

ЭКОЛОГИЯ

УДК 620.193.16

А.А. Рязанцев, Д.В. Глазков, Е.Д. Просяников

Очистка биогаза от сероводорода

Биогаз, получаемый при анаэробном сбраживании органических отходов или осадков канализационных очистных сооружений, на 50–75 % состоит из метана и является дешевым топливом для котельных, двигателей внутреннего сгорания и других установок, работающих на газе. Однако присутствующий в биогазе сероводород, образующийся при брожении органики, ограничивает его использование, поскольку очень агрессивен и вызывает коррозию арматуры, газовых счетчиков, горелок и двигателей. Данная статья посвящена проблеме очистки биогаза от сероводорода.

В результате анализа существующих методов удаления сероводорода из биогаза было установлено, что наиболее простым и надежным способом является селективная абсорбция H_2S щелочными водными растворами. Вместе с тем эффективность очистки и экономические затраты напрямую зависят от конструкции абсорбера. С учетом этого для удаления сероводорода из биогаза была предложена конструкция центробежно-барботажного аппарата, отличительной особенностью которого является то, что в нем создается специфическая структура газожидкостного слоя, за счет чего массообменные процессы протекают во много раз быстрее, чем в других устройствах, применяемых для абсорбции сероводорода из биогаза. В лабораторных условиях были проведены исследования по удалению сероводорода, которые подтвердили высокую эффективность центробежно-барботажных аппаратов: 10 л поглощающего раствора, содержащего 80 г NaOH и 0,1 г катализатора, позволяют окислить 1 000 г H_2S ; в результате окисления сероводорода образуются нетоксичные продукты, преимущественно сульфаты.

Разработана технология непрерывной регенерации поглощающих щелочных растворов, позволяющая повторно использовать отработанные растворы при обработке осадков очистных сооружений.

Ключевые слова: биогаз, удаление сероводорода, центробежно-барботажный аппарат, каталитическое окисление.

Биогаз – продукт анаэробного сбраживания биомассы различных отходов. Перечень органических отходов, пригодных для производства биогаза, достаточно разнообразен: навоз, помет, зерновая и меласная после-спиртовая барда, пивная дробина, свекольный жом, осадки очистных сооружений биологической очистки сточных вод, отходы рыбного и забойного цехов (кровь, жир, кишки, ка-ныга), трава, бытовые отходы, отходы молоко-заводов, технический глицерин от производства биодизеля из рапса, отходы от производства со-ков крахмала и патоки, отходы переработки кар-тофеля, кофейная пульпа и др. [1].

Полученный путем сбраживания из био-массы отходов газ состоит примерно на 50–75 %

из метана, 20–40 % из диоксида углерода, 6–8 % из воды и содержит 1 % других примесей, вклю-чая H_2S и меркаптаны (табл. 1). Из 1 кг органи-ческого вещества (при разложении на 70 %) обычно получают 0,18 кг CH_4 , 0,32 кг CO_2 , 0,2 кг воды и 0,3 кг неразложимого остатка. Жидкие и твердые продукты сбраживания био-массы применяются в качестве удобрения в сельском хозяйстве. Биогаз накапливается и усредняется по концентрации и давлению в газ-гольдере, после чего очищается и подается на использование в качестве топлива. Средняя теп-лотворная способность биогаза составляет при-мерно 25 000 кДж/м³. В зависимости от способа утилизации биогаза рекомендуемая степень его очистки может заметно меняться (табл. 2) [3, 4].

Таблица 1

Основные компоненты биогаза [2]

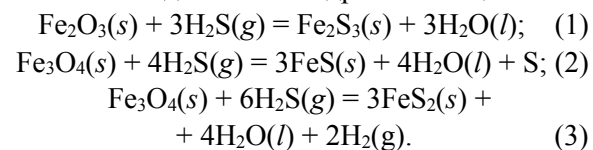
Компонент	Бытовые отходы	Осадки очистных сооружений	Отходы сельскохозяй-ственных производств	Отходы пищевой промышленности
CH_4 , об. %	50–60	60–75	60–75	68
CO_2 , об. %	38–34	33–19	33–19	26
H_2O , об. % (40 °C)	6	6	6	6
H_2S , мг/м ³	100–900	1 000–4 000	3 000–10 000	400
NH_3 , мг/м ³	–	–	50–100	–
Ароматические углеводо-роды, мг/м ³	0–200	–	–	–
Cl-, F-углеводороды, мг/м ³	100–800	–	–	–

«Хорошая» практика использования биогаза практически всегда включает очистку от сероводорода и удаление воды. При сжигании биогаза в двигателях внутреннего сгорания или получении из него биометана необходимо также удалять соединения кремния. Обычно в первую очередь биогаз очищают от сероводорода, поскольку H_2S очень агрессивен и вызывает коррозию арматуры, газовых счетчиков, горелок и двигателей.

