Програма управління знаннями для розвитку сталої біоенергетики

Технології збагачення біогазу

Володимир Крамар, к.т.н.,
ТОВ «НТЦ «Біомаса»,
Біоенергетична асоціація України

Зміст

01 Склад, фізичні та паливні властивості біогазу

02 Методи попередньої обробки біогазу

03 Технології збагачення біогазу до біометану, фактори впливу на їх вибір

04 Технології зрідження CO_2 від збагачення біогазу

05 Технології зрідження біометану

06 Матеріальні баланси біогаз-біометан-bioCNG-bioLNG-CO_2

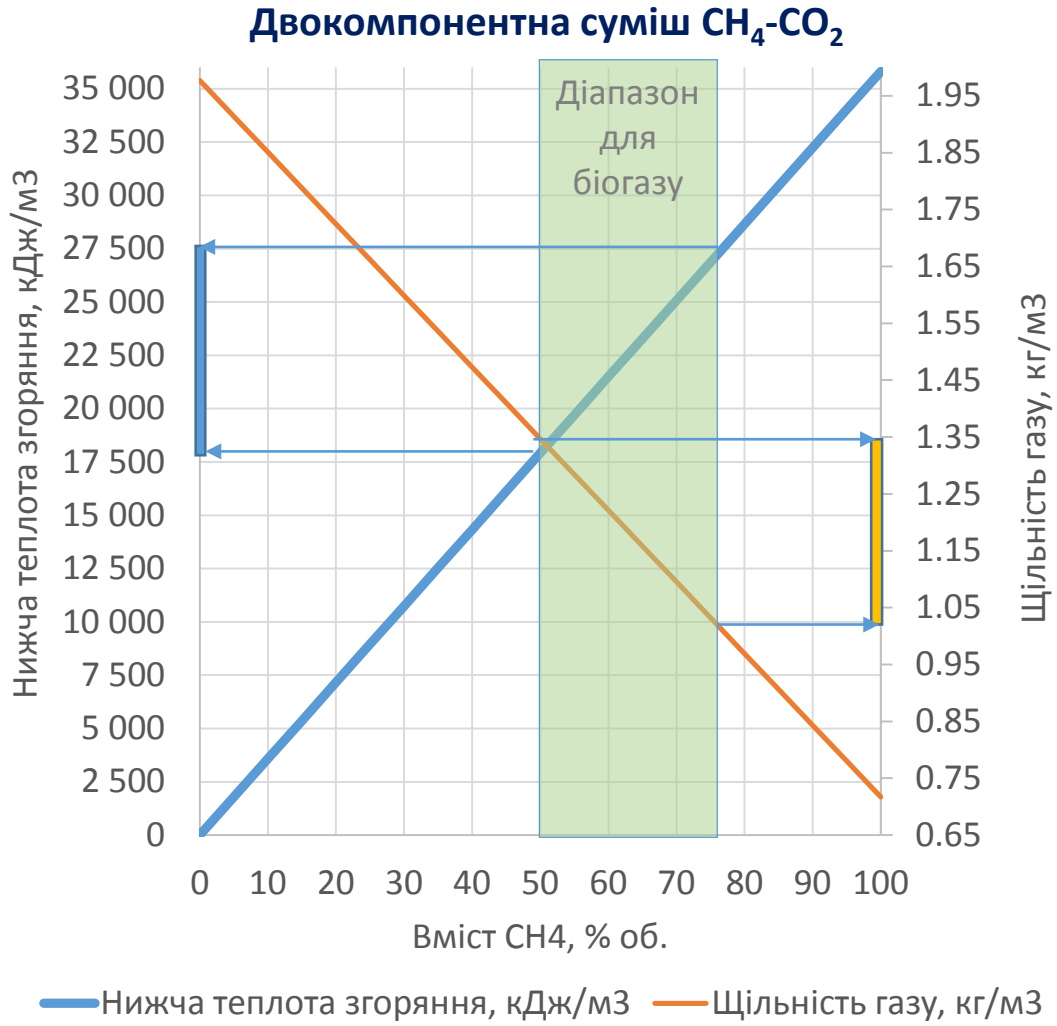
07 Технології метанації газів

08 Література

Фізичні та паливні властивості біогазу

Біогаз – продукт анаеробного бродіння, є багатокомпонентним газом, склад якого варіюється залежно від багатьох факторів, зокрема, вихідної сировини, умов та часу бродіння. Основними компонентами біогазу є метан (50…75%), вуглекислий газ (25…45%). Більший вміст метану може дати застосування сировини, що містить жири.

Теплота згорання і щільність окремих газів			
Чисті гази	Нижча теплота згоряння Qн кДж/м^3	Щільність ρ, кг/м^3	Нижча теплота згоряння Qн кДж/кг
Метан CH_4	35 820	0,717	49 958
Етилен C_2H_4	58 690	1,261	46 542
Етан C_2H_6	63 751	1,356	47 014
Пропан C_3H_8	91 256	2,020	45 176
Бутан C_4H_{10}	118 651	2,840	41 779
Пентан C_5H_{12}	145 833	3,218	45 318
Гексан C_6H_{14}	162 112	3,840	42 217
Окис вуглецю CO	12 636	1,250	10 109
Водень H_2	10 760	0,0898	119 822
Сірководень H_2S	23 150	1,539	15 042
Кисень O_2	-	1,429	-
Азот N_2	-	1,251	-
Двоокис вуглецю CO_2	-	1,977	-
Водяна пара H_2O	-	0,804	-
Сірчистий газ SO_2	-	2,852	-



При нормальних умовах, біогаз з об'ємним вмістом CH_4 55% має нижчу теплоту згоряння близько **19,7 МДж/м^3** та щільність **1,28 кг/м^3**

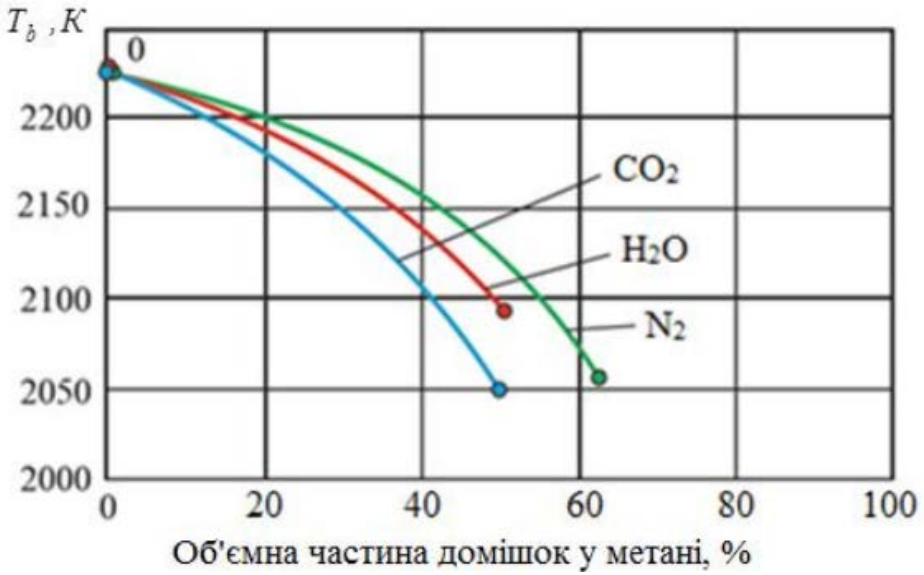
Фізичні та паливні властивості біогазу [24]

Визначення нижчої теплотворної здатності через об’ємні частки компонентів при нормальних умовах (273,15 К і 101 кПа), в МДж/м³:

$$Q_{\text{н}}^{\text{р}} = 35,82 \cdot CH_4 + 23,5 \cdot H_2S + 10,8 \cdot H_2$$

Загалом, збільшення концентрації баластних домішок погіршує паливні властивості біогазу порівняно із природним газом. Зокрема, метан, що міститься в біогазі має температуру запалювання у 645°С, а для сирого біогазу вона збільшується в залежності від підвищення вмісту баластних домішок, таких як CO_2 та N_2, та досягає 700-720°С. Крім того, у біогазі набагато нижча максимальна нормальна швидкість поширення полум'я.

Вплив домішок на температуру горіння:



Паливні характеристики біогазу та природного газу

Показник	Біогаз						Природний газ
	Вміст баластних домішок в біогазі, %						
	0	20	30	40	50	60	
Калорійність $Q_н^р$, МДж/ м³	35,8	28,6	25	21,5	17,9	14,3	33-35
Швидкість поширення полум'я $U_н$, см/с	38,0	28,3	23,7	19,2	14,6	10,1	37-40
Температура запалення $T_з$, °С	645	686	695	709	716	725	650
Температура горіння T_b, °С	1970	1909	1872	1827	1775	1700	1900-2000
Верхня границя запалення $L_в$, %	15	14,1	13,2	12,2	10,9	10,1	15
Нижня границя запалення $L_н$, %	5	5,6	5,8	6	6,3	6,4	5
Щільність ρ, кг/м³	0,68	0,93	1,05	1,2	1,32	1,45	0,7-0,75
Число Воббе ζ, МДж/м³	51,5	38,4	31,9	25,9	20,1	15,7	47-52

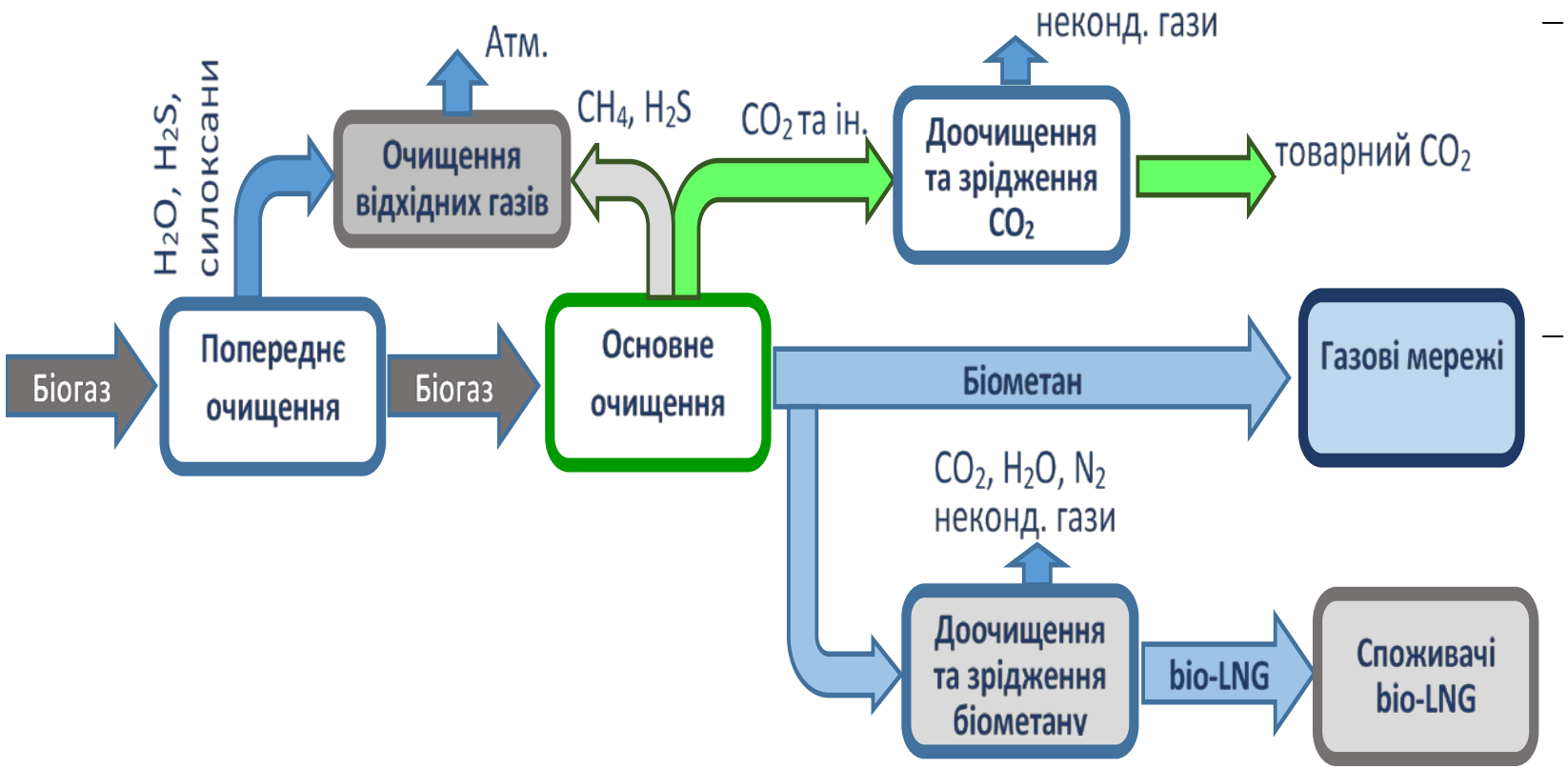
Фізичні та паливні властивості біогазу

Вид домішок	Джерело утворення	Характер впливу
Вуглекислий газ (CO_2)	Побічний продукт метаногенезу	- зниження загальної калорійності суміші, - зниження ефективності використання енергії палива; - призведення до невідповідності технологічним режимам; - погіршення теплових балансів агрегатів; - зниження рівня детонації та стійкості горіння.
Сірководень (H_2S)	Продукт переробки білків у продуктах життєдіяльності тварин та рослинних відходах метаноутворюючими мікроорганізмами	є токсичним газом та утворює ще більш токсичні сполуки при спалюванні, може детонувати при спалюванні в ДВЗ, сприяє корозії обладнання, отруює каталізатори та адсорбенти на подальших технологічних стадіях та при кінцевому використанні, призводить до перекислення мастил та утворення осаду
Азот (N_2)	Доступ повітря до джерела утворення або транспортування біогазу до споживача	призводить до збільшення антидетонаційних властивостей біогазу.
Кисень (O_2)		може спричиняти займання при певних концентраціях
Силоксани	Косметичні речовини та консерванти	утворюють оксид кремнію і мікрокристалічний кварц при спалюванні, які потім відкладаються на головках циліндрів двигунів, клапанах, свічках запалювання, посилюючи абразивний знос обладнання
Моноксид вуглецю (CO)	Розклад лігніноцелюлозних комплексів при підвищених температурах та не достатньому доступі кисню	- екологічна небезпека, отруйність; - утворення з водою корозійних речовин.
Вода (H_2O)	Випаровування в реакторах, а також побічний продукт метаногенезу	сприяє корозії шляхом утворення кислотних сполук, а також може пошкодити обладнання при конденсації чи замерзанні при низьких температурах
Аміак (NH_3)	Анаеробне розкладання білків	є токсичним газом та створює токсичні сполуки при спалюванні, сприяє корозії обладнання
Леткі органічні сполуки (ЛОС)	Результат реакцій розкладання органічних речовин	є канцерогенними та токсичними, утворюють діоксини та фурани, справляють корозійний вплив на двигуни внутрішнього згоряння, руйнують резину і пластики

Порівняння типового складу біогазу з біогазової установки та вимог до складу природного газу та біометану

Склад та інші характеристики	Біогаз з відходів сільського господарства [2]	«Усереднений» біогаз [2, 3]	Вимоги Кодексу газотранспортної системи (Україна) [4]	Вимоги до якості біометану, що передається до газорозподільної мережі [5]
метан (CH_4), %об.	50-80	50-75	>90	> 95
вуглекислий газ (CO_2), %об.	19-50	25-45	< 2	< 2,5
вода (H_2O), %об.	<6	2-7	-	-
азот (N_2),%об.	0-1	1-5	< 5	< 5
кисень (O_2),%об.	0-1	<2	< 0,2	< 1
водень (H_2),%об.	0-2	0-3	-	< 0,5
сірководень (H_2S), ppm	2160-10000	0,1-0,5%	< 6 мг/м^3	< 5 мг/м^3
амоній (NH_3), ppm	50-144	<1	-	< 10 мг/м^3
моноксид вуглецю (CO),%об.	0-1	0-0,3%	-	-
загальний хлор (Cl) мг/м^3	-	-	-	< 1,5 мг/м^3 (F, Cl)
силоксани, %об.	сліди	-	-	< 1 мг/м^3
Нижча теплота згоряння, МДж/нм^3	20,5-23 [6]	-	32,66-34,54 (при 20-25 °C)	-

Основні матеріальні потоки та супутні продукти процесів очищення біогазу до біометану та його подачі споживачам



Крім CO_2, мають вилучатись:

- **вода (H_2O),** що сприяє корозії шляхом утворення кислотних сполук, а також може пошкодити обладнання при конденсації чи замерзанні при низьких температурах;
- **сірководень (H_2S)**, що є токсичним газом та утворює ще більш токсичні сполуки при спалюванні, може детонувати при спалюванні в ДВЗ, сприяє корозії обладнання, отруює каталізатори та адсорбенти на подальших технологічних стадіях та при кінцевому використанні;
- **силоксани,** що утворюють оксид кремнію і мікрокристалічний кварц при спалюванні, які потім відкладаються на головках циліндрів двигунів, клапанах, свічках запалювання, посилюючи абразивний знос обладнання.
- **аміак (NH_3)**, що є токсичним газом та створює токсичні сполуки при спалюванні, сприяє корозії обладнання;
- **кисень**- може спричиняти займання при певних концентраціях;
- **леткі органічні сполуки (надалі- ЛОС),** що є канцерогенними та токсичними, утворюють діоксини та фурани, справляють корозійний вплив на двигуни внутрішнього згоряння, руйнують резину і пластики.

Способи видалення небажаних компонентів з біогазу на етапі попередньої обробки, та видалення метану з відхідних газів

Компонент	Способи видалення
Вода	1) З біогазу: конденсація при стисканні та охолодженні 2) З біометану: адсорбція силікагелем чи оксидом алюмінію
H_2S	1) Біологічна десульфуризація в реакторі- сірководень може бути видалений шляхом окислення хемоавтотрофними мікроорганізмами виду Thiobacillus або Sulfolobus . 2) Біологічна десульфуризація (окремий скрубер). 3) Хіміко-окислювальне очищення- поглинання сірководню лужними розчинами в спеціальних колоннах. 4) Осадження сполуками заліза в реакторі 5) Адсорбція на оксидах металів або активованому вугіллі.
Силоксани	1) Водяний скрубер 2) Кислотне очищення 3) Охолодження та очищення в шарі активованого вугілля чи молекулярних сит. 4) Вакуумний адсорбер змінного тиску чи змінної температури
Аміак	1) Конденсація парів води та видалення конденсату з розчиненим аміаком. 2) Установка промивання та осушення газу, що поєднує висушування з абсорбцією NH_3 і H_2S у воді. 3) Установки на основі молекулярних сит.

Способи видалення небажаних компонентів з біогазу на етапі попередньої обробки та метану з відхідних газів (продовження)

Компонент	Способи видалення
Кисень	1) Каталітичне окислення 2) Хемосорбція
Леткі органічні сполуки (ЛОС)	1) Фільтрація через активоване вугілля 2) Мембранна фільтрація 3) Каталітичне видалення 4) Адсорбер змінної температури
Метан у відхідних газах	1) Регенеративне термічне окислення. 2) Регенеративне каталітичне окислення. 3) Додавання до горючих газів з подальшим спалюванням та виробленням енергії. 4) Кріогенна дистиляція

Фільтрація

Джерело: Parker

- Фільтр грубих частинок як перша лінія захисту для всього наступного обладнання
- Параметри конструкції:
- Час використання
- Низький перепад тиску → мінімальні витрати на обслуговування
- Матеріал фільтра повинен бути стійким до агресивних забруднень

Осушення

- Збільшує вміст енергії в газі
- Запобігає корозії елементів обладнання
- Часткове видалення H_2S, аміаку, силоксанів та інших водорозчинних газів → висока ефективність видалення аміаку (аміак має високу розчинність у воді)

Технологія	Агент	Принцип
Охолодження (прибл. 2–5 °C)		Конденсація води. Газ охолоджується нижче точки роси води
Адсорбція	Силікагель Активоване вугілля Молекулярні сита	Вода зв'язується з твердим адсорбентом (досягається точка роси -20 ° C). Оборотний процес.
Абсорбція	Гліколь	Вода абсорбується в розчин триетиленгліколю.

