

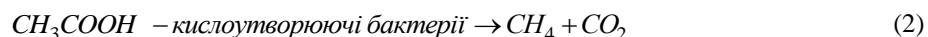
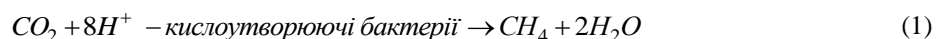
УДК 66.045.01

Перевертайленко О.Ю., ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., Ніколаїдіс Г.Н., Капустенко П.О., Арсеньєва О.П.

# **ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСУ КОРОТКОЦИКЛОВОЇ АДСОРБЦІЇ ІЗ ЗМІННИМ ТИСКОМ У ВИРОБНИЦТВІ БІОМЕТАНУ**

**Вступ.** Важливою умовою енергетичної безпеки України є максимальне зменшення залежності від імпорту енергоносіїв. На сьогоднішній день альтернативні джерела енергії поширюють свої позиції у енергобалансі країн світу. Згідно даних Міжнародного енергетичного агентства ІЕА, у 2010 році 13,1 % первинної енергії у світі було вироблено з відновлювальних джерел, більшу частину яких складала біомаса – 9,9 % первинної енергії [1]. Важливою складовою використання біомаси є виробництво та використання біогазу – суміші метану та двоокису вуглецю. Загальне виробництво біогазу у Європейській Спільноті ( формат ЄС-25 ) у 2010 році склало 10,9 мільйонів тон палива у нафтовому еквіваленті. Біогаз використовується як енергоносіє для виробництва теплової та електричної енергії, а також як сировина для виробництва біометану, що є еквівалентом природного газу. У 2011 році у ЄС 56,7 % біо-газу було вироблено на біогазових установках, що використовують як сировину відходи агропромислового комплексу і спеціально вирощену рослинну сировину, 31,3 % отримано на полігонах твердих побутових відходів, 12 % – на станціях очистки стічних вод [1,2]. Потенційний обсяг базового ринку біогазу в Україні може бути освоєний до 2030 року, у цілому його можна оцінити як перспективний. Паралельно з виробництвом електричної та теплової енергії доцільно виробляти біометан для прямого заміщення природного газу [2].

**Викладення основного матеріалу.** З біомаси біогаз отримують в результаті її анаеробного бродіння (далі – анаеробного процесу). Перша стадія анаеробного процесу, як правило, включає конверсію складних органічних сполук у простіші органічні сполуки, а потім – у органічні кислоти, більшою частиною, у оцтову, за допомогою кислотоутворюючих бактерій. Ідентифіковано два основних механізми утворення метану з продуктів анаеробного бродіння [3]:



Суміш утворених метану та двоокису вуглецю є біогазом, який також містить сірководень, аміак та інші домішки. Для отримання метану відповідної якості, який можна закачувати у газові мережі, треба очистити біогаз від домішок, насамперед від сірководню, а потім відділити двоокис вуглецю.

Отримання біометану з біомаси за допомогою анаеробного процесу можна представити за допомогою функціональної схеми, що приведена на рис.1.

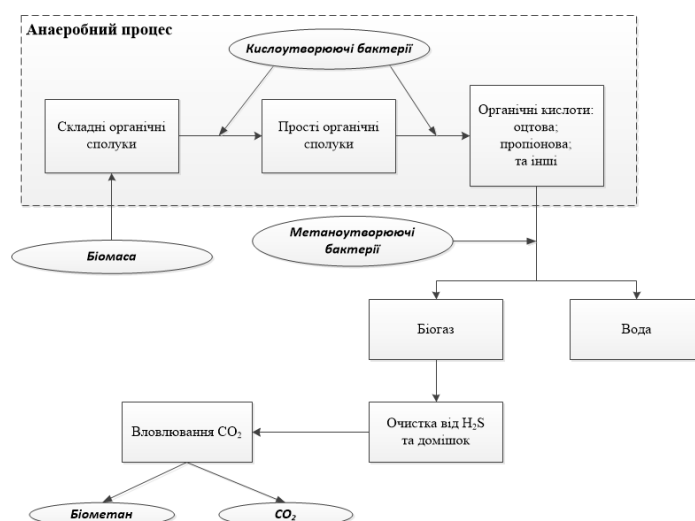


Рисунок 1 – Принципова функціональна схема отримання біометану з біомаси

Таким чином, за допомогою анаеробного процесу з біомаси можна отримати два товарних продукти – метан як паливо, та двоокис вуглецю як сировину для вироблення зварювального газу, рідкої вуглекислоти та сухого льоду, а також як сировину для харчової промисловості та для вироблення іншої продукції.