Существует несколько способов снижения концентрации H_2S в биогазе:

- контролируемое дозирование воздуха в биореактор;
- добавление хлорида железа в биомассу;
- пропускание сырого газа через загрузку из импрегнированной оксидами железа щепы или порошок оксида цинка;
- промывка газа в скрубберах водой или растворами щелочей ($NaOH$, $Ca(OH)_2$).

Чаще всего, если биогаз используется только для получения тепла, H_2S удаляют путем химической адсорбции на импрегнированной оксидами железа древесной щепе:

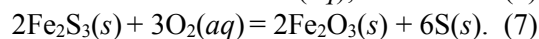
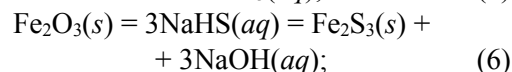
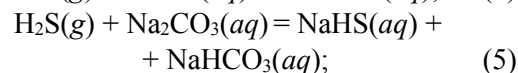
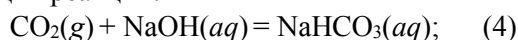


Адсорбционная емкость такой щепы составляет около 0,2–0,5 кг H_2S на 1 кг оксидов железа Fe_xO_y [3]. Одна из проблем, которые возникают при использовании этой технологии, заключается в том, что процесс регенерации сопровождается выделением большого количества тепла и требуется тщательно контролировать температуру внутри адсорбера, чтобы не произошло самовоспламенение щепы.

В работе [5] очистку от сероводорода небольших объемов биогаза предложено осуществлять методом химической адсорбции H_2S

при барботировании сырого биогаза через водную суспензию железного порошка. Эффективность конверсии сероводорода в нерастворимый сульфид железа достигала 95 %. Понятно, что регенерацию адсорбента по экономическим соображениям проводить нецелесообразно, и это приводит к появлению проблем с утилизацией отработанной загрузки адсорберов.

Хорошо отработанной и достаточно простой технологией удаления из биогаза H_2S и CO_2 является диспергирование биогаза в скруббер через водный раствор щелочи или суспензию оксидов железа [6]. Процесс поглощения H_2S сопровождается протеканием следующих реакций:



При этом можно добиться практически селективного поглощения адсорбентом сероводорода, поскольку его растворимость в воде существенно превышает растворимость CO_2 . Окисление сульфидов железа кислородом по реакции (7) сопровождается образованием элементарной серы, а образующиеся в растворе в качестве побочных продуктов окисления сульфидной серы тиосульфаты и тиоцианаты непрерывно снижают каталитическую активность оксидов железа. Отработанный катализатор представляет из себя смесь элементарной серы, твердых оксидов и сульфидов железа.

Цель данной работы – разработать технологию очистки биогаза от сероводорода, приемлемую для использования на очистных сооружениях канализации небольшой производительности.

Таблица 2

Рекомендуемая степень очистки биогаза [3]

Технология утилизации	Рекомендуемая степень очистки
Получение тепла	$H_2S < 1\,000$ ppm, давление 0,8–2,5 kPa, удаление конденсата
Двигатели внутреннего сгорания	$H_2S < 100$ ppm, давление 0,8–2,5 kPa, удаление конденсата, очистка от силиконов
Микротурбины	$H_2S < 70\,000$ ppm, давление 520 kPa, теплотворная способность (BTU/scf) > 350 , удаление конденсата, очистка от силиконов
Конверсия в биометан	$H_2S < 4$ ppm, $CH_4 > 95\%$, $CO_2 < 2\%$, удаление конденсата, очистка от силиконов, давление $> 3\,000$ kPa

Результаты и обсуждение

Очистку газа от сероводорода проводили в одну ступень в центробежно-барботажном аппарате (ЦБА), работа которого основана на пропускании газа сквозь вращающийся слой жидкости, удерживаемый газовым потоком в вихревой камере.