Технології, що використовуються для осушення в системах збагачення біогазу

Біогаз з реактора: 700 Нм³/год при вологості 100% та охолодження до точки роси 5 °C →672 кг конденсованої води щодня!

Осушення охолодженням

Джерело:BIOGASKONTOR Köberle GmbH

Джерело: SCHNELL Motoren AG

З чиллером:

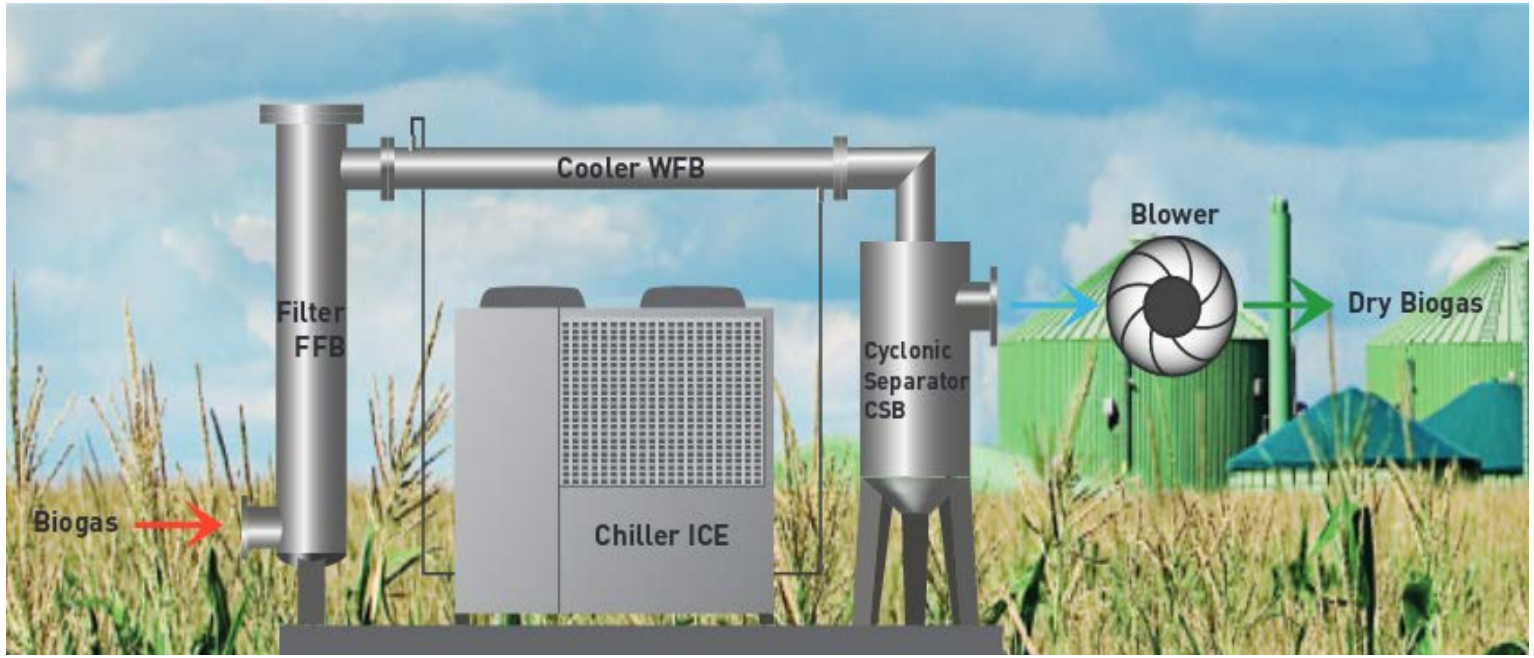
- Ефективний
- Компактний
- Різні налаштування, напр. вертикальні або горизонтальні теплообмінники

Приклад:

- Охолодження за допомогою теплообмінника
- Відділення води-– циклонний сепаратор
- Повітродувка підвищує температуру газу

Використання різниці температур між біогазом і ґрунтом → охолодження біогазу в підземних трубопроводах

- зазвичай для невеликих установок
- збільшення масштабу БГУ призводить до подовження трубопроводів



Джерело: Parker

Осушення сорбцією

Адсорбція – силікагель

Джерело: www.multisorb.com

Дуже велика внутрішня поверхня з макропорами (діаметром > 20 нм) і мікропорами (діаметром < 20 нм)

Досяжна точка роси: -60 °C

Робочий тиск: 6–10 бар

Для безперервної роботи необхідні два адсорбера: поперемінно завантажуваний і регенерований

Регенерація:

Промивання сухим гарячим газом (120–150 °C) →

- досить енерговитратно
- неекономно для маленьких установок

Зниження тиску→

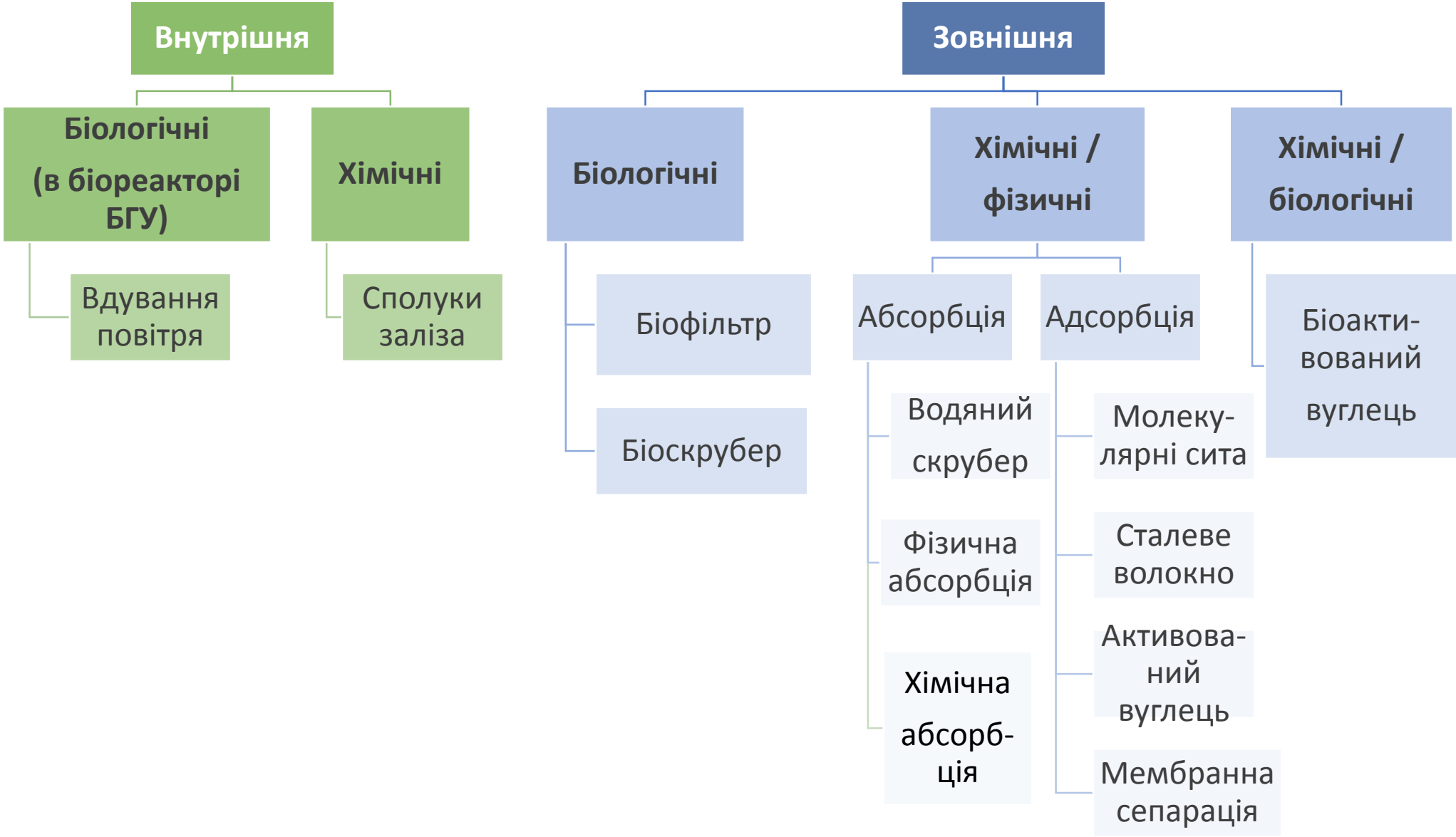
- менша потреба в енергії
- більший термін служби адсорбера (без стресового підвищення температури)

Абсорбція – триетиленгліколь

Триетиленгліколь: прозора, безбарвна, гігроскопічна рідина без запаху

- Система легка в обслуговуванні
- Антипінні препарати часто використовуються як добавки, необхідно враховувати утворення піни, яке може виникнути
- Для регенерації промивної рідини необхідне джерело тепла. Якщо працює когенераційна установка, можна використовувати відпрацьоване тепло.

Десульфуризація



Десульфуризація:

Внутрішня Біологічна

Відкладення елементарної сірки на покрівлі через 4 роки

Джерело: Bioreact

Дозування невеликої кількості повітря (2–5% від об’єму виробленого біогазу) у газовий простір метантенка.

- За допомогою метаболічних процесів бактерій H_2S окислюється до елементарної сірки: $2H_2S + O_2 \rightarrow S_2 + 2H_2O$
- Елементарна сірка накопичується (і видаляється з мулом для використання в якості добрива)

Зовнішня Біологічна

Проводиться у спеціальних колонах

Циркуляція живильного розчину: промивна вода

Біологічне окислення H_2S відбувається на межі розділу фаз

Технології:

- Біофільтр
- Біоскрубер

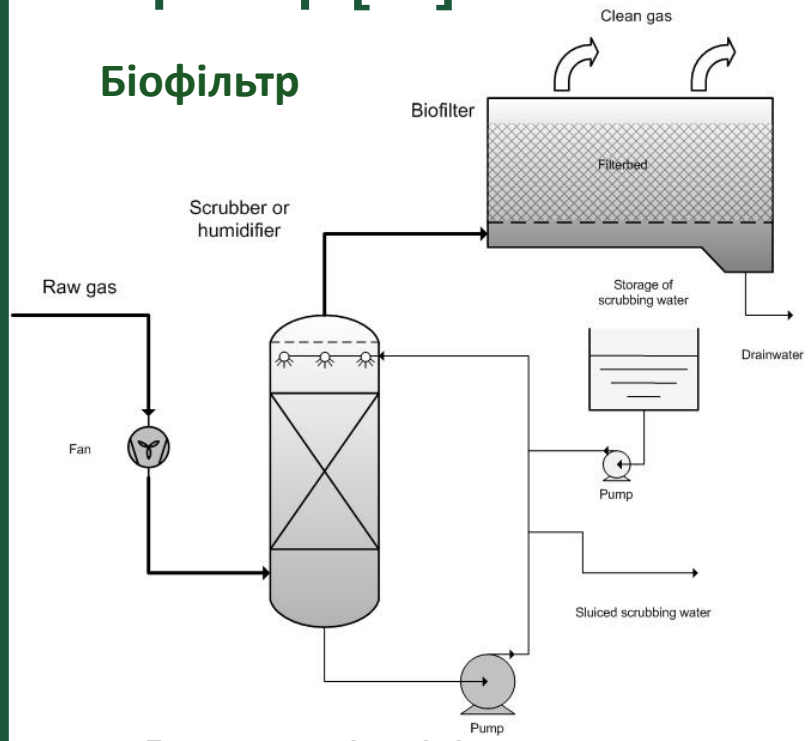
Обмеження:

- Необхідне вдосконалення щодо пікових концентрацій H_2S і гарантування його низьких концентрацій в очищеному біогазі
- Якість біогазу знижується при введенні кисню в біогаз
- Для подальшого зниження концентрацій H_2S додатково потрібне активоване вугілля.

Джерело: www.bio.methan.at

Десульфуризація: Зовнішня Біологічна - Біофільтр, омивний біофільтр [28]

Біофільтр

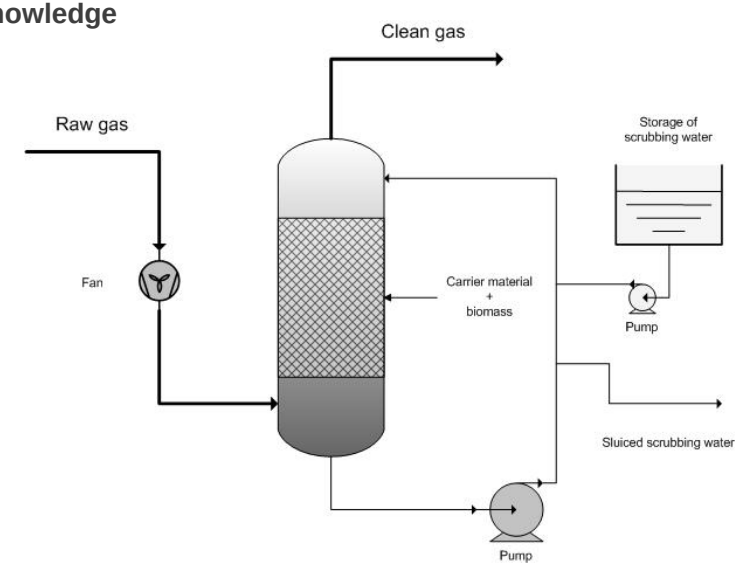


Джерело: BAT-knowledge centre

Наповнювачі:

Джерело: LS Enterprises

Омивний біофільтр



- Колони, в яких ростуть мікроорганізми, утворюючи плівку на шарі матеріалу-заповнювача. Вони використовують H_2S як джерело енергії, утворюючи сірку, якщо окиснення часткове, або сульфат, якщо воно повне.
- Для інертного матеріалу заповнювача існує потреба в забезпеченні мікроорганізмів безперервною рециркуляцією рідкої фази через реактори. Рідка фаза забезпечує вологість, рівень pH та інші робочі параметри
- У колонах газові домішки поглинаються в рідку фазу перед тим, як будуть розкладені мікроорганізмами
- Взаємний рух повітря і омиваючої води може бути прямо- або протитечійним, залежно від конкретного процесу

Важливі параметри:

- Матеріал наповнювача (органічний, інертний)
- Вологовміст
- Температура
- pH
- Час контакту
- Речовина для підживлення
- Рівень кисню: мікроорганізми зазвичай аеробні → впорскують повітря в потік газу (4–10%)

Десульфуризація Зовнішня Біологічна – Біоскрубер [28]

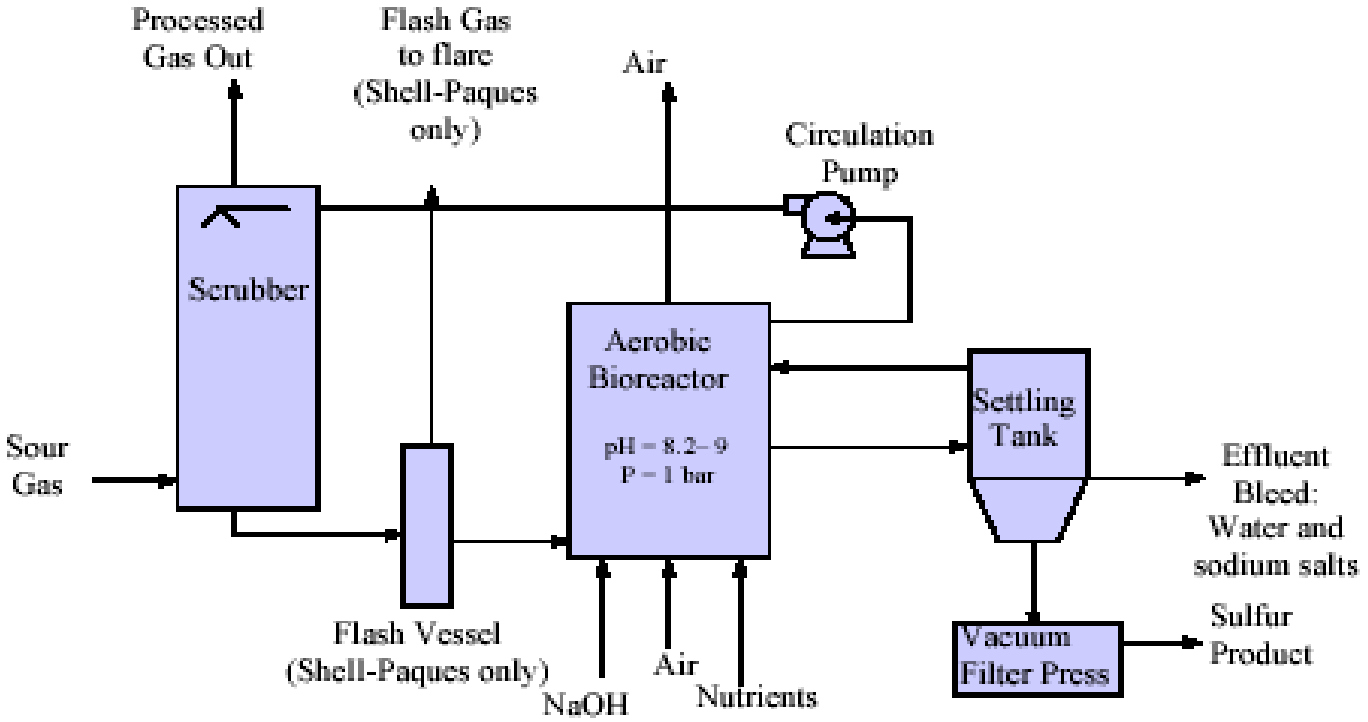
Складові:

• Абсорбційна колона: забруднюючі речовини поглинаються в рідкій фазі. Рідина надходить у другий реактор.	• Колона з активним мулом: мікроорганізми ростуть у плаваючих колоніях у воді та розкладають забруднюючі речовини.

Плюси: відсутність введення кисню чи азоту в потік біогазу

Мінуси: вищі питомі витрати порівняно з біофільтрами та омивними біофільтрами.