Основною сировиною біогазу, отриманого за допомогою анаеробного процесу, з якого виробляють біометан у Європі є енергетичні рослини, гній крупної рогатої худоби, свиней та пташиний послід. У склад такого біогазу входить метан (60–75 %), двоокис вуглецю (20–40 %), сірководень (1–3 %), сілоксани, аміак тощо.

За даними аналітичного огляду, наведеними у [4], технологія коротко циклової адсорбції із змінним тиском (КАЗТ) для виробництва біометану посідає третє місце за поширеністю у Європі: біля 40 установок. Відзначено, що технологія КАЗТ у середньому у 1,8–2 рази менш енергоємна, ніж абсорбційні технології. Максимальна пропускна спроможність існуючих установок КАЗТ складає 2000 Нм<sup>3</sup>/годину по біогазу.

Адсорбція є результатом сильної молекулярної взаємодії між газовим потоком та поверхнею твердих матеріалів з великою поверхнею контакту. Такими матеріалами є активоване вугілля, цеоліти (природні або штучні), а також металоорганічні координаційні сполуки, наприклад, матеріали, імпрегновані амінами. Газ подається на шар адсорбенту, CO<sub>2</sub> адсорбується, а решта проходить крізь шар адсорбенту. Адсорбент, насичений двоокисом вуглецю, піддають регенерації з видаленням останнього із адсорберу.

Під час КАЗТ газова суміш проходить крізь шар або низку шарів адсорбенту під підвищеним тиском (0,1–2,0 МПа) та невисокої температурі (25–75 °C) [5] до досягнення потрібної рівноваги за потрібним компонентом у шарі адсорбенту на виході з адсорбера, після чого адсорбент регенерують, знижуючи тиск здебільшого до вакууму. Після регенерації адсорбент є готовим до нового циклу.

Порівняльно з процесами коротко циклової адсорбції, що базується на зміні температур (КАЗТр) КАЗТ є кращим, оскільки КАЗТр потребує великих енерговитрат на підігрів газових потоків. Тому у процесах отримання біометану із біогазу з процесів короткоциклової адсорбції застосовується КАЗТ.

Основними позитивними рисами, притаманими КАЗТ, є нижчі капітальні витрати, нижче споживання теплової енергії, відсутність проблеми корозії, компактність установок та порівняльна простота їх експлуатації [6]. Але, аналізуючи матеріали, що приведені, наприклад, у [4,6,7], для адсорбційних процесів вловлювання CO<sub>2</sub>, включаючи КАЗТ, як і для абсорбційних процесів, регенерація є лімітуючою стадією.

Зараз поширені процеси КАЗТ з використанням у якості адсорбентів цеолітів, активованого вугілля, сполук, імпрегнованих амінами, гідротальківтів (Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>16</sub> · 4H<sub>2</sub>O). Процес із використанням цеолітів дає високу чистоту отриманого двоокису вуглецю, але потребує глибшого вакууму, ніж інші адсорбенти, що приводить до значних витрат енергії на створення вакууму. Для регенерації аміноімпрегнованих адсорбентів потрібно підвищити температуру регенерації десь до 110–115 °C. Для регенерації гідротальківтів наряду із зниженням тиску потрібен підігрів до температур, вищих за 170 °C.

Тому для інтенсифікації процесу КАЗТ потрібні дослідження, спрямовані на зниження різниці тисків процесів адсорбції-регенерації, а також пошук простих та ефективних методів підвищення температури у процесі регенерації адсорбенту.