Конструктивно центробежно-барботажный аппарат *A* (рис. 1) состоит из цилиндрического корпуса *5*, разделенного на верхнюю часть, в которой размещены зона сепарации *4* и патрубок отвода газа, и нижнюю, в которой расположены патрубки для подачи и слива жидкости, патрубок подвода газа и завихритель *1*. Завихритель выполнен в виде кольца с тангенциальными щелями для закрутки газа. При включении внешнего вентилятора *B* (см. рис. 1) газ (в нашем случае воздух), пройдя через щели завихрителя, приобретает вращательное движение и вовлекает в него жидкость, в результате чего внутри

аппарата образуется вращающийся газожидкостный слой *2*. Из камеры газ и жидкость по центральному патрубку поступают в сепаратор, работа которого основана на использовании центробежных и инерционных сил, и выводятся из реактора. Интенсивность массообменных процессов в ЦБА в значительной степени определяется величиной скорости вращения газожидкостного слоя ω_c , связанной с центробежным ускорением g^* соотношением [7]

$$g^* = \frac{\omega_c^2}{r_0}, \quad (8)$$

где r_0 – радиус вихревой камеры, м.

Поскольку g^* значительно превышает ускорение свободного падения, в ЦБА формируется устойчивая мелкодисперсная структура газожидкостного слоя с развитой поверхностью контакта между газом и жидкостью. При этом средний диаметр газовых пузырьков

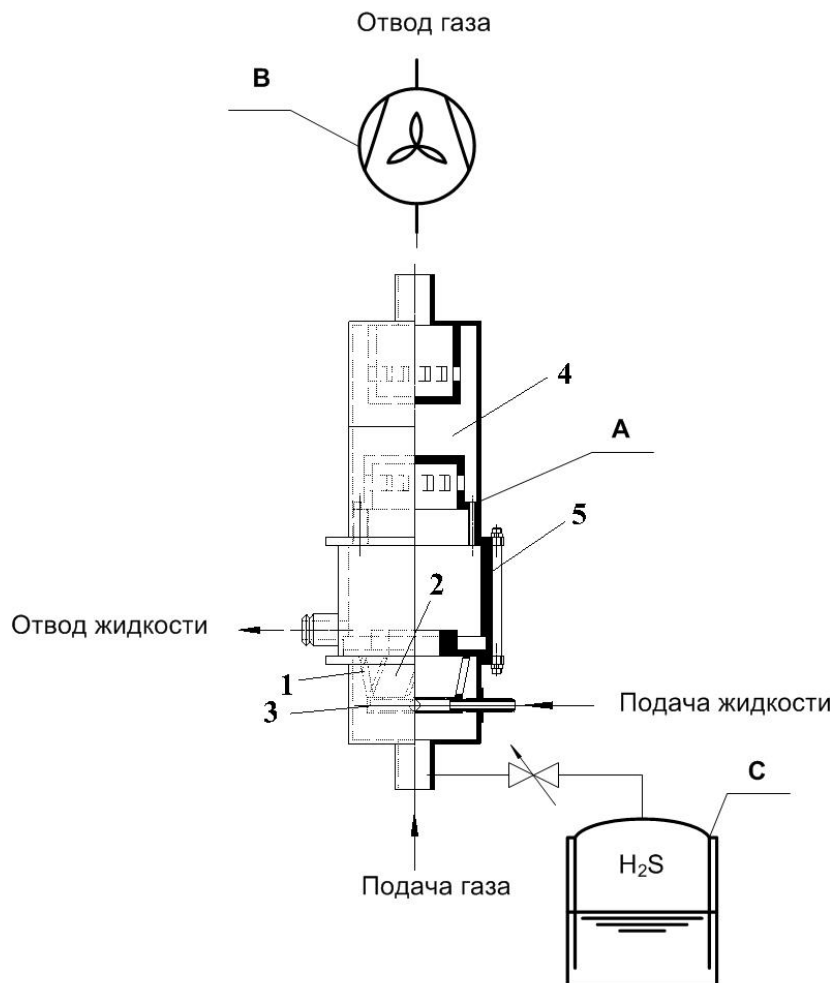


Рис. 1. Схема установки для поглощения H_2S из газов:
A – ЦБА; *B* – вентилятор; *C* – газозольдер; *1* – завихритель; *2* – вращающийся газожидкостный слой;
3 – направляющий канал; *4* – зона сепарации; *5* – цилиндрический корпус