Потік газу: 200–2 000 м³/год



Джерело: Biogas upgrading – Evaluation of methods for H2S removal. Danish Technological Institute

Джерело: DMT Environmental Technology

Десульфуризація Внутрішня – Хімічна

Хлорид заліза

Джерело: FermWell GmbH

Гідроксид заліза

Джерело: FermWell GmbH

Додавання іонів двовалентного або тривалентного заліза в субстрат → осадження сірки у вигляді сульфіду заліза FeS

Виділяють 3 групи сполук заліза:

- Оксид заліза
- Гідроксид заліза
- Хлорид заліза

Найкраща доступна сполука заліза:

- Гранули: свіжий осаджений аморфний гідроксид заліза
- Рідина: Хлорид заліза(II) → розчин із максимально можливим вмістом хлориду заліза >30%

Оксид заліза:

- Найнижчий ефект десульфуризації
- Поки нижча хімічна реактивність
- Поки що не використовується широко

Гідроксид заліза:

- Порошок вводиться в субстрат (гідроксид заліза погано розчинний у воді)
- Розділення як сульфід заліза, чистота до 50 ppm
- 60 – 70 € центів/кг + транспорт

Хлорид заліза:

- Добавка у вигляді розчину
- Розділення у вигляді сульфіду заліза (Fe_2S_3), чистота до 30 ppm
- !! Хлорид заліза є небезпечною речовиною
- 30–40 євроцентів/кг залежно від концентрації розчину

Цей метод можна розглядати лише як процес часткового видалення, і його потрібно використовувати в поєднанні з іншою технологією, щоб знизити вміст H_2S до 10 ppmv

Десульфуризація Зовнішня – Хімічна

H_2S адсорбується/абсорбується на фільтруючому середовищі з подальшим каталітичним окисленням O_2 з утворенням елементарної сірки.
Різні методи:

Абсорбція: H_2S видаляється шляхом поглинання водою або іншими розчинниками, такими як метанол та ефіри поліетиленгліколю.
Якщо можлива регенерація рідини- безперервна обробка з очисною колоною та колоною регенерації, що працюють разом.

- Фізична абсорбція (органічний розчинник)
- Хімічна абсорбція (хімічне поглинання)
- Водяний скрубер

Адсорбція: уловлювання домішок на великій площі поверхні. Адсорбент має високу внутрішню пористість і утримує забруднюючу речовину через міжмолекулярні сили. Розрізняють два види адсорбції: фізичну та хімічну.

- Молекулярні сита
- Сталеве волокно (сухе)
- Активоване вугілля (сухе)
- Мембранна сепарація

Молекулярні сита — це цеоліт, отриманий синтетичним шляхом: кристалічна речовина з порами молекулярного розміру, що дозволяє проходити молекулам, меншим за певний розмір.
Дуже ефективні для розділення різних сполук у газових потоках (вода, H_2S, SO_2, NH_3). Вони також використовуються для осушення.

Сталеві волокна:

Десульфуризація:	Регенерація:
$FeO + H_2S \rightarrow FeS + H_2O$	$FeS + ½O_2 \rightarrow FeO + S$
$Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O$	$Fe_2S_3 + 3/2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 3S$

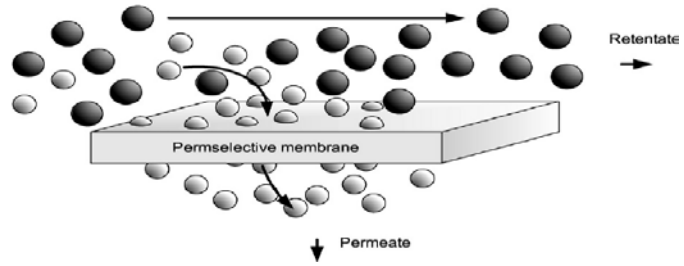
Source: www.tradekorea.com

Активоване вугілля:

$2H_2S + O_2 \rightarrow ¼S_8 + 2H_2O$

Source: FermWell GmbH

Мембранна сепарація:

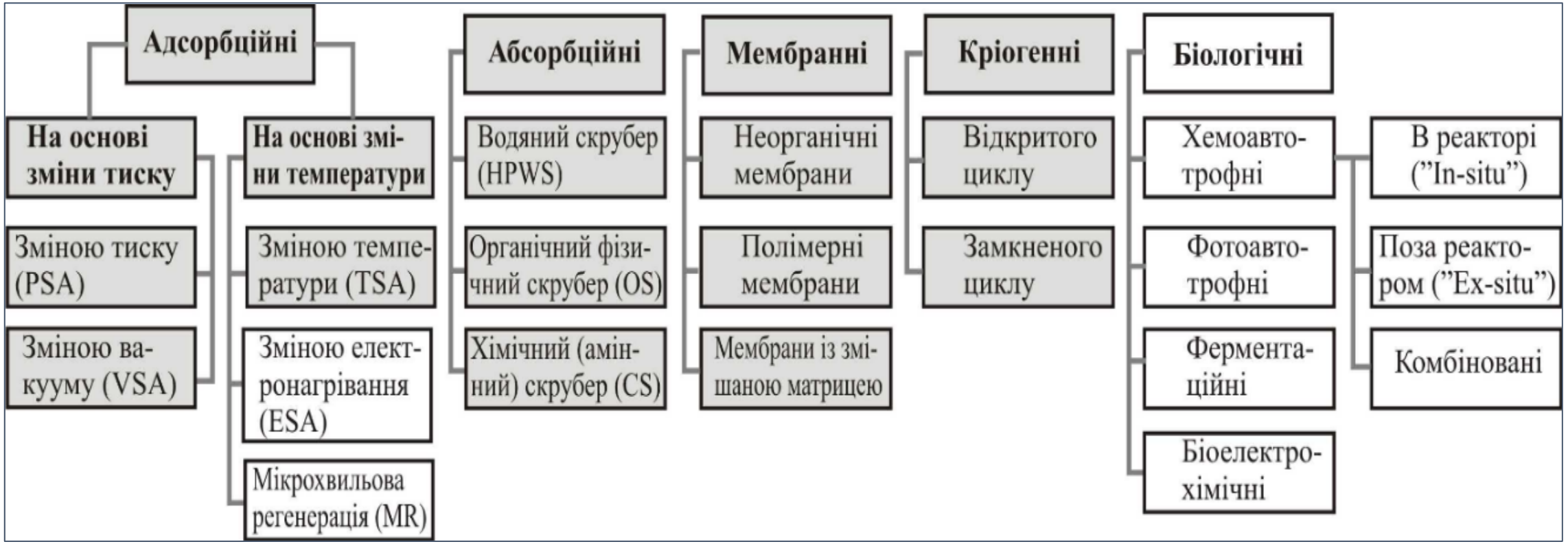


Основні методи збагачення біогазу до біометану

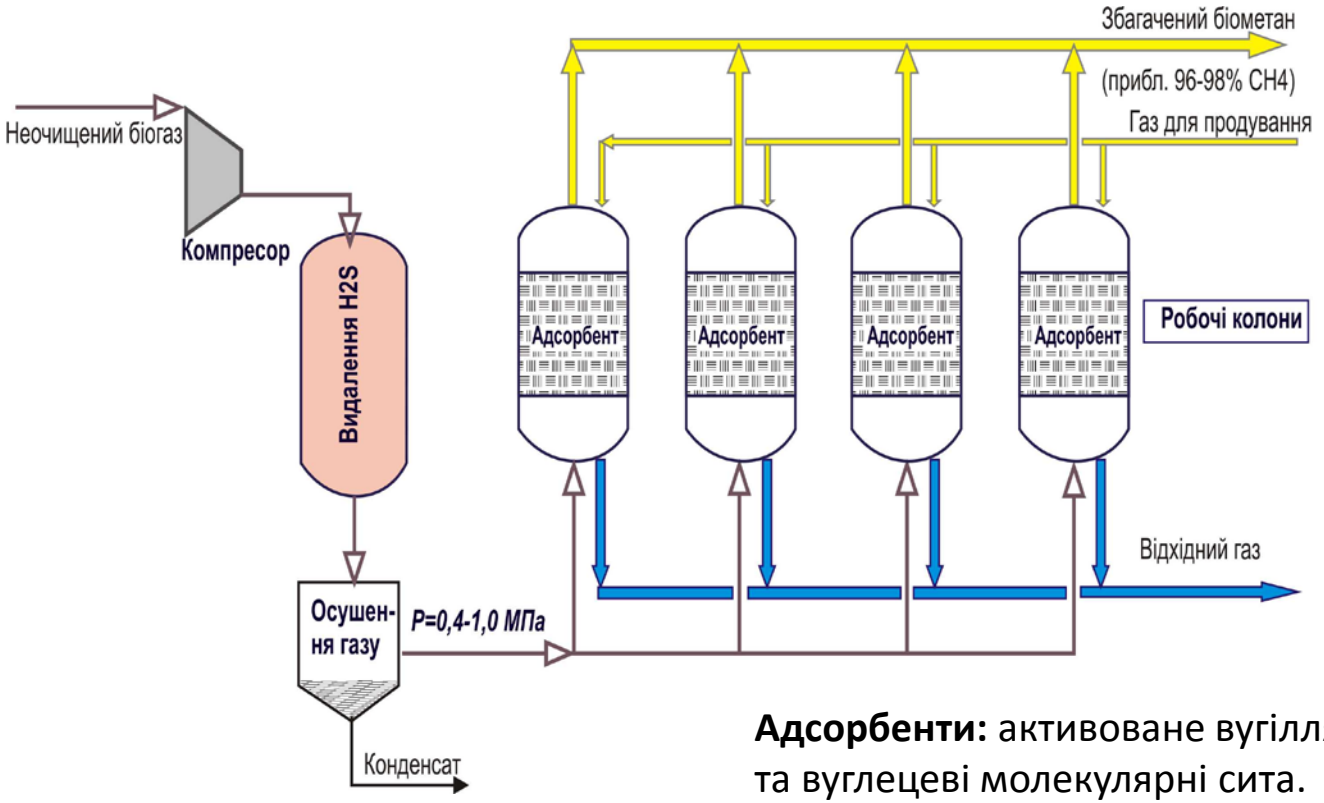
Найбільш розповсюдженими технологіями, що досягли комерційного рівня, є наступні [2, 10, 11]:

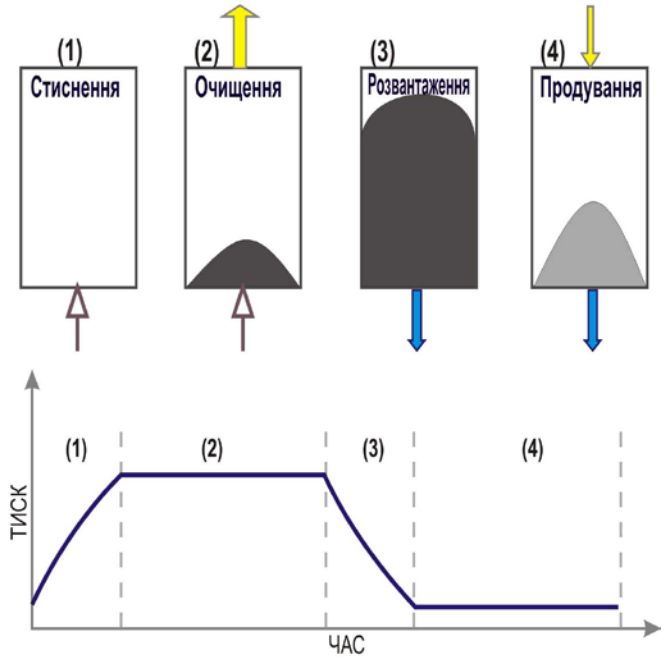
1. Адсорбція зі зміною тиску (надалі- “pressure swing adsorption”, PSA).
2. Абсорбція водою (водяний скрубер, надалі- “high pressure water scrubber”, HPWS).
3. Фізична абсорбція органічними сорбентами (органічний фізичний скрубер, надалі- “physical scrubber”, PS).
4. Хімічна абсорбція (амінний скрубер, надалі- “chemical scrubber”, CS).
5. Мембранна сепарація (надалі- “membrane separation”, MS).
6. Кріогенна сепарація (надалі- “cryogenic separation”, CrS).

Ці технології відмічені темнішим кольором



Адсорбція зі зміною тиску (PSA) [11, 12, 13]



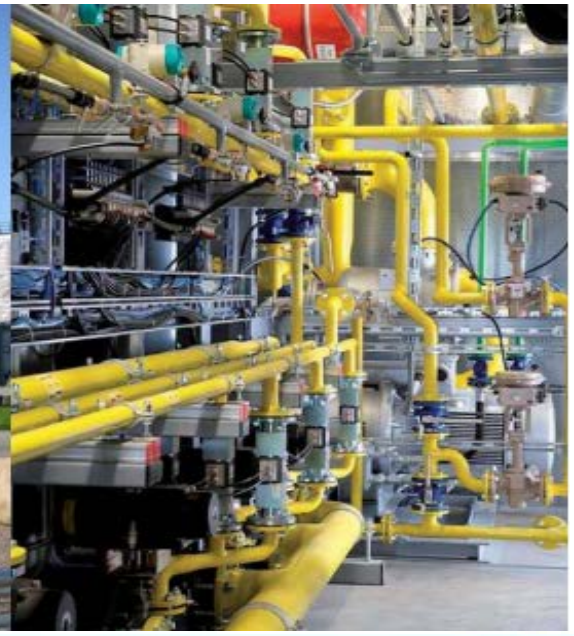


Адсорбенти: активоване вугілля, природні та синтетичні цеоліти, силікагелі та вуглецеві молекулярні сита.

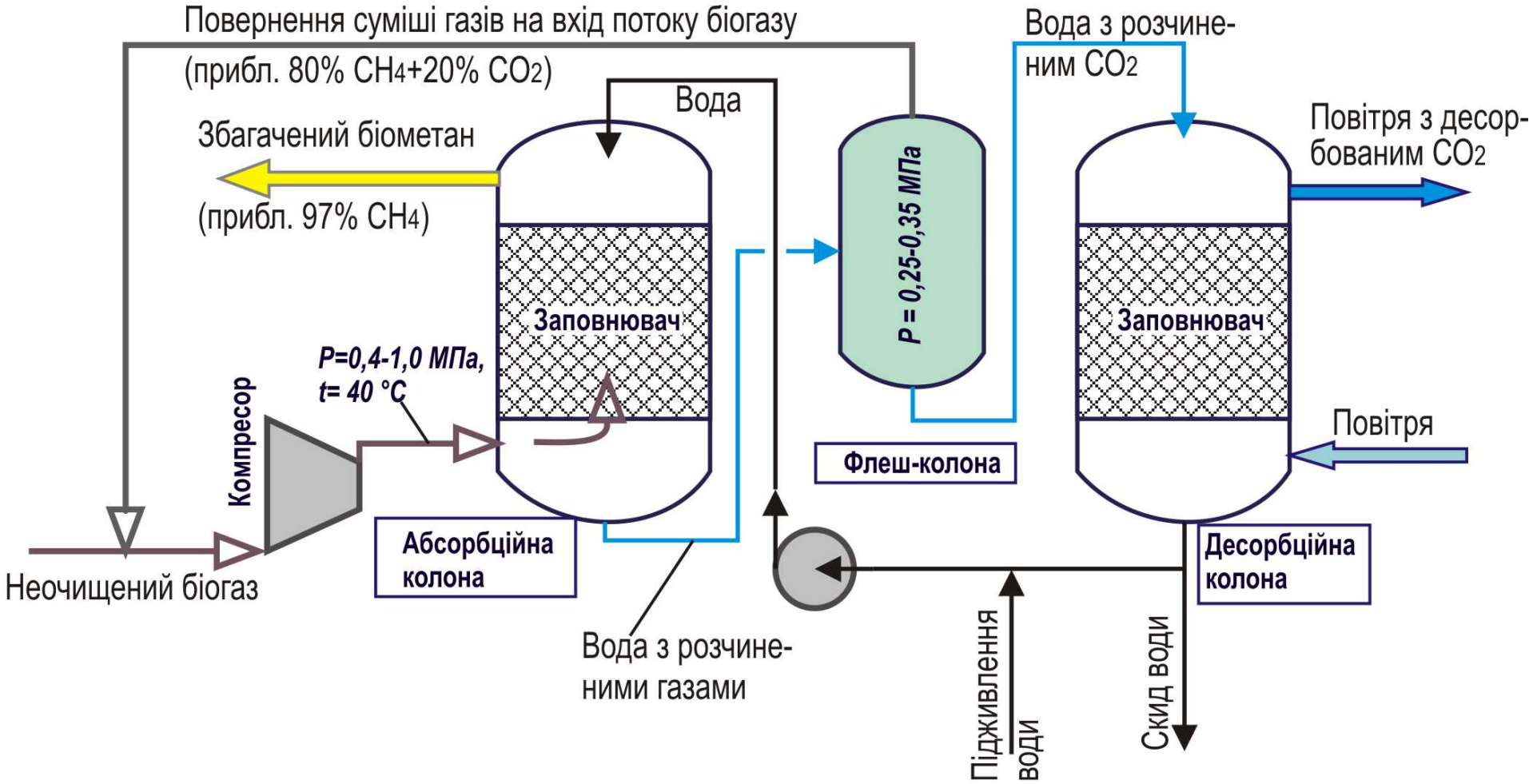
Різновидами реалізації при PSA є наступні [8, 14]:

- адсорбція зі зміною вакууму (VSA), яка відрізняється тим, що процес регенерації адсорбенту відбувається при тиску нижче атмосферного;
- адсорбція зі зміною температури (TSA), при якій для регенерації адсорбенту через колону пропускається нагрітий газ;
- адсорбція зі зміною температури електронагріванням (ESA) є модифікацією процесу TSA, при якій для регенерації адсорбенту застосовується електричне нагрівання колони;
- адсорбція з мікрохвильовою регенерацією (MR) використовує електромагнітну енергію, яка безпосередньо перетворюється на теплову енергію в шарі адсорбенту, без застосування звичайних процесів теплообміну.

