

Хімічні науки

УДК 662.767.2

Ружинська Людмила Іванівна

кандидат технічних наук, доцент,

доцент кафедри біотехніки та інженерії

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Ruzhinska Lyudmila Ivanovna

кандидат технических наук, доцент,

доцент кафедры биотехники и инженерии

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

Ruzhinska Lyudmila

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,

Associate Professor of the Department of Biotechnology and Engineering

National Technical University of Ukraine

«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Періжок Денис Дмитрович

студент кафедри біотехніки та інженерії

Національного технічного університету України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Перижок Денис Дмитриевич

студент кафедры биотехники и инженерии

Национального технического университета Украины

«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

Perizhok Denys

Student of the Department of Biotechnology and Engineering

National Technical University of Ukraine

«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

АНАЛІЗ МАСООБМІНУ В АБСОРБЕРІ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ БІОГАЗУ
АНАЛИЗ МАССООБМЕНА В АБСОРБЕРЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ
БИОГАЗА
ANALYSIS OF MASS-EXCHANGE IN THE ABSORBER FOR BIOGAS
PURIFICATION

Анотація. Проведено аналіз масообміну в абсорбері з барботером і механічним перемішуючим пристроєм для очищення біогазу від вуглекислого газу шляхом хемосорбції водним розчином моноетаноламіну.

Ключові слова: біогаз, вуглекислий газ, очищення, хемосорбція, абсорбер.

Аннотация. Проведен анализ массообмена в абсорбере с барботером и механическим перемешивающим устройством для очистки биогаза от углекислого газа путем хемосорбции водным раствором моноэтаноламина.

Ключевые слова: биогаз, углекислый газ, очистка, хемосорбция, абсорбер.

Summary. Mass-exchange analysis in the absorber with a bubbler and a mechanical mixing device for the purification of biogas from carbon dioxide by chemisorption with aqueous solution of monoethanolamine has been carried out.

Key words: biogas, carbon dioxide, purification, chemisorption, absorber.

Як свідчить досвід європейських країн використання анаеробної конверсії органічних відходів в біогаз, основним компонентом якого є метан, дозволяє зменшити споживання природного газу.

Для ефективного використання в енергетичних установках з біогазу необхідно вилучити баластні домішки, зокрема, вуглекислий газ і

сірководень, сумарний вміст яких у біогазі може складати до 50 %. Серед відомих процесів очищення біогазу від сірководню і вуглекислого газу найбільш перспективним, на наш погляд, є процес хімічної абсорбції водним розчином моноетаноламіна, який можна використовувати при атмосферному тиску.

Вилучення сірководню і вуглекислого газу з суміші з метаном шляхом хімічної абсорбції водним розчином моноетаноламіна використовується при очищенні природного газу, у виробництві конвертованого газу шляхом каталітичної конверсії окису вуглецю. В промисловості для проведення процесу хемосорбції конвертованого газу використовують насадкові абсорбери, барботажні абсорбери з високошаровими тарілками, абсорбери з частково затопленою насадкою. Продуктивність за конвертованим газом насадкових абсорберів близько $100000 \text{ м}^3/\text{год}$, барботажних абсорберів з високошаровими тарілками близько $200000 \text{ м}^3/\text{год}$, абсорберів з частково затопленою насадкою близько $50000 \text{ м}^3/\text{год}$ [3]. В біогазових установках з середньою продуктивністю за біогазом $(500-1000) \text{ м}^3/\text{год}$, низькі витрати газової фази не дозволяють забезпечити ефективний гідродинамічний режим роботи в абсорберах тих типорозмірів і конструкцій, які випускаються машинобудівною промисловістю, що викликає необхідність розроблення нових конструкцій.

Ефективний гідродинамічний режим роботи в абсорберах для проведення процесу хемосорбції забезпечується створенням розвиненої міжфазної поверхні. Аналіз літературних джерел та попередні теоретичні дослідження показують, що розвинену міжфазну поверхню можна створити в абсорберах з барботерами та механічними перемішуючими пристроями. На рисунку показана схема такого абсорбера.