Технології із використанням надвисокочастотного (НВЧ) випромінювання на сьогоднішній день знаходять все більше імплементацій у процесах та виробництвах різних галузей різних секторів економіки. Зокрема, нагрів із застосуванням НВЧ-поля на відміну від інших фізичних методів нагріву – кондуктивного та конвективного – передбачає об'ємність тепловиділення у діелектричному середовищі, що підігрівається. Коректний вибір параметрів НВЧ-поля дозволяє досягти рівномірності розподілу температур усередині матеріалу, що нагрівається. Це дозволяє уникнути теплових втрат і пов'язаного з цим надлишкового споживання теплової енергії. Серед інших переваг НВЧ-підігріву можна визначити його безконтактну природу, а також високу швидкість розігріву [8]. Як показали результати експериментальних випробувань, виконаних у Еймському дослідницькому центрі NASA [9], дія НВЧ-поля частотою 2,45 ГГц на такі адсорбенти, як активоване вугілля та цеоліт 13X дозволила суттєво пришвидшити процес десорбції двоокису вуглецю, слідів органічних сполук та вологи. Показано також, що варіація частоти дозволяє розширити коло адсорбентів, з якими можна працювати НВЧ-полем для пришвидшення десорбції. У роботі [10] наведено результати дослідження застосування НВЧ-випромінювання на коротко цикловий процес десорбції вловленого NO<sub>x</sub> з поверхні адсорбенту. Показано, що дія НВЧ-поля пришвидшує процес десорбції майже у п'ять разів. У технічному рішенні

згідно [11] представлено застосування НВЧ-випромінювання у процесі десорбції вуглеводнів з поверхні адсорбенту шляхом підігріву останнього.

Таким чином, застосування НВЧ-поля може бути позитивним фактором, що інтенсифікує процес десорбції в установках КАЗТ. Але дуже мала чисельність публікацій вказує на те, що проблема знаходиться тільки у початковій стадії систематичних наукових досліджень. Систематизація полягає у формуванні конкретних шляхів досліджень, а саме:

- визначення реципієнту НВЧ-випромінювання у процесі десорбції;
- дослідження діелектричних властивостей адсорбентів, що застосовуються або можуть застосовуватися у процесі вловлювання діоксиду вуглецю у виробництві біометану з біогазу за допомогою процесу КАЗТ;
- дослідження витрат електроенергії для нагріву різних адсорбентів;
- дослідження ефекту впливу НВЧ-випромінювання на різницю тисків процесів адсорбції-десорбції для КАЗТ
- техніко-економічні дослідження.

**Висновки.** Проведено аналіз наявних технологій отримання біометану із біогазу шляхом короткоциклової адсорбції із змінним тиском. Виявлені позитивні аспекти застосування надвисокочастотного випромінювання у процесі регенерації адсорбенту. Сформульовані перспективні напрями майбутніх досліджень.

**Подяка.** Роботу виконано за підтримкою Європейської Комісії, проект DISKNET PIRSES-GA-2011-294933.

#### Література

1. Renewables Information. IEA 2010; Europe in figures – Eurostat Yearbook 2010 – Access page: [www.iea.org/stats](http://www.iea.org/stats).
2. Гелетуца Г.Г. Перспективи виробництва і використання біогазу в Україні / Гелетуца Г.Г., Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б. // Аналітична записка БАУ №4, 31 травня 2013 р. - Біоенергетична Асоціація України, 2013. – 22 с.
3. Biosolids treatment process: in Handbook of Environment Engineering, Volume 6 / Ed. By L.K. Wang, N.K. Shammass, Yung-Tse Hung. - Humana Press, 2007. - 831 pp.
4. Niesner J. Biogas Upgrading Technologies: State of Art Review in European Region / J. Niesner, D. Jecha, P. Stehlik // Chemical Engineering Transactions. - 2013. – Vol.35. - p. 517–522.
5. Поглощение CO<sub>2</sub>: традиционные подходы и современные методы, основанные на использовании жидкостей / Е.И. Привалова, П. Мяки-Арвела, Д.Ю. Мурзин, Ю.-П. Никкола // Успехи химии. – 2012. – Т.81, №5. - с. 435–457.
6. Advances in Natural Gas Technology / Ed. by Hamid Al-Megren. - Intech Open Science, 2012. - 542 pp.
7. Siriwardane R.V. Adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on Natural Zeolites / R.V. Siriwardane, Ming Shing Shen, E.P. Fisher // Energy and Fuels. - 2003. - Vol.17. - p. 571–576.
8. Диденко А.Н. СВЧ-энергетика. Теория и практика. – Москва: «Наука», 2003. - 446 с.
9. Atwater J.E. Microwave-Powered Thermal Regeneration of Sorbents for CO<sub>2</sub>, Water Vapor and Trace Organic Contaminants / J.E. Atwater, B. Luna et al. // 27<sup>th</sup> International Conference on Environmental Systems: Lake Tahoe, Nevada, July 14–17, 1997. SAE Technical Paper Series 972430. - p. 1–11.
10. Hyun-Seog Roh. Abatement of NO<sub>x</sub> through the Absorption-Desorption Cycle Assisted by Microwave Irradiation / Hyun-Seog Roh et al // Journal Ind. Eng. Chem. -2001. – Vol.7, No.5. - p. 326–331.
11. Универсальный револьверный реактор-адсорбер для углеводородов с теплоподводом на основе СВЧ излучения. / Бахонин А.В. и др. // Патент РФ № 2 500 466 C1, МПК В 01 J 19/ 00, заявл.05.07.2012, опубл. 10.12.2013 бюлл. №34.