Адсорбція зі зміною тиску (PSA) – приклади діючих установок

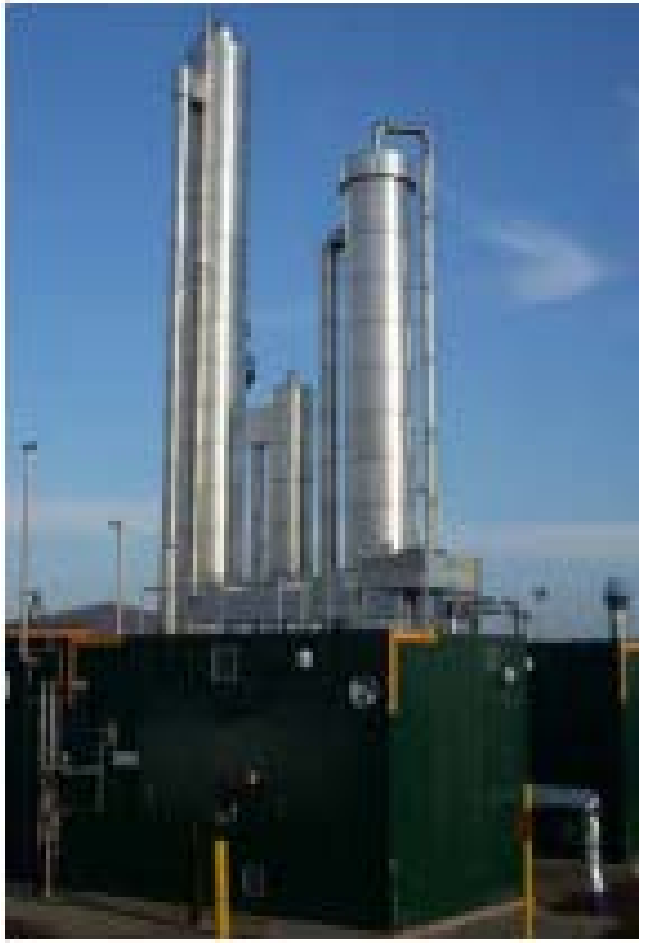


Абсорбція водою (водяний скрубер, HPWS) [11, 12, 13]

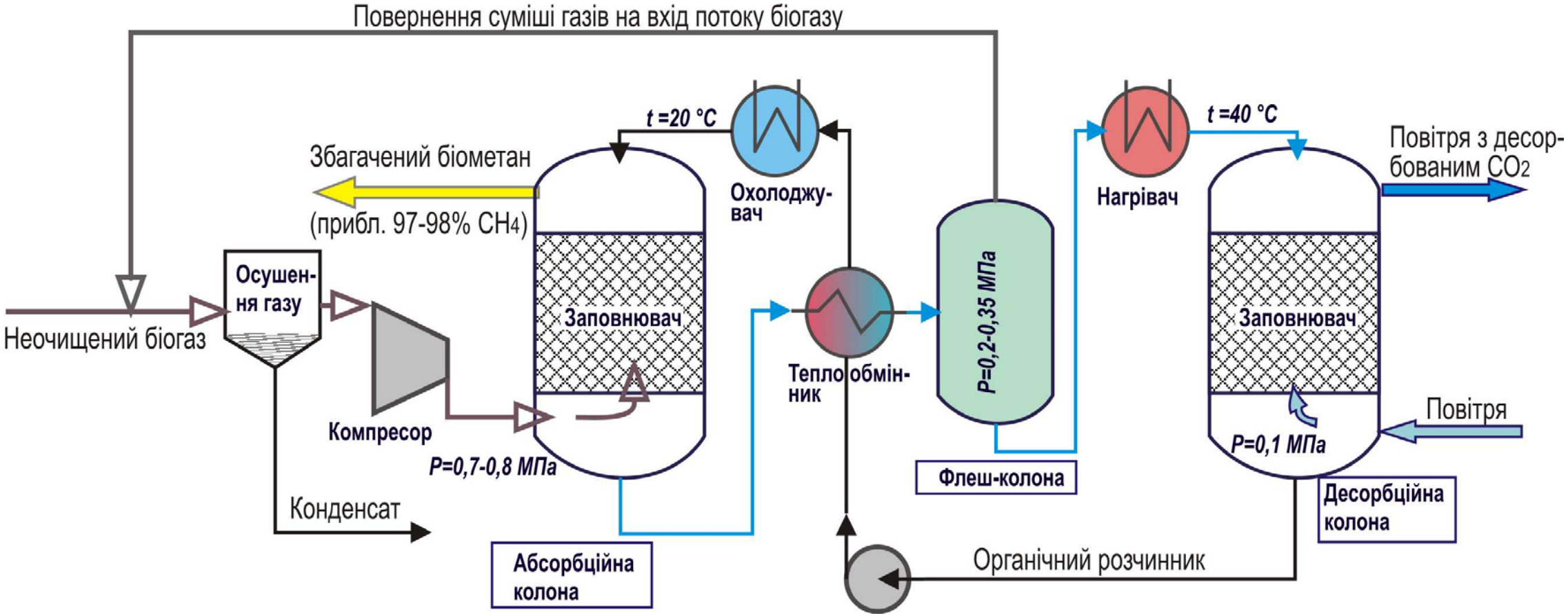


Процес базується на тому, що вуглекислий газ значно (приблизно в 26 разів) краще розчиняється у воді, ніж метан. Збільшення тиску сприяє розчиненню вуглекислого газу. Збільшення температури, навпаки, цьому заважає. Використовується лише вода, без додавання інших хімічних сполук.

Абсорбція водою (водяний скрубер, HPWS) – приклади діючих установок



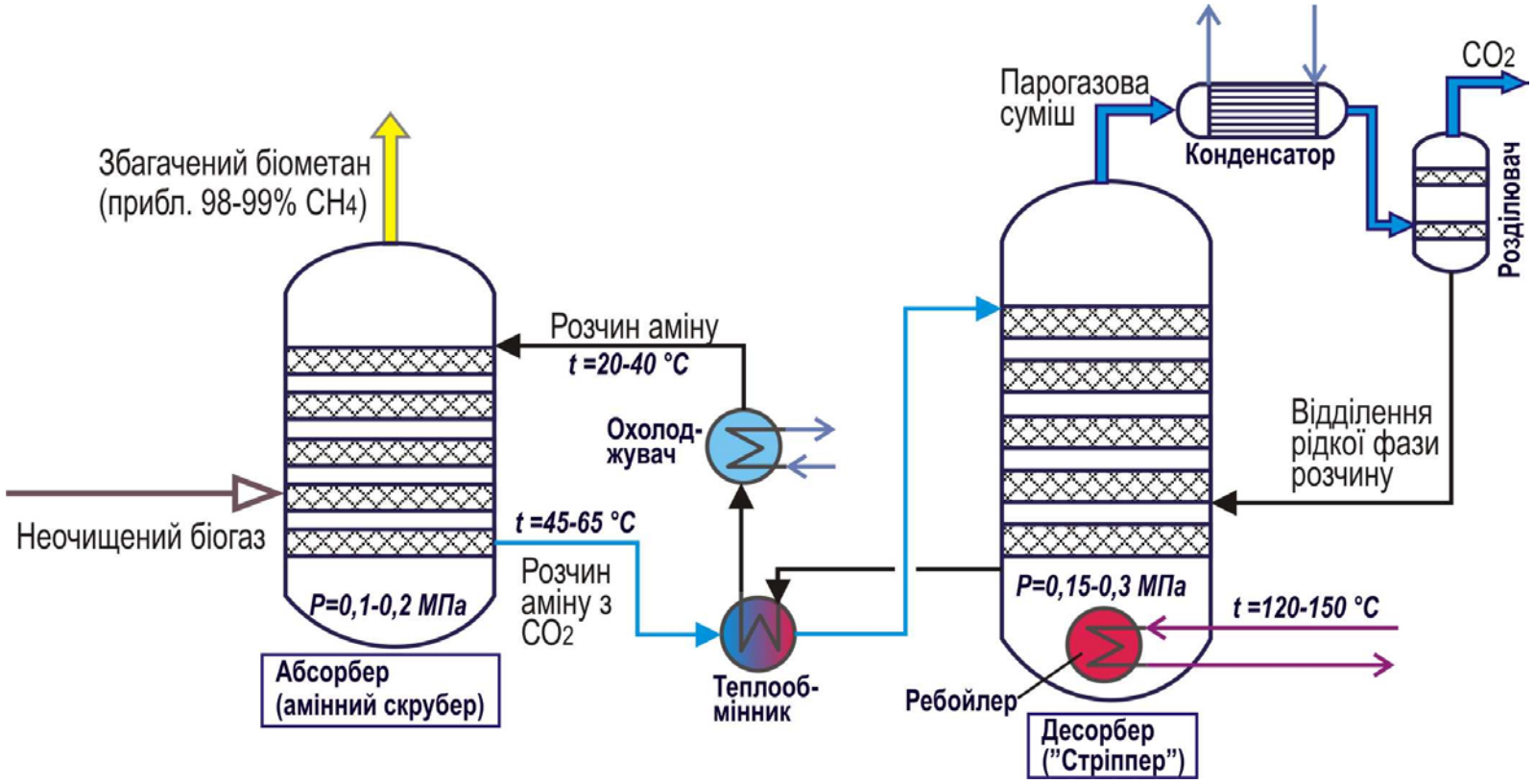
Фізична абсорбція органічними сорбентами (органічний фізичний скрубер, PS) [11, 12, 13]

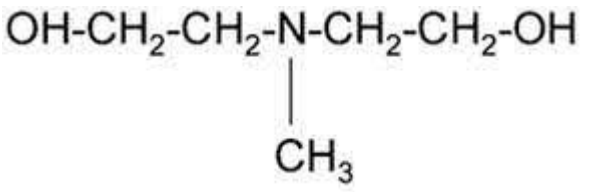


Процес та обладнання схожі на водяний скрубер, але на основі органічних розчинників. Розчинники: Селексол, Геносорб- суміш диметилових ефірів поліетиленгліколю. Розчинність CO_2 в них більша в кілька разів, ніж у воді. Також використовують метанол, N-метилпіролідон.

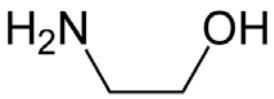
Органічний фізичний скрубер (PS) – приклади діючих установок

Хімічна абсорбція (амінний скрубер, CS) [11, 12, 13]





метилдіетаноламін (MDEA)

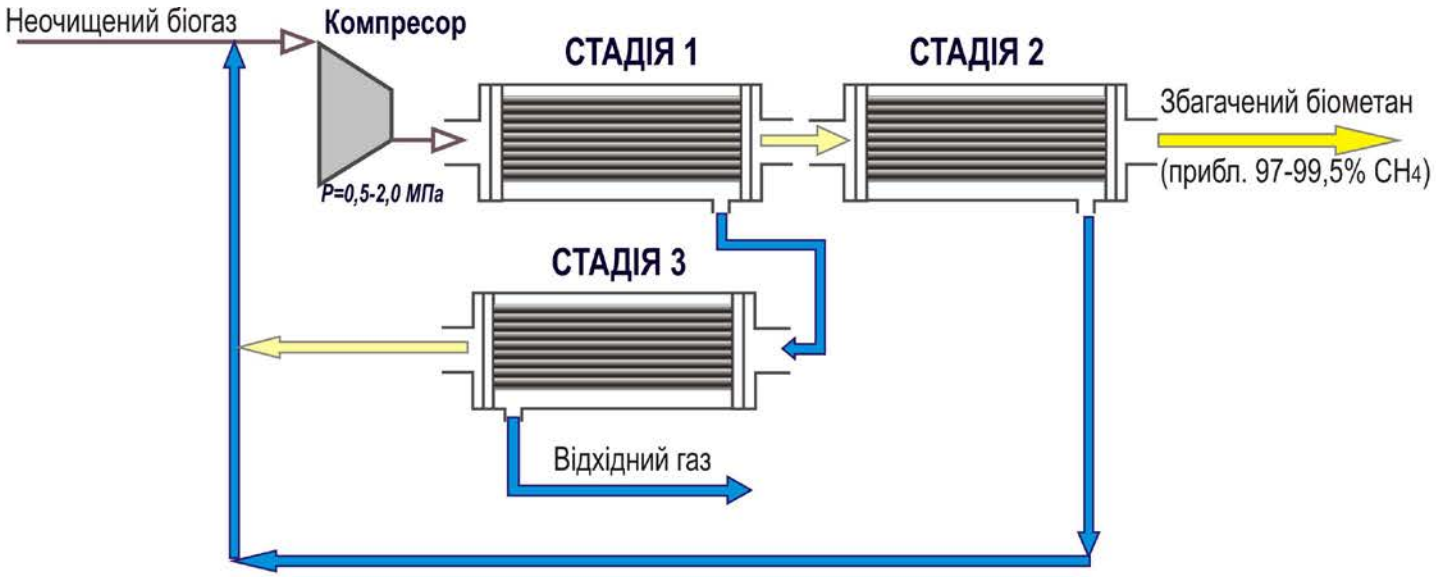


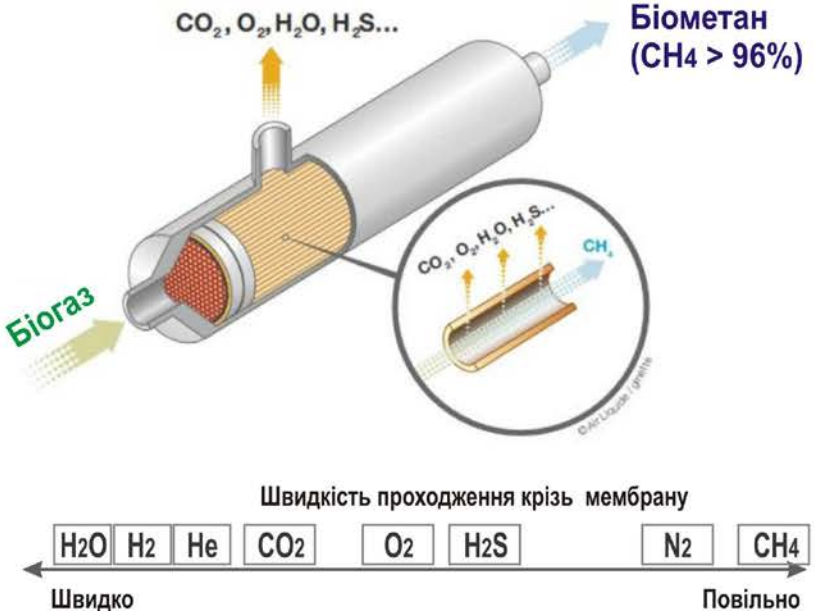
моноетаноламін (MEA)

Основна особливість цієї технології полягає у використанні реагенту, який **хімічно** зв'язується з молекулами CO_2, видаляючи їх з газу. Найчастіше для цього використовують водний розчин амінів. Для видалення вуглекислого газу та сірководню використовують метилдіетаноламін (MDEA), діетиламін (DEA) і моноетаноламін (MEA). Найпоширенішою амінною системою на даний час є суміш MDEA та піперазину (PZ), яку часто називають активованою MDEA (aMDEA).

Хімічна абсорбція (амінний скрубер, CS) – приклади діючих установок

Мембранна сепарація (MS) [11, 12, 13]





Типи мембран: Органічні (полімерні, макромолекулярні), Неорганічні (металічні, керамічні, скляні).

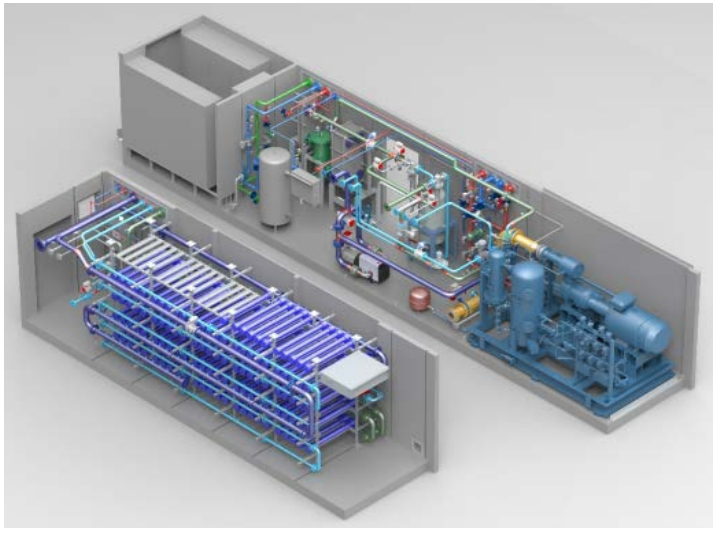
Неорганічні- можуть бути пористі (силікати, цеоліти, керамічні) та непористі (металічні, полікристалічна кераміка).

Нанокомпозитні мембрани (із змішаною матрицею).

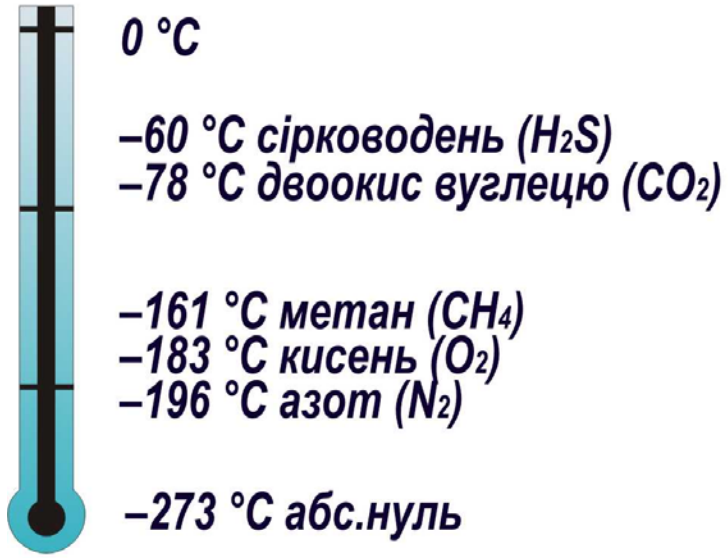
За формою: плоскі, порожнистоволоконні, капілярні, трубчасті.

Відомі марки та виробники мембран: Air Liquide Medal™, SEPURAN® (Evonik), UBE Membranes, MTR, Air products, Airrane, UOP Separex, Natco Cynara, Toray Industries.

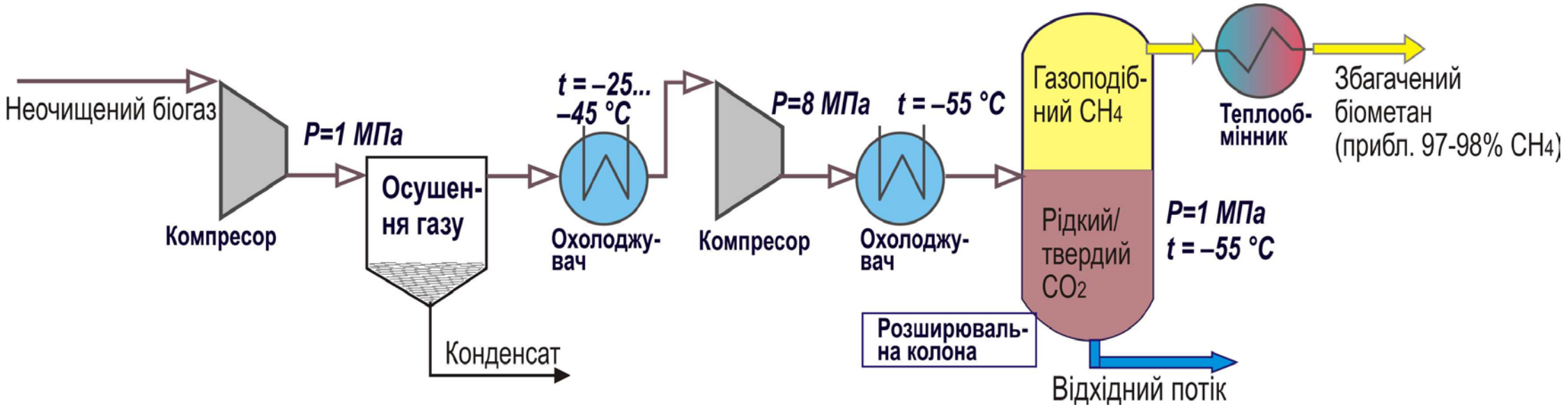
Мембранна сепарація (MS) – приклади діючих установок



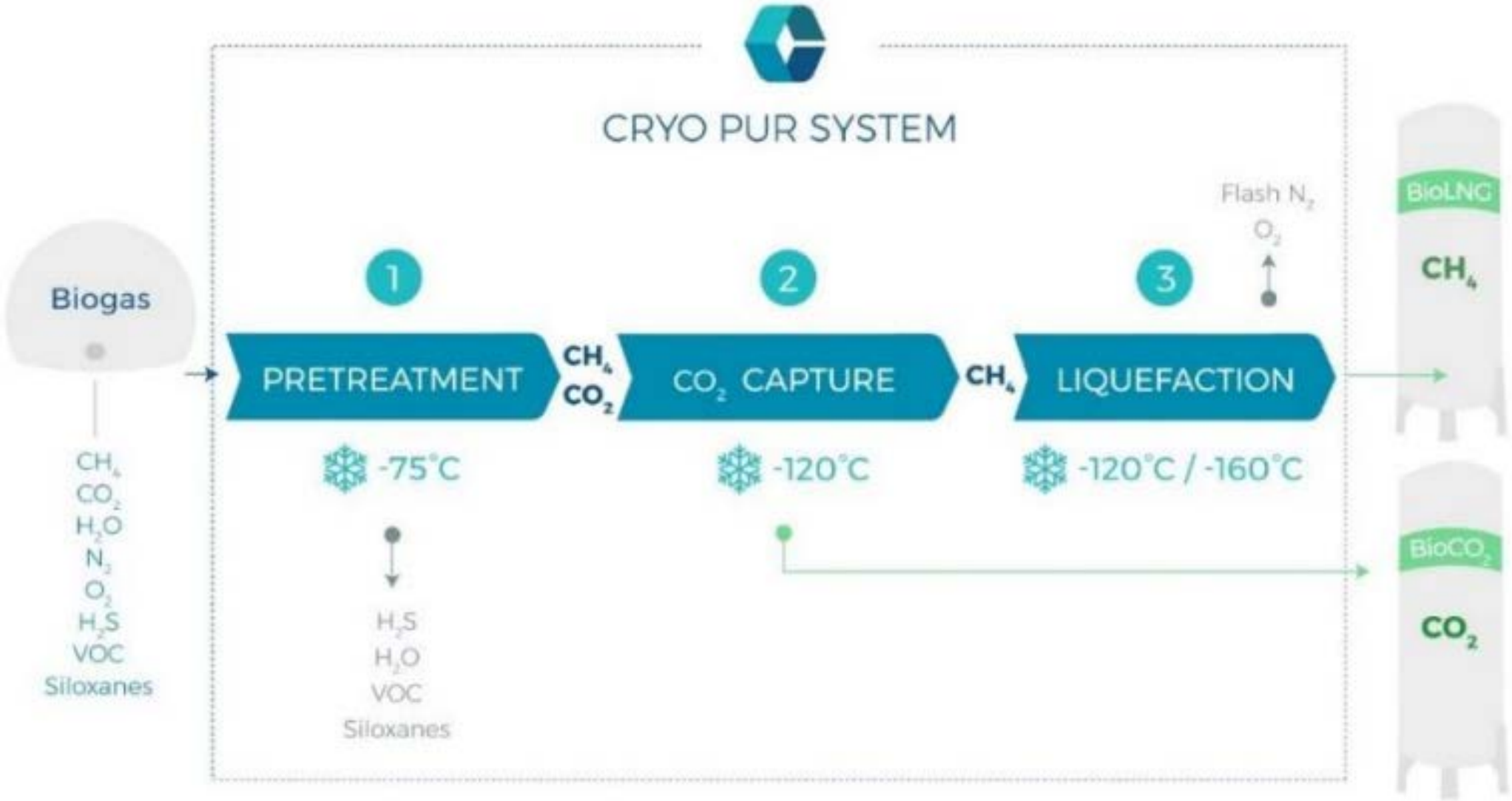
Кріогенна сепарація (CrS) [11, 12, 13]



Принцип кріогенного збагачення біогазу заснований на тому, що різні компоненти в біогазі мають різні температури і тиски зрідження. Очищення біогазу здійснюється при тиску 8 МПа і температурі –170 °C у чотири етапи, що включають стискання і охолодження.