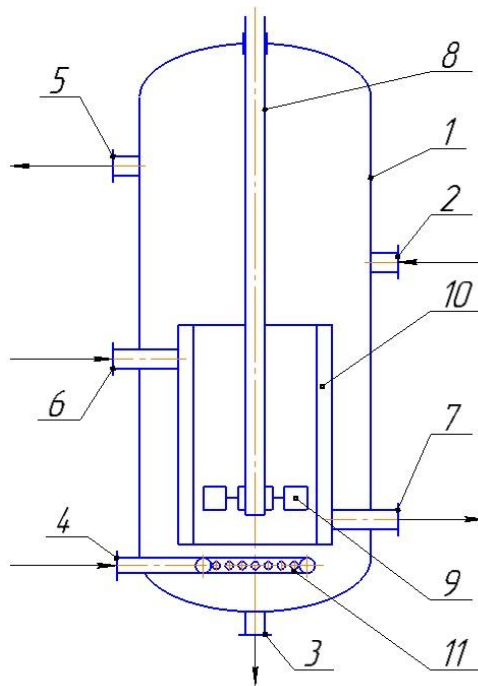


Рис. 1. Схема абсорбера з барботером та механічним перемішуючим пристроєм

Абсорбер складається з корпусу 1 з штуцерами 2-7, а також з вертикального валу 8 з мішалкою 9, яка розміщена в нижній частині циркуляційного циліндра 10 з кільцевими каналами для підведення теплоносія. Під мішалкою встановлений газорозподільчий пристрій 11 у вигляді згорнутої в тор перфорованої трубки.

Абсорбер працює наступним чином: в корпус 1, через штуцер 2 подається абсорбент, а біогаз – через штуцер 4 та отвори перфорованої трубки газорозподільчого пристрою 11. Газ, що проходить через отвори – барботує у рідині. Бульбашки біогазу інтенсивно диспергуються мішалкою 9, яка закріплена на валу 8. Утворена газорідинна суміш піднімається вгору всередині циркуляційного циліндра 10, в кільцевий канал якого, через штуцер 6 підводиться, а через штуцер 7 відводиться теплоносій, який забезпечує необхідну для проведення процесу температуру. Збагачений газ з газорідинної суміші виводиться через штуцер 5, а рідина – через циркуляційну зону між корпусом 1 та зовнішньою поверхнею

циркуляційного циліндру поступає вниз абсорбера та відводиться через циліндр 3.

Для вибору конструкції і розмірів абсорберів в залежності від продуктивності біогазової установки необхідно оцінити інтенсивність процесів поглинання баластних газів в абсорбері.

Відомо, що коефіцієнт масовіддачі та об'ємний коефіцієнт масовіддачі в рідкій фазі при протіканні хімічної абсорбції значно вищий в порівнянні з фізичною абсорбцією і визначаються рівняннями [1]:

$$\beta_p^* = \beta_p \cdot \Phi,$$

$$\beta_{pV}^* = \beta_p \cdot \Phi \cdot a,$$

Де β_p – коефіцієнт масовіддачі при фізичній абсорбції;

a – питомої поверхня контакту фаз;

Φ – коефіцієнт прискорення, що показує в скільки разів коефіцієнт масовіддачі при хімічній абсорбції перевищує коефіцієнт масовіддачі при фізичній абсорбції за умов однакової рушійної сили процесу .

Коефіцієнт прискорення Φ залежить від коефіцієнтів дифузії D_{pCO_2} баластних домішок і D_{MEA} реагента (моноетаноламіна) в розчині, концентрації баластних домішок на поверхні розділу фаз A_p , констант швидкості реакцій r_o і r_n .

Питома поверхня контакту фаз a в абсорберах з барботером та механічним пристроєм визначається за формулою [2]:

$$a = 1,44(\varepsilon_N^{0,6} \cdot \rho_p^{0,2} / \sigma_p^{0,6}) \left(\frac{W_2}{u_\sigma} \right)^{0,5};$$

З формули зрозуміло що площа міжфазної поверхні залежить від властивостей розчину MEA , ε_M питомої дисипації механічної енергії , що вводиться в апарат перемішуючим пристроєм, співвідношення швидкостей W_2 газу та u_σ спливання бульбашок газу, що визначається за формулою [2]:

$$u_{\sigma} = 1,5 \left[\sigma_p g (\rho_p - \rho_z) / \rho_p^2 \right]^{0,25}.$$

Розрахунок коефіцієнта масовіддачі при фізичній абсорбції виконується за критеріальними рівняннями виду:

$$Sh = f(Re, Sc).$$

Конкретний вид критеріального рівняння обирається в залежності від конструкції абсорбера. Для апаратів з барботером та механічним перемішуючим пристроєм в літературі пропонують критеріальне рівняння [2]:

$$Sh = 0,33 \left(\frac{n \cdot d_m \cdot d_{\sigma}}{v_p} \right)^{0,6} (Sc)^{0,5}.$$

Діаметр бульбашок d_{σ} і коефіцієнт масовіддачі β_p – для апаратів з барботером та механічним перемішуючим пристроєм знаходять за формулами [2]:

$$d_{\sigma} = 4,15 (\sigma_p^3 / \rho_p \varepsilon_N^2)^{0,2} \cdot \varphi_z^{0,5} + 0,0009,$$

$$\beta_p = \frac{Sh \cdot D_{CO_2}}{d_{\sigma}}.$$

Коефіцієнт прискорення Φ залежить від значень кінетичного R , стехіометричного M та дифузійного θ параметрів, які знаходять з рівнянь [3]:

$$R = \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot r_n \cdot B_0^{\beta} \cdot D_{pCO_2} \cdot A_p^{\alpha-1} / \beta_p};$$