тем меньше, чем больше величина центробежного ускорения, а удельная поверхность контакта фаз, отнесенная к объему газожидкостного слоя, рассчитывается по уравнению

$$a = \frac{0,33(l/h_0)^{0,3} \tilde{g}_*^{0,6}}{l}, \quad (9)$$

где $l = \sqrt{\sigma/(\rho' - \rho'')g_*}$ – капиллярная постоянная, м; σ – поверхностное натяжение жидкости, Н/м²; ρ' , ρ'' – плотность жидкости и газа соответственно, кг/м³; h_0 – высота исходного слоя жидкости, м; $\tilde{g}_* = g_*/g$ – относительное ускорение слоя.

Для системы «вода – воздух» существует простая эмпирическая зависимость, позволяющая с точностью $\pm 10\%$ рассчитывать ω_c в центробежно-барботажных аппаратах при давлении, близком к атмосферному:

$$\omega_c = \omega_0 \cdot 1,8(s \cdot h/r_0)^{0,69}, \quad (10)$$

где ω_0 – скорость газа в щелях завихрителя, м/с; s – относительное живое сечение; h – высота завихрителя, м.

В экспериментальном аппарате скорость подачи воздуха составляла 1,7–2,0 м³/мин, скорость подачи поглощающей жидкости 0,7–0,8 л/мин, объем газожидкостного слоя 0,19 л, скорость вращения газожидкостного слоя 1,6 м/с, рассчитанная удельная поверхность контакта фаз достигала 1 600 м²/м³. Такая большая поверхность контакта фаз позволяет осуществлять практически мгновенную и полную абсорбцию H₂S из потока газа, поступающего в ЦБА.

Поскольку растворимость метана в водных растворах низка (~0,001 моль/л [8]), мы считаем, что очистку биогаза от сероводорода можно смоделировать поглощением H₂S из воздуха, подавая смесь воздуха и сероводорода в ЦБА с помощью вентилятора В (см. рис. 1). Количество H₂S в потоке воздуха, поступающего через входной патрубок ЦБА и поглощаемого циркулирующим 0,2 М раствором NaOH, контролировали с помощью игольчатого клапана и определяли по остаточному содержанию Na₂S в газгольдере С (см. рис. 1). Такой подход допустим, если на выходе из ЦБА в газовом потоке сероводород отсутствует. В качестве детектора H₂S использовали полоску фильтровальной бумаги, пропитанную раствором ацетата свинца. Газгольдер С – герметичная полиэтиленовая ем-

кость объемом 20 л, наполненная 10 л раствора Na₂S ($C_{Na_2S} = 2$ моль/л), в который по каплям дозируется концентрированная серная кислота. При pH = 4...4,5 в газгольдере образуется сероводород. Количество H₂S, поступающего в ЦБА, составляло 0,05–0,1 моль/мин (1–2 г/м³). Схема предусматривает непрерывную циркуляцию поглощающего раствора, подаваемого в ЦБА.

При очистке биогаза в ЦБА от сероводорода одновременно с H₂S щелочной раствор будет поглощать часть содержащегося в нем углекислого газа с образованием Na₂CO₃, который не мешает удалению сероводорода, поскольку количественно реагирует с H₂S по реакции



Отработанный поглощающий раствор периодически требуется заменять и подвергать регенерации, например, с помощью оксидов железа (реакции (6) и (7)). Отходами такой операции является смесь элементарной серы, твердых оксидов и сульфидов железа.

В данной работе непрерывную регенерацию щелочного поглощающего раствора осуществляли путем каталитического окисления NaHS кислородом воздуха в нетоксичные растворимые кислородсодержащие соединения серы, преимущественно сульфаты, в устройстве, схема которого представлена на рис. 2 [9].