Комбінований процес збагачення біогазу, зрідження біометану та отримання зрідженого CO_2 від компанії Cryo Pur



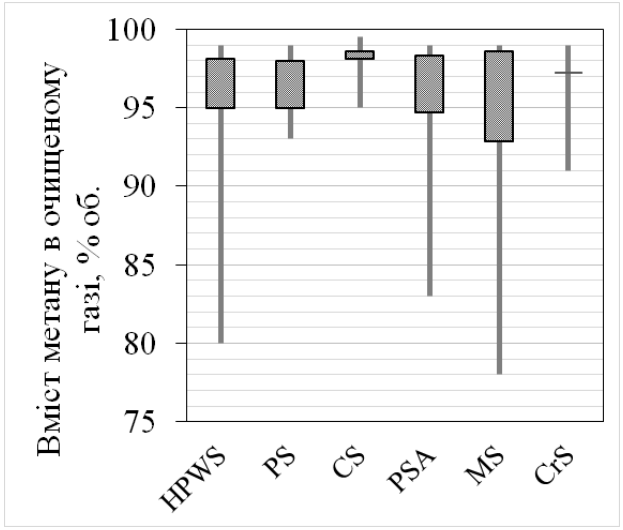
Кріогенна сепарація (CrS) –приклади діючих установок

Основні виробничі характеристики технологій збагачення біогазу [20, 21]

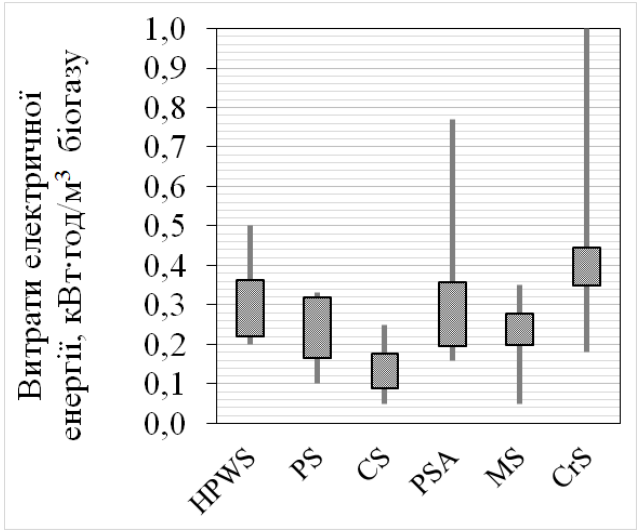
Параметр	PSA	HPWS	PS	CS	MS	CrS
Діапазон продуктивності технології, $м^3$/годину· біометану ($м^3$/годину біогазу)	300-800 (600-1500)	200-1200 (400-2200)	300-1500 (600-2800)	400-2000 (700-3700)	50-500 (100-900)	н/д
Масштаби підприємств	малі, середні	середні, великі	середні, великі	середні, великі	малі, середні	великі
Питома потреба в площі та висота обладнання,	($м^2$ площі/$м^3$ біогазу/годину) x м (висоти)					
	0,18 x 4	0,15 x 12	н/д	0,17 x 12	0,1 x 2,5	0,12 x 3
Частка вловленого метану, % від вмісту в біогазі	98,0	98,0	96,0	99,96	80-99,5	98-99,9
Типовий надлишковий тиск в процесі, МПа	0,1-1	0,4-1	0,4-0,8	0,005-0,4	0,7-2	1-8
Тиск газу на виході, МПа	0,4-0,5	0,7-1	0,13-0,75	0,4-0,5	0,4-0,6	0,8-1
Потреба в тепловій енергії (кВт·год/$м^3$ біогазу) та температурний рівень	–	–	<0,2 70-80 °C	0,5-0,75 120-160 °C	–	–
Необхідність попереднього очищення біогазу	так	реком.	реком.	так	реком.	так
Одночасне вловлювання H_2S	можливе	так	можливе	ні (забруднювач)	можливе	так
Одночасне вловлювання N_2 та O_2	можливе	ні	ні	ні	частково	так

Основні виробничі характеристики технологій збагачення біогазу [20, 21]

Параметр	PSA	HPWS	PS	CS	MS	CrS
Необхідність обробки відхідних газів	так	так	так	ні	так	так
Необхідність у воді	ні	так	ні	так	ні	ні
Потреба у витратних матеріалах	Активоване вугілля (безпечне)	Засоби для усунення відкладень, осушувачі	Органічний розчинник (безпечний)	Розчин амінів (небезпечний, корозійний)	–	н/д
Допустимі відхилення навантаження, % від ном.	85-115	50-100	50-100	50-100	50-105	н/д



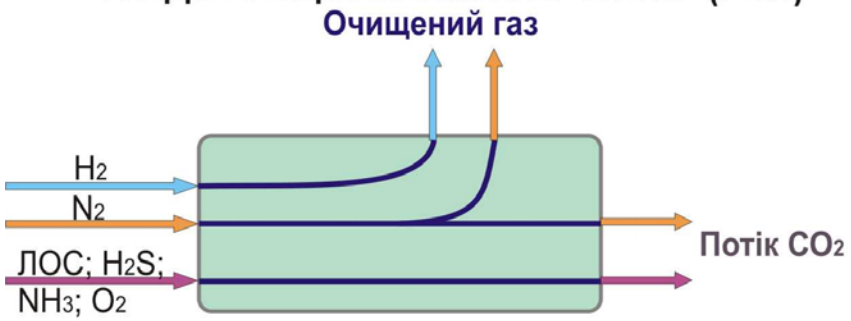
а) ступінь чистоти отриманого біометану



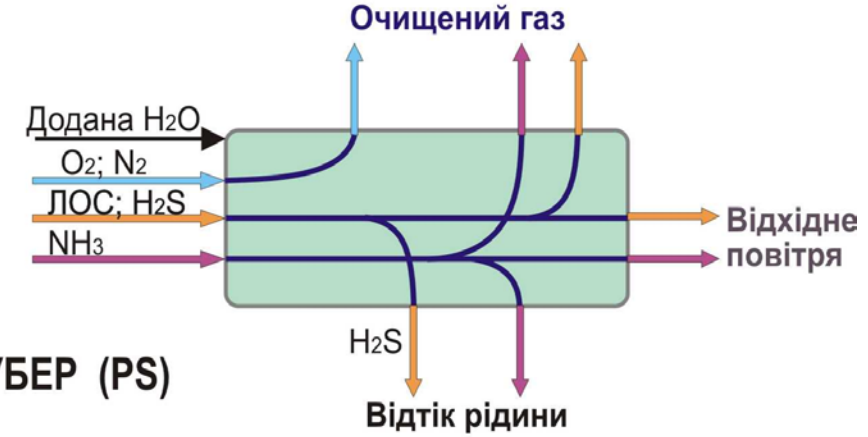
б) питомі витрати електричної енергії

Розподіл потоків основних домішок (крім CO_2)

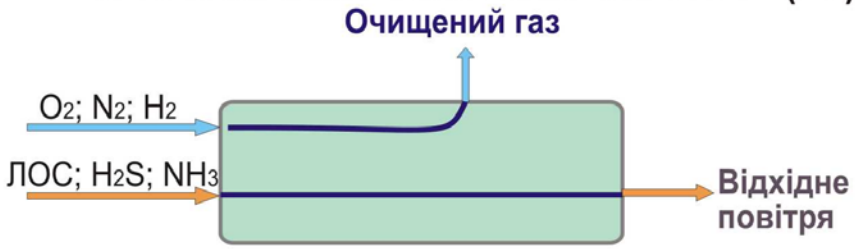
1. АДСОРБЦІЯ ЗІ ЗМІНОЮ ТИСКУ (PSA)



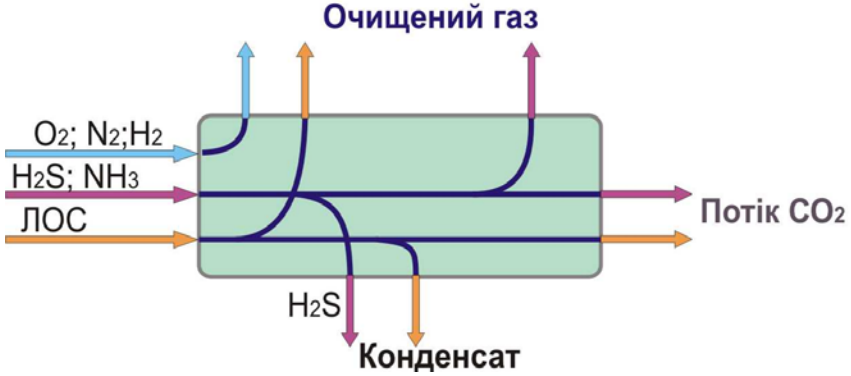
2. ВОДЯНИЙ СКРУБЕР (HPWS)



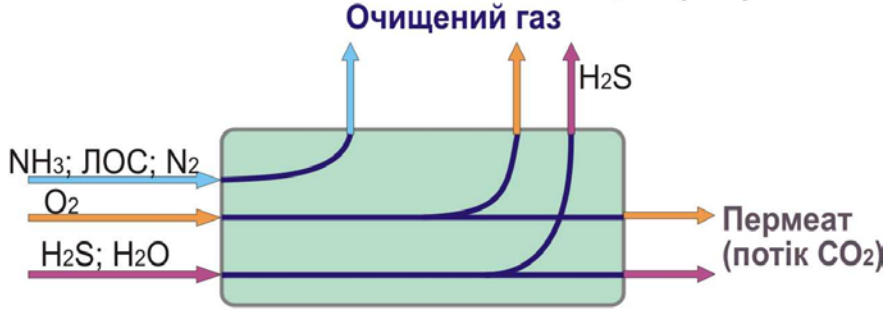
3. ОРГАНІЧНИЙ ФІЗИЧНИЙ СКРУБЕР (PS)



4. АМІННИЙ СКРУБЕР (CS)



5. МЕМБРАННА СЕПАРАЦІЯ (MS)



Вимоги до якості сирого біогазу (допустимі концентрації домішок)

Техно-логія	H_2S	O_2, N_2, H_2	ЛОС	NH_3
PSA	Низькі концентрації	Переходять у потік CO_2, H_2 переходить у очищений продукт	Треба видаляти в сирому біогазі	Треба видаляти в сирому біогазі
HPWS	Помірні концентрації; основна частина переходить у відхідне повітря	Переходять у очищений продукт	Помірні концентрації; основна частина видаляється разом з конденсатом і повітрям десорбера	Помірні концентрації; основна частина видаляється з технологічною водою
CS	Помірні концентрації; основна частина передається в потік CO2; для очищеного продукту може знадобитися додатковий фільтр очистки	Переходять у очищений продукт	Помірні концентрації; основна частина видаляється з конденсатом і потоком CO2	Помірні концентрації; основна частина переходить в потік CO2
PS	Помірні концентрації; основна частина переходить у відхідне повітря	Переходять у очищений продукт	Помірні концентрації; основна частина переходить у відхідне повітря	Помірні концентрації; основна частина переходить у відхідне повітря
MS	Низькі концентрації; частково переходить у очищений продукт	Переходять у очищений продукт і в потік CO2	Треба видаляти в сирому біогазі	Зазвичай видаляється разом з конденсатом при осушуванні сирого біогазу
CrS	Помірні концентрації; видаляється під час першого етапу охолодження	Переходять у очищений продукт	Від помірних до високих концентрацій; видаляється під час першого етапу охолодження	Від помірних до високих концентрацій; видаляється під час першого етапу охолодження

Переваги та недоліки технологій основного очищення біогазу

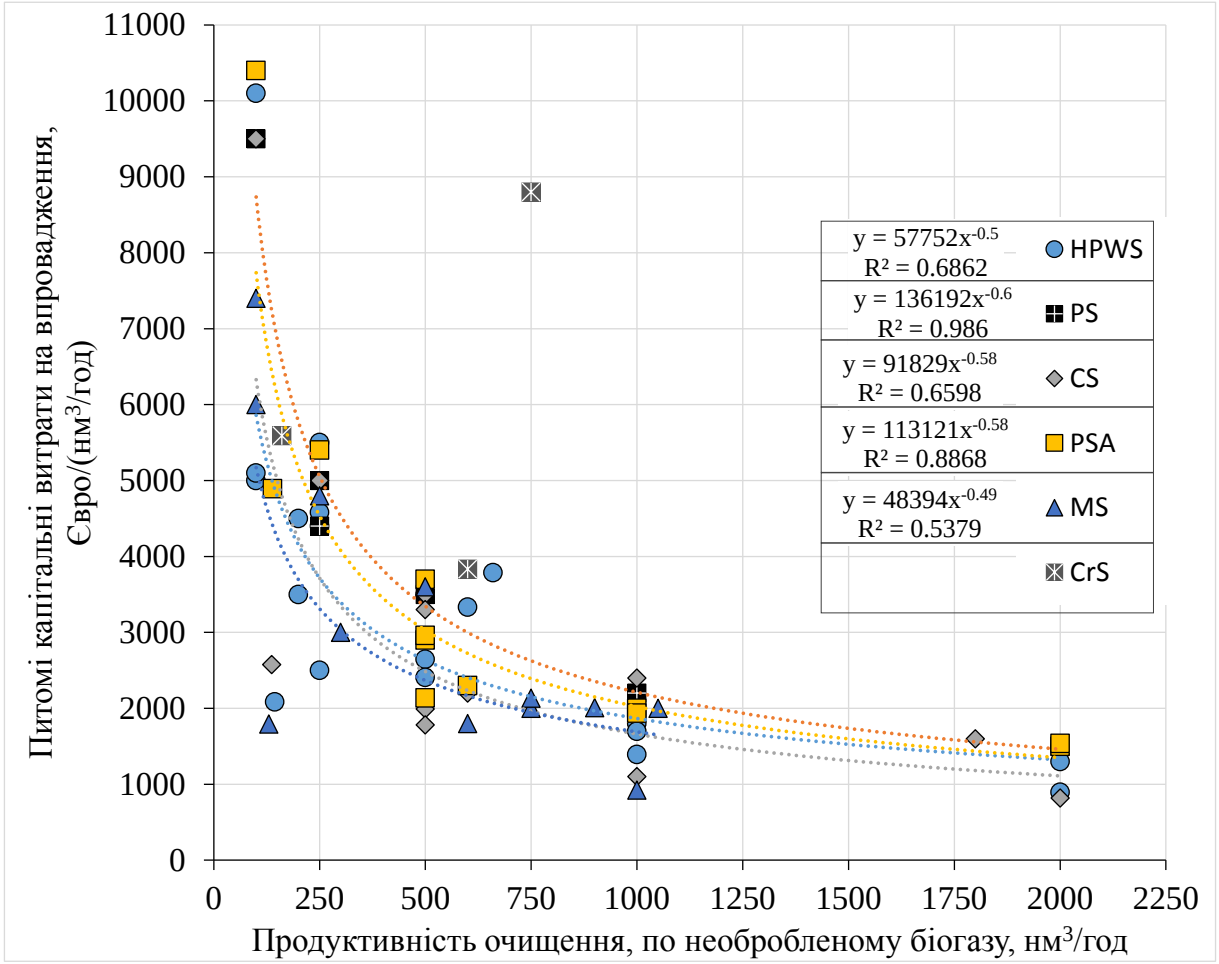
Технологія	Переваги	Недоліки
HPWS	Комбіноване видалення CO_2 та H_2S; низькі втрати метану (<2%); використану воду можна регенерувати; стійкість до домішок; простота в управлінні; відсутність хімікатів.	Низька інтенсивність процесу; можливе засмічення та піноутворення, викликане зростанням мікробної біомаси; можлива корозія, викликана H_2S; потрібна велика кількість води навіть за умови її регенерації.
PS	Комбіноване видалення CO_2, H_2S, HCN, H_2O Низькі втрати CH_4; енергоефективніший процес, ніж у водяному скрубері, що вимагає меншої площі для розміщення.	Для невеликих продуктивностей спосіб дорогий; додаткова витрата теплової енергії на регенерацію розчинника; розчинник дорогий і вимагає спеціального поводження.
CS	Висока концентрація CH_4 в біометані за рахунок високої вибірковості поглинання розчинником; дуже низькі втрати CH_4 (<0,1%); весь H_2S можна видалити за низького тиску; швидший процес, ніж у водяному скрубері, і розчинник легко регенерувати.	Для регенерації розчинника необхідна теплота в кількості 0,4-0,8 кВт·год/$м^3$ біогазу; розчинник дорогий, вимагає особливого поводження, його не можна зливати в навколишнє середовище; корозія, розкладання розчинника, спінювання, випадання солей.