де $n=2$; $\beta=1$; $\alpha=1$.

$$M = \frac{B_0}{n \cdot A_p};$$

$$\theta = \frac{D_{MЭA}}{D_{pCO_2}};$$

$$\Phi = \frac{2(M\sqrt{\theta} + 1)}{1 + \sqrt{1 + 4(M\sqrt{\theta} / R^2)}}.$$

Згідно даним наведеним в літературних джерелах поглинання вуглекислого газу водними розчинами моноетаноламіну при помірних ступенях карбонізації і гідродинамічному режиму швидкість оберненої хімічної реакції є незначною, а константу прямої реакції r_n можна знайти за формулою [3]:

$$\lg r_n = 11,07 - 2140 / T;$$

Концентрацію вуглекислого газу в біогазі A_z та рівноважну концентрацію вуглекислого газу в рідкій фазі A_p знаходять за формулами [4]:

$$A_z = \frac{y_z \cdot P \cdot T_0}{22,4 \cdot P_0 \cdot T};$$

$$A_p = \frac{A_z}{m_1};$$

Для визначення константи фазової рівноваги m_1 з поправкою на іону силу водного розчину моноетаноламіну в [4] запропонована формула:

$$m_1 = \frac{m}{1 - (K_z^- + \sum K^- z^+ + \sum K^+ z^-) \cdot B_0^{0,75}};$$

де:

$$m = m_{px} \frac{M_p}{\rho_p RT};$$

m_{px} – константа фазової рівноваги для водних розчинів *кПа*;

M_p – мольна маса розчину МЕА, *кг/кмоль*.

Для кількісної оцінки процесів масообміну в абсорберах з барботером та механічним перемішуючим пристроєм вибраний абсорбер з номінальним об'ємом $V_n = 3,2 \text{ м}^3$, діаметром $D = 1,2 \text{ м}$, діаметром шестилопатевою турбінної мішалки $d_m = 0,32 \text{ м}$. Витрати біогазу $500 \text{ м}^3/\text{год}$,

вміст вуглекислого газу в газовій фазі на вході в абсорбер 40 %. Частота обертів мішалки $n = 2,67 \text{ c}^{-1}$. За запропонованими формулами виконані розрахунки коефіцієнтів масовіддачі при хемосорбції вуглекислого газу розчинами моноетаноламіну для значень концентрацій моноетаноламіну в розчині абсорбенту та температур процесу наведених в таблиці:

Таблиця 1

Вихідні дані розрахунків

Варіант №	Концентрація розчину МЕА, %	Температура процесу t , °C
1	15	30
2	15	40
3	15	50
4	20	30
5	20	40
6	20	50
7	30	30
8	30	40
9	30	50

В результаті розрахунку встановлено, що об'ємні коефіцієнти масовіддачі при хемосорбції вуглекислого газу розчинами моноетаноламіну практично не залежать від концентрацій моноетаноламіну в розчині абсорбенту та в незначній мірі залежить від температури процесу. Для 15%-ного розчину моноетаноламіну розрахункові об'ємні коефіцієнти масовіддачі становлять близько $0,6 \text{ c}^{-1}$ і $0,65 \text{ c}^{-1}$ при температурах процесу 30°C і 50°C відповідно. Збільшення концентрації моноетаноламіну призводить до збільшення коефіцієнта динамічної в'язкості і зменшення коефіцієнтів дифузії, а також впливає на поверхневий натяг абсорбента, що призводить до погіршення барботажу газової фази крізь рідину і зменшення міжфазної поверхні.

Аналіз результатів розрахунків об'ємних коефіцієнтів масовіддачі при 15% концентрації моноетаноламіну в розчині абсорбенту в абсорбері з барботером та механічним перемішуючим пристроєм свідчать про те, що

при порівняно низьких витратах біогазу можна забезпечити вилучення вуглекислого газу за рахунок ефективного гідродинамічного режим роботи в апараті і створення розвиненої міжфазної поверхні.

Література

1. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии [Текст] / учеб. В 2-х частях // Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1995.
2. Соколов В.М. Аппаратура микробиологической промышленности [Текст] / В.М. Соколов, М.А. Яблокова.– Л.: Машиностроение. Ленингр. отд – е. 1988. – 278 с.
3. Семенова Т.А. Очистка технологических газов [Текст] / Т. А. Семенова, И.Л. Лейтес, Ю. В. Аксельрод, М. И. Маркина, С. П. Сергеев, Е. Н. Харьковская – М.: «Химия». – 1977. – 488 с.
4. Кузнецов А.А. Расчеты основных процессов и аппаратов переработки углеводородных газов: Справочное пособие. А.А. Кузнецов, Е.Н. Судаков. - М.: «Химия». – 1983. – 224 с.