Устройство работает следующим образом. Поглощающий раствор из емкости 1 подается насосом 4 в направляющий канал ЦБА и возвращается самотеком из зоны сепарации ЦБА через слив 5. Одновременно насосом 3 раствор нагнетается в кавитационную форсунку 2, содержащую корпус с входным и выходным коническими соплами и расширительной камерой, установленную на напорном трубопроводе насоса 3. Форсунка размещена в погруженном положении в средней части емкости 1. В расширительной камере форсунки при скорости потока жидкости > 20 м/с формируется область пониженного давления, в которую через трубку 6 подсасывается воздух. Подача воздуха в область пониженного давления способствует быстрому преодолению начальной стадии кавитации и формированию каверны, т.е. переходу в режим развитой кавитации, что позволяет избежать схлопывания пузырьков. Удельный расход воз-

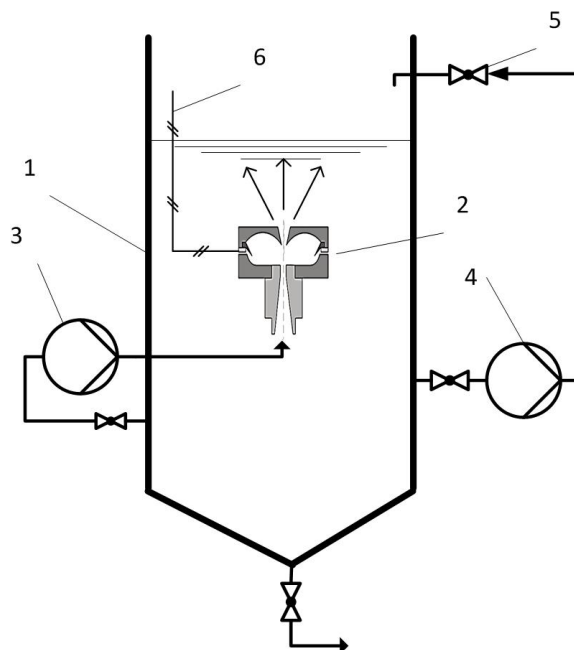
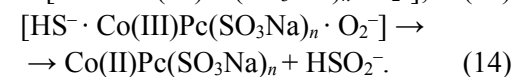
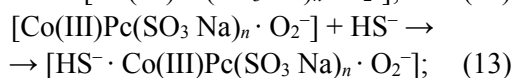
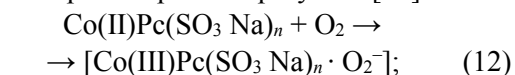


Рис. 2. Схема устройства для регенерации поглощающего раствора:

1 – емкость с поглощающим раствором; 2 – кавитационная форсунка; 3 – циркуляционный насос;
4 – насос подачи поглощающего раствора в ЦБА; 5 – слив поглощающего раствора из ЦБА;
6 – трубка для подвода газа

духа составлял 0,02–0,05 л/(л·с) в зависимости от давления в потоке жидкости, которое на входе в кавитационную камеру можно было менять в диапазоне от 2 до 7 атм. В этих условиях формируется насыщенный воздухом поток жидкости с развитой поверхностью контакта фаз, в котором на границе раздела фаз концентрация растворенного кислорода непрерывно поддерживается на максимальном уровне ($[O_2]_{\text{нас}} \sim 8$ мг/л при $t = 20$ °С, $P = 101,1$ кПа) и, как следствие, окисление сульфидов в присутствии катализатора (натриевая соль дисульфокислоты фталоцианина кобальта $\text{Co(II)Pc}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ протекает с высокой скоростью. Необходимо только контролировать pH поглощающего раствора и поддерживать его в пределах 8–8,5. В этих условиях окисление H_2S происходит с образованием тиосульфатов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и сульфатов SO_4^{2-} , а элементарная сера не образуется [10]:



Далее следуют некаталитические превращения HSO_2^- с образованием тиосульфат- и сульфат-ионов.

Выводы

Подводя итоги, отметим, что представленная схема очистки биогаза имеет ряд несомненных преимуществ по сравнению с методом, основанным на поглощении H_2S и CO_2 щелочами в скрубберах:

- очистка газа осуществляется при низком давлении в одну ступень;

- в результате окисления сероводорода образуются нетоксичные продукты, преимущественно сульфаты;

- установка очень компактна и позволяет обрабатывать большие объемы «сырого» биогаза, получаемого на сооружениях биологической очистки сточных вод. По расчетам всего 10 л поглощающего раствора, содержащего 80 г NaOH и 0,1 г катализатора, требуется для окисления 1 000 г H_2S , что позволяет использовать установку на канализационных очистных сооружениях малой и средней производительности;

- отработанный поглощающий раствор не является отходом, поскольку используется для подщелачивания сбрасываемой в метантенках биомассы.