Переваги та недоліки технологій основного очищення біогазу

Техно-логія	Переваги	Недоліки
PSA	Комбіноване видалення CO_2, N_2 та O_2; компактна технологія, доступна для невеликих масштабів; швидкий монтаж і запуск; низька потреба в енергії; немає потреби в хімікатах.	Потрібне попереднє видалення H_2S і H_2O; домішки можуть спричинити забруднення та незручності в роботі; вимагає тонкого настроювання систем регулювання тиску; високі механічні навантаження на обладнання.
MS	Комбіноване видалення CO_2, H_2S, H_2O; масштабування для невеликих установок; послідовним встановленням 2-3 ступенів мембранного очищення можна досягти високої чистоти біометану (>99%); мало рухомих частин, надійна конструкція, не використовуються хімікати; просте обслуговування.	Низька селективність мембран; низький вихід CH_4 в одностадійному мембранному процесі (для біометану високої чистоти необхідні кілька етапів мембранного очищення); можливі втрати метану (до 10%); після розділення необхідна доочистка біометану від H_2S.
CrS	Високий ступінь розділення, отримання CO_2 високої чистоти, який можна виробляти для подальшого використання; низькі додаткові витрати енергії для виробництва рідкого біометану (bio-LNG); екологічно чистий, без додаткових хімікатів.	Високі інвестиційні, експлуатаційні витрати та витрати на обслуговування; велика потреба в енергії для охолодження; залишки CO_2 можуть залишатися в CH_4, призводячи до поломок на стадії зрідження метану.

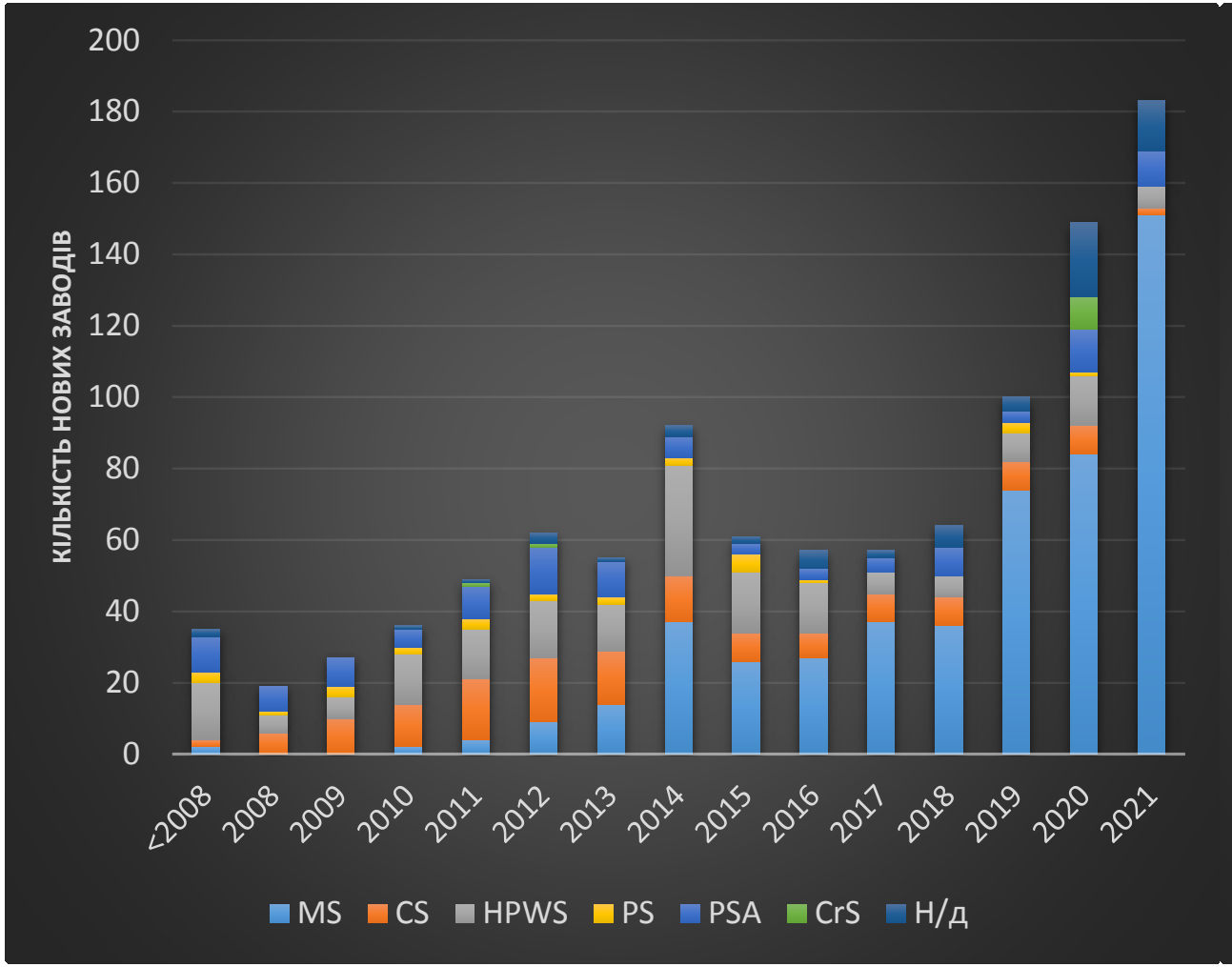
Питомі виробничі витрати для різних технологій, €-цент/м³ біометану [20, 22]

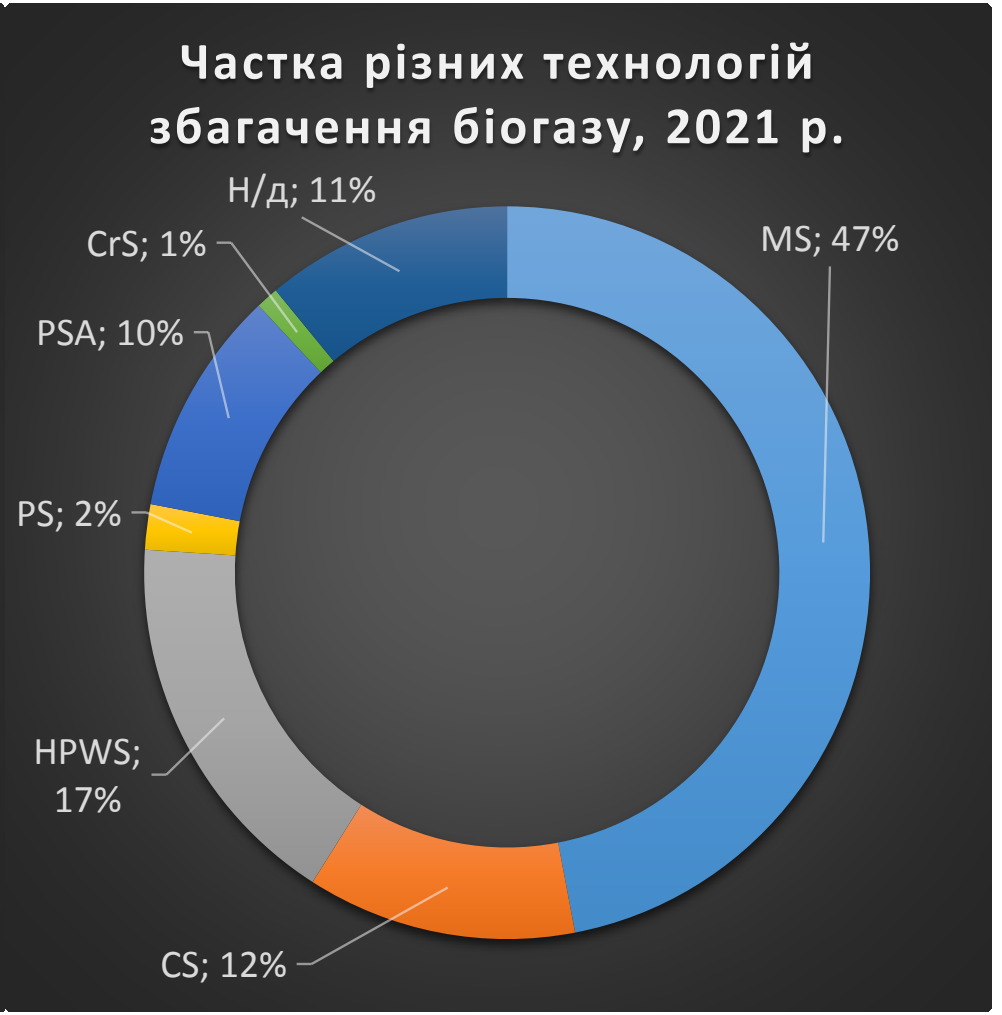
Продуктивність по біометану:	PSA	HPWS	PS	CS	MS	CrS
100 м³/годину	12,8	14,0	13,8	14,4	10,8-15,8	40,0
250 м³/годину	10,1	10,3	10,2	12,0	7,7-11,6	
500 м³/годину	9,2	9,1	9,0	11,2	6,5-10,1	



Питомі капітальні витрати, Євро/(нм³/год)

Статистика ЄС щодо впровадження різних технологій збагачення біогазу





Мембранні технології зайняли 47% від загального числа установок збагачення біометану в Європі. В 2020 р. цей показник становив 39%

Виробники установок та постачальники технологій збагачення біогазу

Технологія	Назва компанії	Вебсайт
CrS	Gastreatment Services Bv (Gts)	https://www.gtsbv.com
CS	Ammongas	https://www.ammongas.com
CS	HERA Cleantech	https://heracleantech.com
CS	Wartsila	https://www.wartsila.com
CS, MS	Arol Energy	https://www.arol-energy.com/en/membrane-technology/
CS, PSA, MS	Galileo	https://www.galileoar.com
HPWS	Biosling AB	http://biosling.se
HPWS, PSA	DGE GmbH	https://www.dge-wittenberg.de
HPWS, PSA	FirmGreen	https://firmgreen.com
HPWS, PSA, MS	Greenlane Renewables	https://greenlanerenewables.com
MS	AB IMPIANTI S.r.l.	https://www.gruppoab.com
MS	AgriKomp	https://agrikomp.com
MS	Air Liquide	https://energies.airliquide.com
MS	Air Products	https://www.airproducts.co.uk
MS	Bright	https://www.bright-rng.com
MS	DMT	https://www.dmt-et.com
MS	EcoProtech	https://ecoprotech.fi
MS	Eneraque	https://eneraque.com
MS	EnviTec Biogas	https://www.envitec-biogas.com

Технологія	Назва компанії	Вебсайт
MS	ESI	https://www.esisolutions.com
MS	FNX	https://fnxlng.com
MS	Gastechnik Himmel (GTH)	https://gt-himmel.com
MS	Guild associates	https://www.guildassociates.com
MS	Himmel	https://gt-himmel.com
MS	Hitachi Zosen Inova	https://www.hz-inova.com
MS	LATEC	https://latecsrl.it
MS	MEGA	https://www.mega.cz
MS	Nacelle	https://nacellesolutions.com
MS	Pentair	https://foodandbeverage.pentair.com
MS	Prodeval	https://www.prodeval.com
MS	Rovi Energie	https://www.rovi-energie.com
MS	Siga-Tech	http://www.sigatech.pl
MS	TECNO PROJECT INDUSTRIALE	https://www.tecnoproject.com
PS	Gm Green Methane S.R.L.	https://www.greenmethane.it
PS	Schwelm Anlagentechnik GmbH	https://www.schwelm-at.de
PSA	Carbotech	https://ct-gs.com
PSA	ETW Energietechnik	https://etw-energie.de
PSA	Mahler AGS	https://www.mahler-ags.com
PSA	Xebec	https://xebecinc.com
VSA	Sysadvance	https://sysadvance.com

Висновки (збагачення біогазу до біометану)

- Наведені дані показують, що немає значної різниці в інвестиційних витратах між різними технологіями збагачення біогазу (крім технології кріогенної сепарації, що є відчутно дорожчою). Енергоспоживання також досить однакове для різних технологій.

- Тому при виборі технології збагачення біогазу важливо враховувати інші аспекти, зокрема, його походження (біогаз, звалищний газ), використана сировина, наявність тих чи інших домішок у складі біогазу та здатність різних технологій їх видаляти, особливі вимоги до якості біометану, необхідність запобігати його викидам в атмосферу, умови впровадження (наявність виробничої площі, доступність води, хімічних реагентів), необхідний тиск біометану на виході з установки, тощо.

- Досить широкі діапазони технологічних показників, що зустрічаються в літературі, показують необхідність аналізу конкретних пропозицій постачальників технологій збагачення біогазу та порівняння значень показників, що гарантують постачальники при застосуванні їх обладнання.

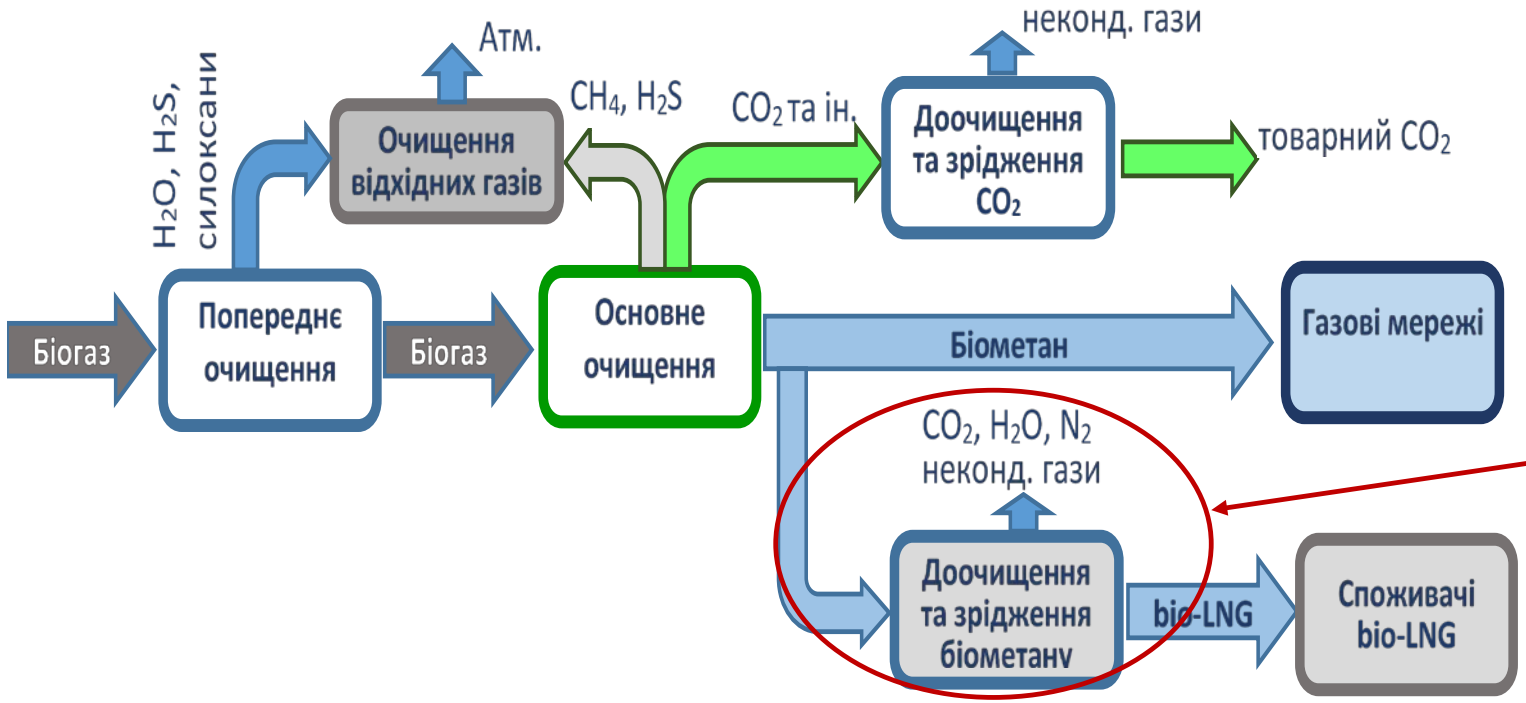
- В умовах України більш актуальними для збагачення біогазу можуть бути технології PSA та MS з огляду на відсутність потреби у воді та хімічних речовинах, можливість застосування в тому числі на невеликих біогазових станціях, а також на перспективу подальшого вдосконалення цих технологій. Крім того, досі перспективною може бути технологія HPWS завдяки її простоті та відносно невеликим капітальним витратам.

- Для всіх застосованих технологій необхідне очищення відхідних газів від залишків метану, що є сильним парниковим газом. Досягнення менших питомих викидів парникових газів на одиницю енергії виробленого біометану покращує умови його можливого експорту, зменшує вплив на оточуюче середовище.

Технології зрідження біометану. Виробництво біо-LNG

В усіх випадках біометан, що підлягає зрідженню, повинен мати у своєму складі мінімум наступних речовин:

- вуглекислий газ (CO_2)- не більше 50 ppm (негативна дія-може твердіти на холодних поверхнях та викликати поломки обладнання);
- сірководень (H_2S)- від 1 до 4 ppm (негативна дія- викликає корозію);
- вода- від 0,1 до 1 ppm (негативна дія-утворення льоду на холодних поверхнях).



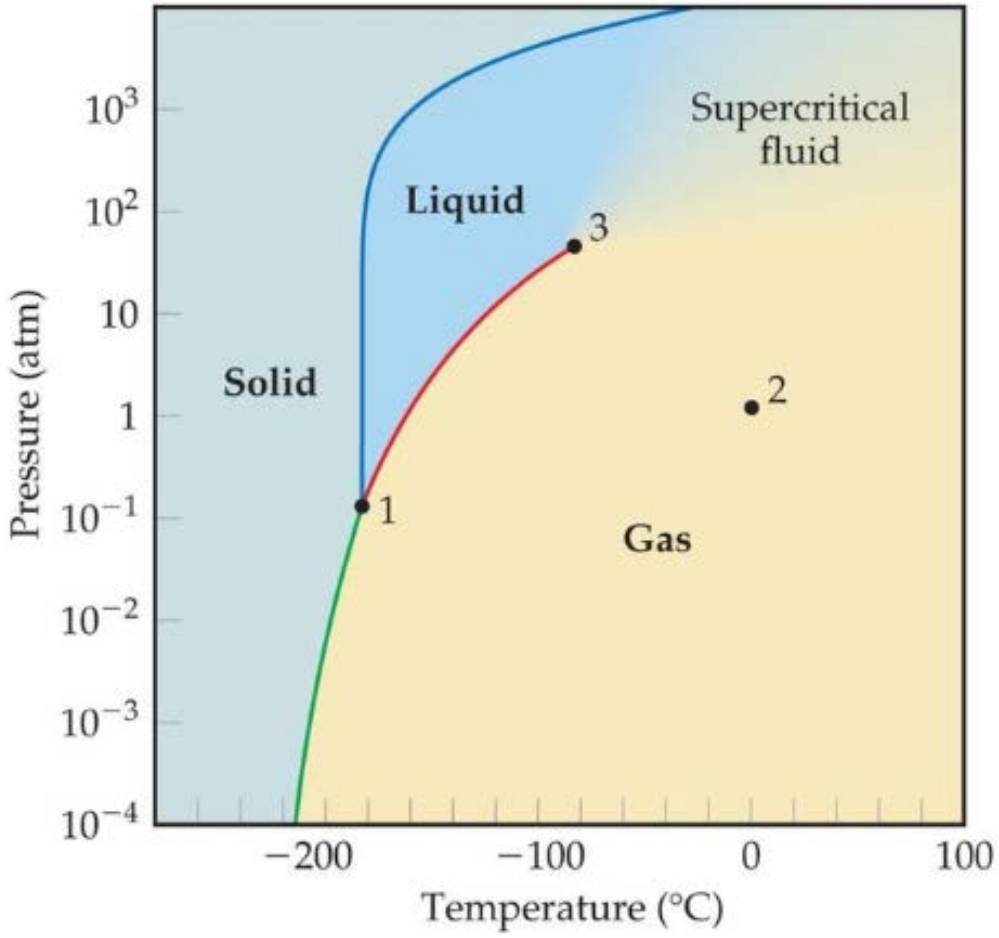
Якщо на етапі збагачення біометану його характеристики не досягли цих показників, необхідне його **додаткове очищення** перед зрідженням.

