi \cdot C_o \cdot \Delta G_{\phi}, \quad (5)$$

где ϕ – эффективность извлечения ЗВ в долях вследствие химического взаимодействия и фазового перехода; ΔG_{ϕ} – свободная энергия фазового перехода.

В случае использования способа сокращения, предусматривающего извлечение из выбросов нескольких ЗВ, минимальные затраты суммируются.

Фактические затраты энергии включают в себя минимально необходимые затраты на удаление из выбросов в атмосферу целевого ЗВ, а также минимальные затраты на сокращение в выбросах веществ, извлекаемых с соответствующей эффективностью одновременно с целевым ЗВ (A_3). Кроме того, к фактическим затратам следует отнести и затраты, необходимые для приведения качества очищенных выбросов и образующихся вследствие очистки (сокращения) вторичных материалов (жидких, твердых) к нормативным требованиям (A_4); при этом имеются в виду прежде всего концентрации сопутствующих ЗВ, не извлекаемых из выбросов в заданных условиях выбранным способом или извлекаемых с недостаточной эффективностью, а также концентрации этих и образующихся на их основе веществ в других фазах. В фактические затраты входят также минимальные затраты, обусловленные реализацией вспомогательных стадий процесса сокращения, таких, например, как регенерация не полностью использованных сырьевых веществ, конденсация и др (A_5). К фактическим относятся также и дополнительные затраты, включающие в себя расходы на транспортировку газовых, жидких и твердых потоков, энергию сырьевых материалов (веществ), образующихся продуктов и др.

Энергия сырья и продуктов приближенно может быть оценена по величине свободной энергии их образования ΔG_m . Затраты энергии на транспортировку потоков газов (V_g), жидкости (V_j) и твердых материалов (V_t) определяются в сопоставимых размерностях по известным формулам [3]. Энергия потоков или составляющих их компонентов, выводимых из системы сокращения выбросов с целью полезного использования (E_p), исключается из фактических затрат, что обуславливает и снижение величины ПЭТ, стимулируя, тем самым, стремление к совершенствованию процесса в направлении максимального использования вторичных материалов.

Таким образом для фактических затрат имеем:

$$E_{\phi} = E_{\text{мин}} + A_3 + A_4 + A_5 + \Delta G_m + Q - E_p, \quad (6)$$

где $A_3 = C_{\text{доп}} \cdot R \cdot T \cdot \ln(C_{\text{доп}} / \text{ПДК}_{\text{мр}})$; $V_g = V \cdot \Delta P / \eta_1 \eta_2$, $V_j = L \cdot \rho \cdot g \cdot H / \eta_1 \eta_2$ (здесь V – расход потока газов, ΔP – гидравлическое сопротивление газоочистного аппарата, η_1, η_2 – коэффициенты полезного действия вентилятора (насоса) и двигателя, L – расход жидкого потока, ρ – плотность жидкого потока, g – ускорение свободного падения, H – требуемый напор насоса, $Q = V_g + V_j + V_t$).

Приведены результаты расчёта показателя ПЭТ для установки каталитического получения синтез-газа на основе биогаза производительностью $500 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$. Данные расчёта позволили выявить недостатки технологии, на основе которых предложено её улучшение.

Выводы

Выявлены недостатки эксергетического метода применительно к оценке технологий обращения с выбросами в атмосферу и с биогазом, в частности.

Для определения уровня технологии обращения с биогазом предложено использовать эксергетический метод в котором расчёт реакционной эксергии проводится на основе свободной энергии образования, фазового и химического превращений компонентов, а также с учётом их предельно допустимых для атмосферного воздуха концентраций.

Библиографический список:

1. Бродянский В.М. Эксергетический метод и его применение/В.М. Бродянский, В. Фратшер, К. Михалек.– М.: Энергоатомиздат, 1988. – 288 с.
2. Григорьев Л.Н. Критериальная оценка и выбор наилучшей доступной экологической технологии//Безопасность жизнедеятельности. – 2010.– №2, с. 21-26.
3. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию/ Ю.И. Дытнерский, Г.С. Борисов, В.П. Брыков и др. – М.: Альянс, 2010. – 496 с.

SELECTION OF CRITERIA FOR ASSESSING THE LEVEL OF BIOGAS HANDLING TECHNOLOGY

A.V. Semenova*, L.N. Grigoriev

SPbSUITD HSTE

198095, Russia, St. Petersburg, Ivan Chernykh St., Building 4

E-mail: *kiko.black.neko@gmail.com

Abstract. *The disadvantages of the recommended biogas handling technologies are noted. Yes, an assessment of the known metrics used in selecting the best available technology. Supplements are proposed that allow the use of indicators to assess the level of perfection of technologies for handling biogas in the direction of the synthesis of concentrated methane and hydrogen.*

Keywords: *biogas, methane, concentration, exergy, technology efficiency indicator.*