Библиографический список

1. Biogas Handbook / Teodorita Al Seadi et al. Esbjerg: University of Southern Denmark, 2008. 124 p.
2. Biogas Composition // Biogas Renewable Energy: Information Website on Biogas. URL: http://www.biogas-renewable-energy.info/biogas_composition.html (дата обращения: 08.02.2016).
3. Zicari S.M. Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas Using Cow-Manure Compost. N.Y.: Cornell University, 2003. 240 p.
4. Biomethane – Status and Factors Affecting Market Development and Trade / Daniela Thrän et al. A Joint Study by IEA Bioenergy Task 40 and Task 37. September 2014. 92 p.
5. Muhammad Rashed Al Mamun and Shuichi Torii. Removal of Hydrogen Sulfide (H₂S) from Biogas Using Zero-Valent Iron // Journal of Clean Energy Technologies. 2015. Vol. 3. № 6. P. 428–432.
6. Тихонравов В.С. Ресурсосберегающие биотехнологии производства альтернативных видов топлива в животноводстве: Науч. аналит. обзор. М.: Росинформагротех, 2011. 52 с.
7. Поверхность контакта фаз в закрученном газожидкостном слое / А.П. Бурдуков, Н.В. Воробьева, А.Р. Дорохов, В.И. Казаков и др. // Теоретические основы химической технологии. 1983. Т. XVII, № 1. С. 121–123.
8. Намиот А.Ю. Растворимость газов в воде. М.: Недра, 1991. 167 с.
9. Применение реакторов гидродинамической кавитации в технологиях очистки сточных вод / А.А. Батоева, Д.Г. Асеев, А.А. Рязанцев и др. // Известия высших учебных заведений. Серия «Строительство». 2011. № 5. С. 45–52.
10. Жидкофазное окисление сероводорода в центробежно-барботажных аппаратах / А.А. Рязанцев, А.С. Маликов, А.А. Батоева, Г.А. Фаддеев // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, вып. 9. С. 1511–1513.

A.A. Ryazantsev, D.V. Glazkov, E.D. Prosyanyanikov

Hydrogen Sulfide Removal from Biogas

Abstract. The biogas obtained using anaerobic fermentation of organic wastes or sedimentation sludge in sewage disposal plants consists of methane to the extent of 50–75 %; it therefore offers an inexpensive fuel for boilers, internal combustion engines and other apparatus run on the gas. Nonetheless, the hydrogen sulfide formed during fermentation of organic substances in biogas greatly restricts using the biogas since it presents a corrosive medium causing severe degradation of gas valves and fittings, gas meters, gas burners and gas-fed engines. The present article deals with the problem of hydrogen sulfide removal from biogas.

An analysis of available processes for hydrogen sulfide removal from biogas has shown that a most simple and reliable method here is the selective absorption of H₂S by alkaline solutions in water. Simultaneously, both the hydrogen sulfide removal efficiency and the economic cost directly depend on the absorber structure. In view of the latter, a new liquid-sparged cyclone design for hydrogen sulfide removal from biogas was proposed. A distinctive feature of the apparatus consists in providing a specific structure of the gas-liquid layer; as a result, the mass-transfer processes in such apparatus proceed much faster in comparison with other apparatus being used for hydrogen sulfide absorption from biogas. Under laboratory conditions, hydrogen sulfide removal tests were carried out to prove the high performance of the liquid-sparged cyclone; it was shown that ten liters of an absorptive solution containing 80 gm of NaOH and 0.1 gm of the catalyst allow oxidation of 1 000 gm of H₂S; hydrogen sulfide oxidation yields non-toxic products dominated by sulfates.

The process for continuous regeneration of absorptive alkaline solutions permitting the re-use of spent solutions in treating sewage sediments at sewage disposal plants was developed.

Key words: *biogas; sulfides recovery; liquid-sparged cyclone; catalytic oxidation.*

Рязанцев Анатолий Александрович – доктор технических наук, профессор кафедры «Гидравлика, водоснабжение, водные ресурсы и экология» СГУПС. E-mail: raastu@academ.org

Глазков Дмитрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Гидравлика, водоснабжение, водные ресурсы и экология» СГУПС. E-mail: gdv@myttk.ru

Просьяников Евгений Дмитриевич – преподаватель кафедры «Гидравлика, водоснабжение, водные ресурсы и экология» СГУПС. E-mail: travers84@mail.ru