#### Bibliography (transliterated)

1. Renewables Information. IEA 2010; Europe in figures – Eurostat Yearbook 2010 – Access page: [www.iea.org/stats](http://www.iea.org/stats).

2. Geletuha G.G. Perspektivi virobnitstva i vikoristannya biogazu v Ukraini. Geletuha G.G., Kucheruk P.P., Matveev Yu.B. Analitichna zapiska BAU #4, 31 travnya 2013 r. Bioenergetichna Asotsiatsiya Ukraini, 2013. – 22 p.
3. Biosolids treatment process: in Handbook of Environment Engineering, Volume 6. Ed. By L.K. Wang, N.K. Shammass, Yung-Tse Hung. Humana Press, 2007. 831 pp.
4. Niesner J. Biogas Upgrading Technologies: State of Art Review in European Region. J. Niesner, D. Jecha, P. Stehlik. Chemical Engineering Transactions. 2013. – Vol. 35. p. 517–522.
5. Pogloschenie SO<sub>2</sub>: traditsionnyie podhodyi i sovremennyye metodyi, osnovannyye na ispolzovanii ionnyih zhidkostey. E.I. Privalova, P. Myaki-Arvela, D.Yu. Murzin, Yu.-P. Nikkola. Uspehi himii. – 2012. – T.81, #5. p. 435–457.
6. Advances in Natural Gas Technology. Ed. by Hamid Al-Megren. Intech Open Science, 2012. 542 pp.
7. Siriwardane R.V. Adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on Natural Zeolites. R.V.Siriwardane, Ming Shing Shen, E.P. Fisher. Energy and Fuels. 2003. Vol.17. p. 571–576.
8. Didenko A.N. SVCh-energetika. Teoriya i praktika. – Moskva: «Nauka», 2003. 446 p.
9. Atwater J.E. Microwave-Powered Thermal Regeneration of Sorbents for CO<sub>2</sub>, Water Vapor and Trace Organic Contaminants. J.E. Atwater, B. Luna et al. 27th International Conference on Environmental Systems: Lake Tahoe, Nevada, July 14–17, 1997. SAE Technical Paper Series 972430. p. 1–11.
10. Hyun-Seog Roh. Abatement of NO<sub>x</sub> through the Absorption-Desorption Cycle Assisted by Microwave Irradiation. Hyun-Seog Roh et al. Journal Ind. Eng. Chem. 2001. – Vol.7, No.5. p. 326–331.
11. Universalnyi revolvornyiy reaktor-adsorber dlya uglevodorodov s teplopodvodom na osnove SVCh izlucheniya. Bahonin A.V. i dr. Patent RF # 2 500 466 S1, MPK B 01 J 19/ 00, zayavl.05.07.2012, opubl. 10.12.2013 byull. #34.

УДК 66.045.01

Перевертайленко А.Ю., Товажнянский Л.Л., Николаидис Г.Н., Капустенко П.А., Арсеньева О.П.

#### **ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА КОРОТКОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ С ПЕРЕМЕННЫМ ДАВЛЕНИЕМ В ПРОИЗВОДСТВЕ БИОМЕТАНА**

Проведен анализ доступных технологий производства биометана из биогаза путем применения короткоциклового адсорбции с переменным давлением. Выявлены позитивные аспекты сверхвысокочастотного излучения в процессе регенерации адсорбента. Сформулированы перспективные направления будущих научных исследований.

Perevertaylenko O.Yu., Tovazhnyanskyy L.L., Nikolaidis G.N., Kapustenko P.O., Arsenyeva O.P.

#### **PROBLEMS AND PERSPECTIVES OF PRESSURE SWING ADSORPTION ENHANCEMENT FOR BIOMETHANE PRODUCTION**

The analysis of available technologies of biomethane production from biogas with pressure swing adsorption was carried out. The positive aspects of use the microwave irradiation during regeneration stage were found. The promising ways for future researches were formulated.