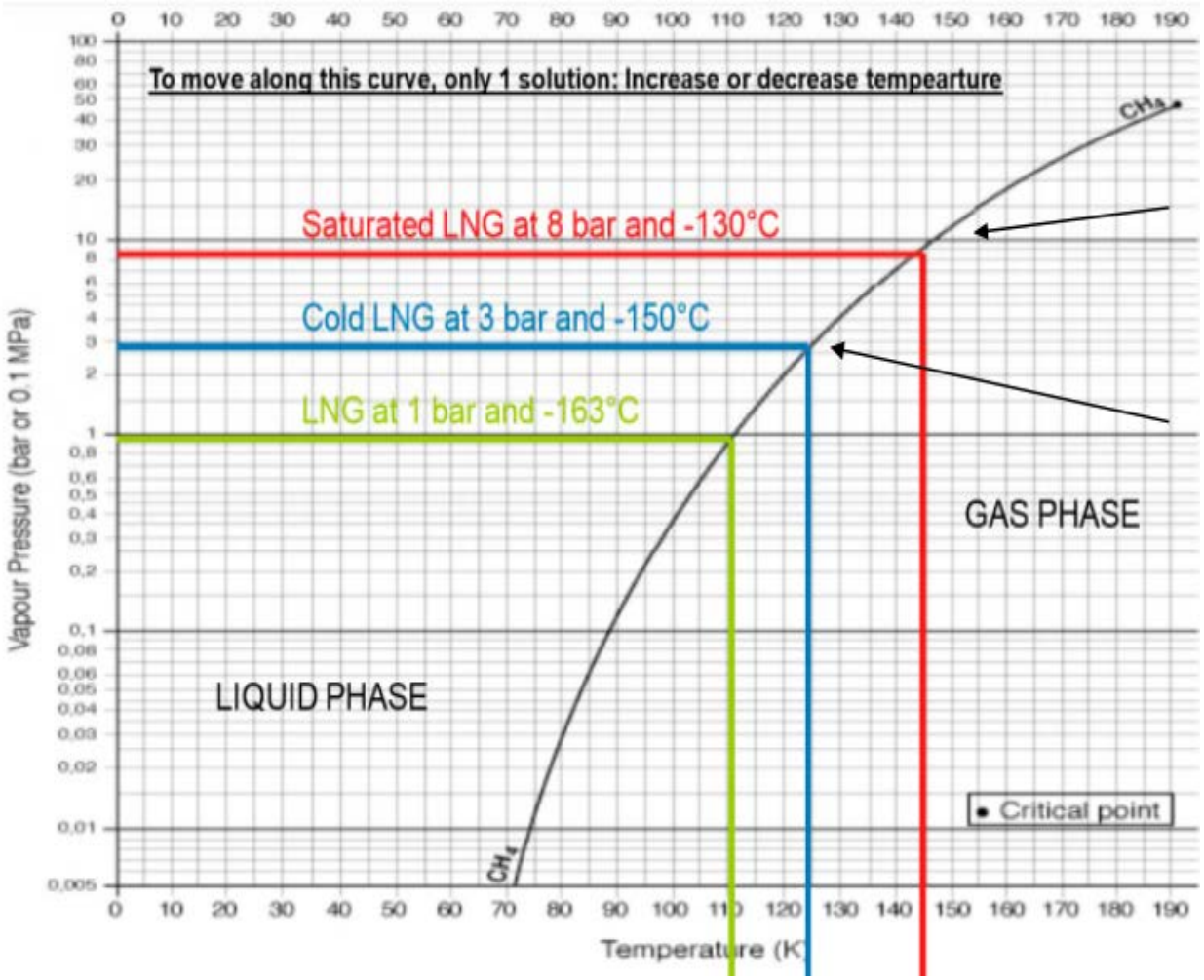
В англомовній літературі цю стадію найчастіше називають **“Polishing”**.

Для доочищення біометану перед зрідженням найчастіше використовують амінний скрубер, абсорбцію на молекулярних ситах при змінному тиску чи змінній температурі.

Технології зрідження біометану. Виробництво біо-LNG

Фазова діаграма метану. Залежність між тиском та температурою для зрідження натурального газу/біометану [25, 26]





Технології зрідження біометану. Виробництво біо-LNG

1. **Зворотний цикл Брайтона**: охолодження відбувається за рахунок одного або двох етапів стиснення газоподібного холодоагенту компресором і розширення в експандері без конденсації. Найбільш прийнятними робочими агентами для цих циклів є азот або біометан.
2. **Зворотний цикл Ренкіна з сумішшю холодоагентів**: використовує змішані холодоагенти, особливо ефективний для супутнього очищення біометану під час його зрідження. Завдяки так званому ковзанню холодоагенту різні холодоагенти мають різні точки кипіння. Тому точки кипіння холодоагенту та забруднюючих речовин дуже близькі. Робоча рідина випаровується від тепла охолоджуваного продукту, потім стискається в паровій фазі до тиску конденсації, потім охолоджується та конденсується до переохолодженої рідини при постійному тиску, потім дроселюється через клапан Джоуля-Томсона і, нарешті, випаровується, створюючи ефект охолодження. Передача тепла від охолоджуваного газу (біометану) до суміші холодоагентів відбувається в кріогенному теплообміннику. Відмінністю цього циклу від циклу Брайтона є те, що суміш холодоагентів змінює фазовий стан- випаровується та конденсується.

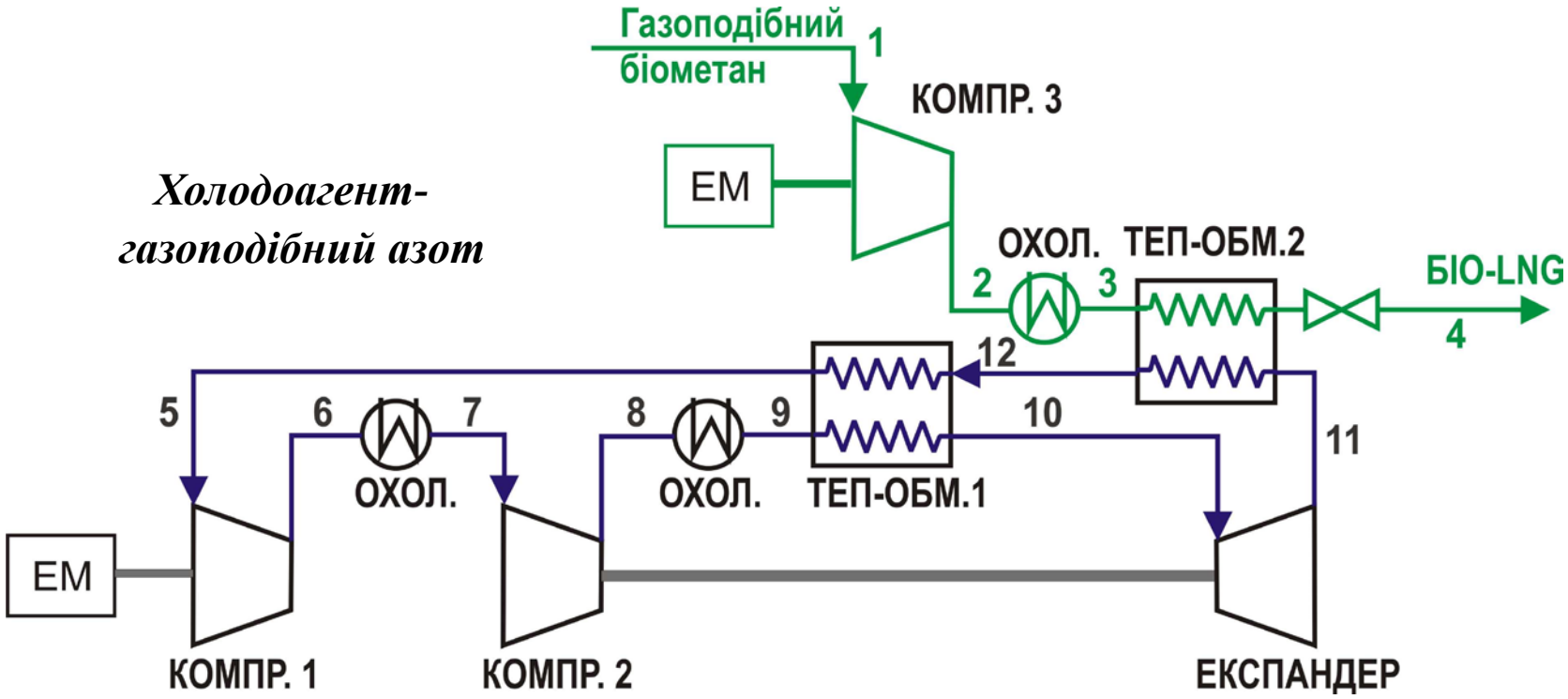
   Для дрібномасштабних кріогенних установок найчастіше використовують регенеративний одиночний цикл (тоді як каскадні системи є кращими для великих установок).
3. **Цикл Лінде**: Цикл Лінде працює подібно до зворотнього циклу Ренкіна із змішаним холодоагентом, але як холодоагент використовується сам біометан. Біометан стискається, охолоджується і проходить через регенератор. Потім він розширюється в клапані Джоуля-Томсона і надходить до сепаратора, який відокремлює газоподібний біометан від рідкої частини. Потім газоподібну частину пропускають через регенератор, а зріджений біометан направляють у сховище. Цикл Лінде відноситься до відкритих холодильних циклів. Особливістю циклу є відсутність необхідності в окремих холодоагентах.
4. **Цикл на основі машини Стірлінга**: охолодження забезпечується робочою рідиною (як правило, гелієм), яка проходить зворотний цикл Стірлінга.
5. **Охолодження за допомогою рідкого азоту:** цей спосіб є найпростішим і не передбачає безпосереднього використання холодильних циклів. Рідкий азот виробляється, як правило, на іншому спеціалізованому підприємстві, доставляється на завод зі зрідження біометану, пропускається через теплообмінник, в якому біометан передає тепло азоту, який в результаті випаровується, а біометан зріджується. Газоподібний азот, таким чином, просто виходить у атмосферу, якщо не має іншого застосування на цьому підприємстві.

Технології зрідження біометану. Виробництво біо-LNG

Переваги технології з циклом Брайтона на основі азоту:

- Простота та зрозумілість процесу.
- Легке використання та обслуговування.
- Процес вимагає менше моніторингу та контрольних точок і мінімального втручання оператора.
- Робоче тіло знаходиться в газоподібній фазі, що запобігає проблемам неправильного його розподілу в теплообмінниках.
- Азот є хімічно безпечним холодоагентом.

Цикл Брайтона



Недоліки: нижча енергоефективність порівняно з з процесами у циклі Ренкіна та відносно велика площа для розміщення установок.

Технології зрідження біометану. Виробництво біо-LNG

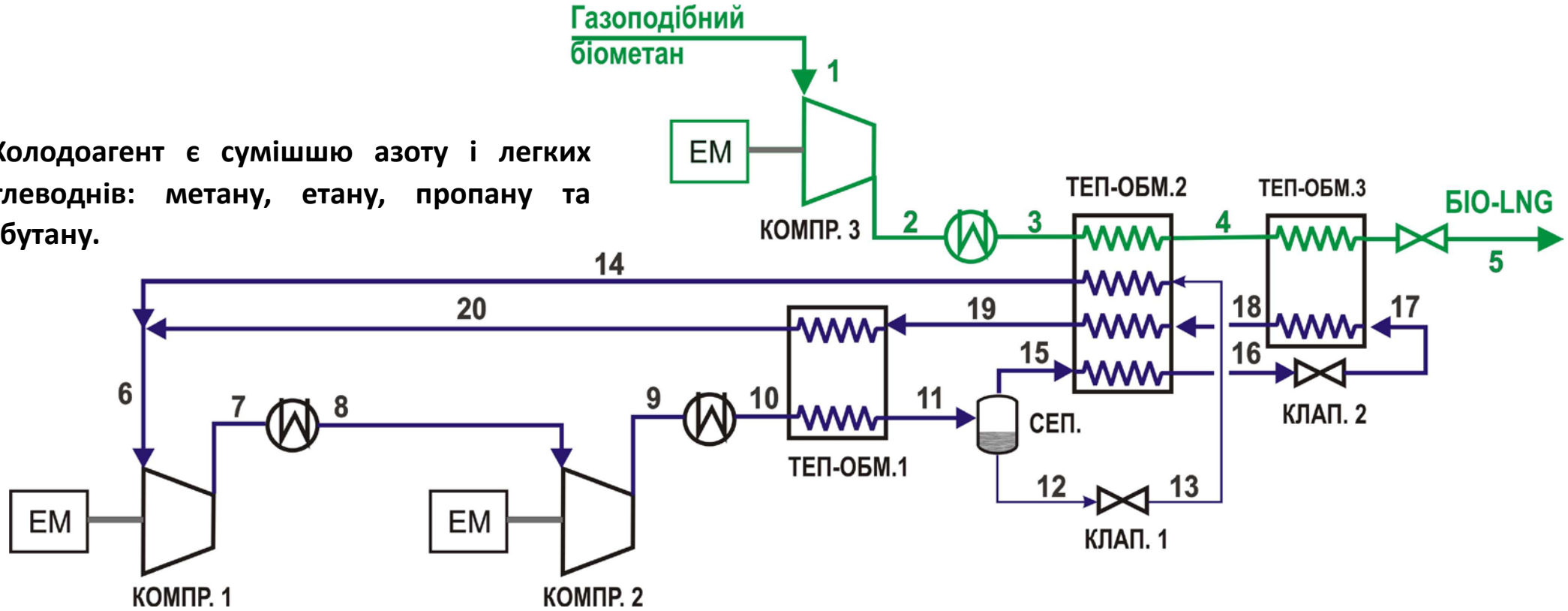
Обернений Цикл Ренкіна із сумішшю холодоагентів

Переваги:

- Потребує менше електроенергії,
- Можливість налаштування складу холодоагенту .
- Більш компактний (із зміною фаз зменшується розмір трубопроводів).

Недоліки: більша складність процесу та велика кількість обладнання, а отже і вищі капітальні витрати порівняно з більш простими технічними рішеннями.
Загалом, це надійна та зріла технологія.

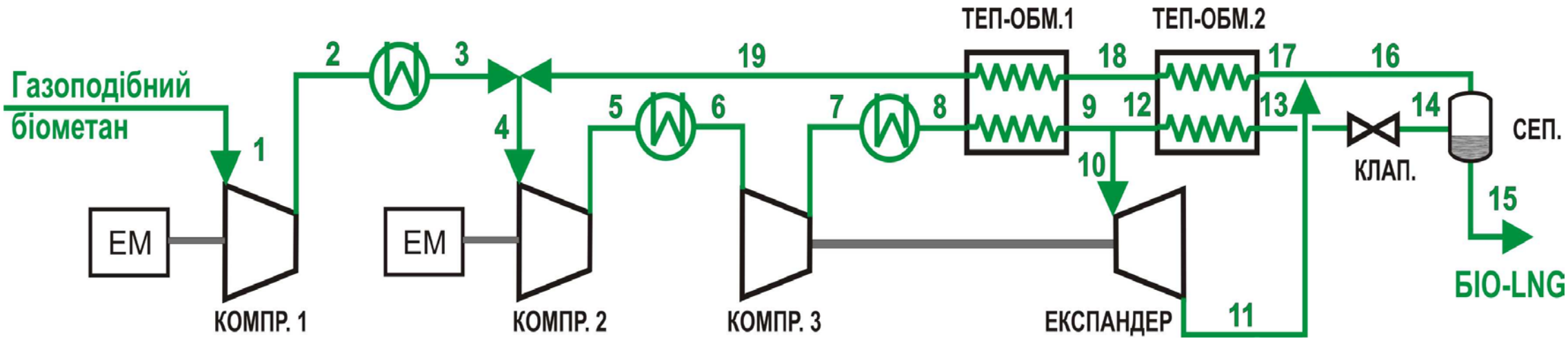
Холодоагент є сумішшю азоту і легких вуглеводнів: метану, етану, пропану та ізобутану.



Технології зрідження біометану. Виробництво біо-LNG

Цикл Клода (Цикл Лінде з експандером)

Холодоагентом служить сам біометан

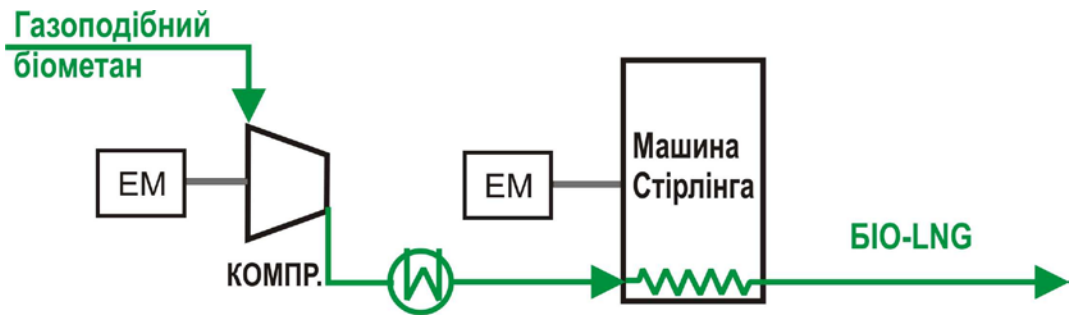


Цикл Клода поєднує в собі деякі особливості циклу Брайтона, де турбоекспандер забезпечує охолодження, одночасно відбираючи механічну потужність, із типовими характеристиками циклів Джоуля-Томсона, де охолодження створюється дросельним клапаном. З іншого боку, і цикл Клода, і цикл Брайтона вимагають більше обладнання, ніж цикл Ренкіна, тому загалом є більш капіталомісткими.

Технології зрідження біометану. Виробництво біо-LNG

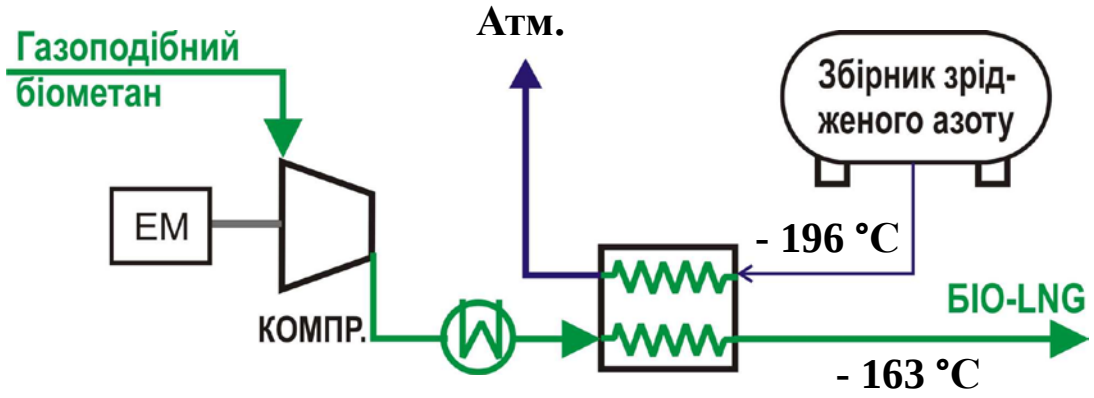
Обернений цикл Стірлінга

Холодильна установка Стірлінга є надійною, автономною системою, простою в експлуатації та вимагає незначної участі оператора.
Головним недоліком є те, що одиничні установки мають невелику потужність. Досягнення більших обсягів вимагає паралельного використання кількох одиниць, що запобігає економії на масштабі. З іншого боку, модульна конструкція забезпечує високу здатність до часткового навантаження.



Теплообмін з рідким азотом

Найпростіший і найменш капіталомісткий варіант, що використовує дуже невелику кількість обладнання та не потребує високовартісних турбомашин. Він також забезпечує високий рівень безпеки завдяки використанню інертного газу як холодоагенту. Споживання рідкого азоту дорівнює 2,5 кг на 1 кг біометану



Технології зрідження біометану. Виробництво біо-LNG

Технологія	Постачальник технології	Особливості процесу та установки	Продуктивність, тонн біометану/добу	Питоме споживання електроенергії, кВт*год/кг біометану
Цикл Брайтона	SIAD Macchine Impianti	Азотний цикл з одним експандером (турбіною розширення)	25-60	0,78
		Азотний цикл з двома експандерами	60-110	
		Комбінований цикл виробництва рідкого біометану та азоту	25-110	
	Cryostar/Linde	Азотний цикл з компандером, 3 ступені стиснення з проміжним охолодженням і один експандер	20-200	0,6-1,1
	Linde	Азотний цикл з двома експандерами	< 100	
	Air Liquide	Азотний цикл	4,8-43,2	0,87-0,98
		Азотний цикл, розміри установки 9,5x1,7x3 м, вага 15 т.	4,8	0,93
		Азотний цикл, розміри установки 11x1,7x3 м, вага 17 т.	12	0,78
		Азотний цикл з двома експандерами	13	0,9
	Wartsila	Азотний цикл з двома експандерами та одночасним виробництвом рідкого азоту	30-500	> 0,35
	Kanfa Aragon	Оптимізований азотний цикл з двома експандерами	< 4100	
	Chart	Азотний цикл	165	
	GE Oil & Gas	Азотний цикл	40-6000	0,67
	GE Oil & Gas	Метановий цикл Брайтона	40-6000	
	Cryotec	Азотний цикл	24-144	

Технології зрідження біометану. Виробництво біо-LNG

Технологія	Постачальник технології	Особливості процесу та установки	Продуктивність, тонн біометану/добу	Питоме споживання електроенергії, кВт*год/кг біометану
Цикл Ренкіна	Wartsila	Одинарний цикл зі змішаним холодоагентом та водо-гліколевим попереднім охолодженням, розмір 15 х 15 м, включаючи допоміжні площі	10-25 5,5-80	> 0,70
	GTI	Одинарний цикл зі змішаним холодоагентом	25-100	
	Black & Veatch	Одинарний цикл зі змішаним холодоагентом	> 176	
	Chart	Одинарний цикл зі змішаним холодоагентом та попереднім охолодженням	400	
	Chart	Одинарний цикл зі змішаним холодоагентом та попереднім охолодженням	725	
	GE Oil & Gas	Одинарний цикл зі змішаним холодоагентом та попереднім охолодженням	40-6000	0,48
	GE Oil & Gas	Одинарний цикл зі змішаним холодоагентом	40-6000	
	Linde	Одинарний цикл зі змішаним холодоагентом та пластинчастим теплообмінником	100-1600	
	Linde	Одинарний цикл зі змішаним холодоагентом та змійовиковим теплообмінником	1600-3000	
	CryoPur	Комбінований процес для збагачення та зрідження біогазу. Охолодження для зрідження забезпечується інтегрованим холодильним каскадом	0,6-18,5	1,4-1,77

Технології зрідження біометану. Виробництво біо-LNG

Технологія	Постачальник технології	Особливості процесу та установки	Продуктивність, тонн біометану/добу	Питоме споживання електроенергії, кВт*год/кг біометану
Цикл Лінде	Galileo	Цикл з попереднім охолодженням, розмір установки 15 т/добу- 14 х 3 х 2 м	12-16	0,75-0,84
	Ecospray	Цикл з попереднім охолодженням, розміри установки 10х2,5х2,5 м	4-16	0,7-0,9
	Ecomotive Solutions	Цикл з турбокомпресором	0,5-2	
Машина Стірлінга	Stirling Cryogenics	Кріомашина на базі процесу Стірлінга, розміри установки 2-5 т/добу: 5,9х2,35х2,2 м	0,15-7	0,43-1,45 (при 2 бар-1,03)
	Cryonorm		5	
Охолодження рідким азотом	SIAD Macchine Impianti	Установка мікро- зрідження, доставка рідкого азоту здійснюється автотрейлерами	2-25	0-0,07
	Cryotec		12-24	

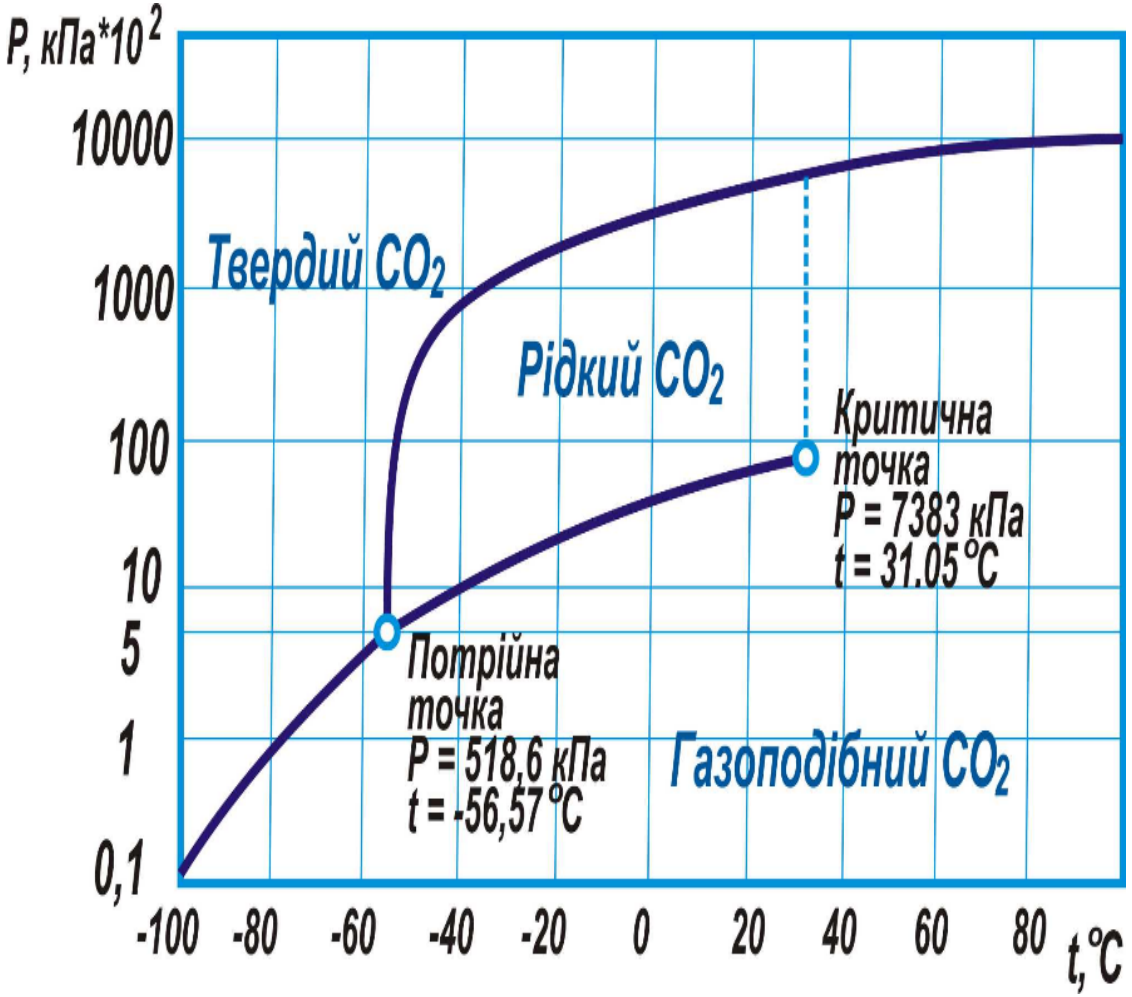
Технології зрідження CO_2 від збагачення біогазу

Основні технічні вимоги до скрапленого діоксиду вуглецю згідно ДСТУ 4817:2007

Найменування показника	Норма		
	Вищий сорт	1-й сорт	2-й сорт
Об'ємна частка діоксиду вуглецю (CO_2), %, не менше ніж	99,9	99,5	99,0
Наявність мінеральних мастил і механічних домішок	Повинен витримувати випробування за п. 10.5 ДСТУ 4817:2007		
Наявність оксиду вуглецю (CO)	Нижче чутливості методу за п. 10.6 ДСТУ 4817:2007		
Наявність оксидів азоту (NO, NO_2)	Нижче чутливості методу за п. 10.6 ДСТУ 4817:2007		
Масова концентрація сірчистого ангідриду (SO_2), г/м^3, не більше ніж	0,002	0,004	0,005
Наявність сірководню (H_2S)	Повинен витримувати випробування за п. 10.8 ДСТУ 4817:2007		
Наявність соляної кислоти	Повинен витримувати випробування за п. 10.9 ДСТУ 4817:2007		
Наявність аміаку та етаноламінів	Повинен витримувати випробування за п. 10.10 ДСТУ 4817:2007		
Масова частка води, %, не більше	Нижче чутливості методу за п. 10.11 ДСТУ 4817:2007		0,1
Масова концентрація водяної пари за температури 20 ^{0}C і тиску 101,3 кПа (760 мм рт.ст.), г/м^3, не більше ніж	0,037	0,076	0,184
Температура насичення діоксиду вуглецю водяною парою, яка відповідає тиску 101,3 кПа (760 мм рт. ст.) і температурі 20 $^\circ$C, не вище ніж	Мінус 48	Мінус 42	Мінус 34
Наявність ароматичних вуглеводнів	Повинен витримувати випробування за п. 10.13 ДСТУ 4817:2007		
Масова концентрація оксидів ванадію (у перерахунку на V_2O_5) для скрапленого діоксиду вуглецю мг/кг, не більше ніж	0,02	0,1	0,2

Технології зрідження CO_2 від збагачення біогазу

Діаграма фазової рівноваги двоокису вуглецю



Потрійна точка вуглекислого газу характеризується тиском 5,28 кгс/см^2 і температурою –56,6 °С. CO_2 може перебувати у всіх трьох станах (твердому, рідкому та газоподібному) тільки в потрійній точці. При тисках нижче 5,28 кгс/см^2 (або при температурі нижче –56,6 °С) CO_2 може знаходитися тільки в твердому та газоподібному стані.

Вважається, що методи мембранного розділення, амінних скруберів і адсорбції зміною тиску дозволяють отримати дуже чистий CO_2.

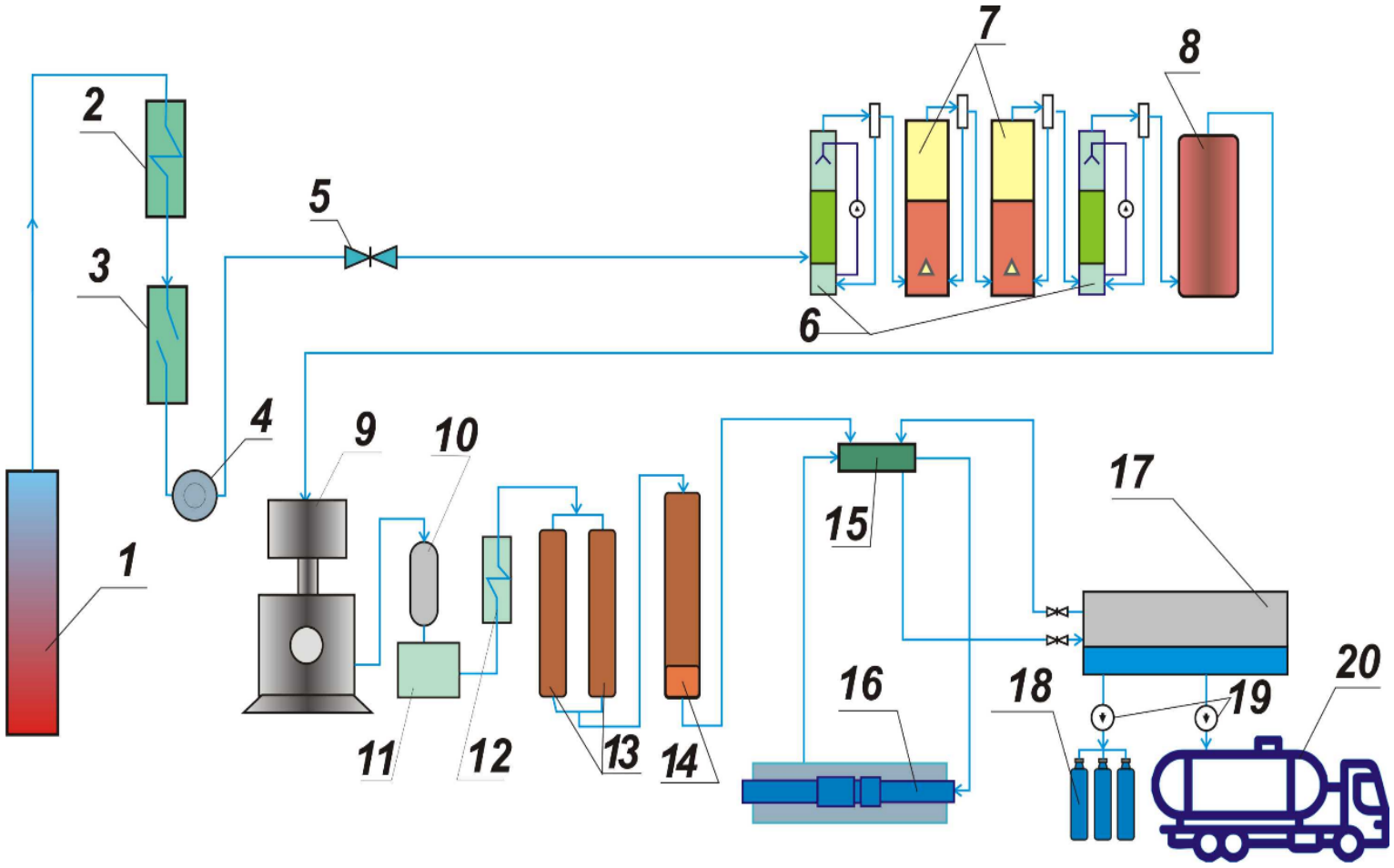
При необхідності доочищення CO_2 перед його зрідженням застосовують скрубери та барботери для видалення слідів моноетаноламіну, фільтрування на молекулярних ситах, активованому вугіллі, відділення вологи охолодженням та остаточне осушення в адсорберах.

Неконденсовані гази (N_2, O_2, CH_4) відділяються вже на стадіях, коли CO_2 стискається та охолоджується до температури –30 °С, і часто лише після цього CO_2 досягає чистоти 99,9%.

Технології зрідження CO_2 від збагачення біогазу

На прикладі вловлювання CO_2 після збагачення біогазу в амінному скрубері:

1. Десорбер амінного скрубера;
2. Холодильник газу
3. Холодильник газу
4. Компресор
5. Регулятор тиску
6. Скрубери
7. Барботери (промивання розчином $KMnO_4$)
8. Адсорбер низького тиску з активованим вугіллям
9. Компресор
10. Масловідділювач
11. Кінцевий холодильник
12. Додатковий холодильник
13. Адсорбери блоку осушення



14. Адсорбер з активованим вугіллям
15. Випарник фреону (конденсатор CO_2)
16. Фреоновий холодильний агрегат
17. Накопичувальна ємність
18. Балони з CO_2
19. Насоси CO_2
20. Автоцистерна

Технології зрідження CO_2 від збагачення біогазу

Зовнішній вигляд установки зрідження CO_2 від компанії Bright

CO_2 Liquefaction Unit

Vertical CO_2 Storage

Загалом, найбільш широко використовуються два різних принципи зрідження: це внутрішнє охолодження та зовнішнє охолодження.

- При внутрішньому охолодженні як холодильний агент використовується сам газ CO_2, що підлягає зрідженню. Для цього він стискається в один або кілька ступенів та розширюється за допомогою клапану Джоуля-Томсона або турбін-експандерів для отримання ефекту охолодження. Прикладом циклу із внутрішнім охолодженням є цикл Лінде- Хемпсона.
- При зовнішньому охолодженні в холодильному циклі використовуються інші холодоагенти, такі як аміак (NH_2) або CO_2, що циркулюють в окремому циклі Ренкіна, а для зрідження цільового продукту- газоподібного CO_2, застосовується відповідний теплообмінник, де CO_2 віддає тепло холодильному агенту та зріджується.

Потреба в електроенергії для процесу зрідження зазвичай становить від 80-400 кВт*год/т CO_2.

Відомими постачальниками технологій та обладнання для зрідження CO_2 є компанії **Cryotech, Linde Engineering і Bright**, що використовують здебільшого процес зовнішнього охолодження за допомогою різних холодоагентів

Матеріальні баланси біогаз-біометан-bioCNG-bioLNG-CO_2

Основні положення

1. Біогаз- суміш газів, і його властивості визначаються відсотковим вмістом і властивостями цих газів. Кожен компонент суміші поводиться так, ніби інших складових не існує.
2. Також на властивості цієї суміші впливають тиск та температура.
3. Основні параметри, необхідні для розрахунків: маса компонентів газу (M_i) та суміші (M_c), кг; приведений об'єм компонентів газу (V_i) та об'єм суміші (V_c), м3; молекулярна маса компонентів (μ_i) та суміші (μ_c); масова (m_i) та об'ємна або молярна (r_i) концентрації компонентів; густина компонентів (ρ_i) та суміші (ρ_c), кг/м3; питомий об'єм суміші (υ_c), м3/кг; тиск (P), Па; абсолютна температура (T), К; газова стала компонентів газу (R_i) та суміші (R_c), Дж/(кг*К).

Основні формули

Питомий об'єм суміші: $\upsilon_c = \frac{1}{\rho_c}$.

$\sum_1^i M_i = M_c$; $\frac{M_i}{M_c} = m_i$; $\sum_1^i m_i = 1$; $\sum_1^i V_i = V_c$; $\frac{V_i}{V_c} = r_i$; $\sum_1^i r_i = 1$.

Умовна молекулярна маса суміші: $\mu_c = \sum_1^i r_i \cdot \mu_i = \frac{1}{\sum_1^i \frac{m_i}{\mu_i}}$;

Газова стала суміші: $R_c = \sum_1^i m_i \cdot R_i = \frac{8314}{\mu_c} = \frac{8314}{\sum_1^i r_i \cdot \mu_i}$;

Переведення об'ємних часток в масові: $m_i = \frac{r_i \cdot \mu_i}{\sum_1^i r_i \cdot \mu_i}$;

Густина суміші: $\rho_c = \sum_1^i r_i \cdot \rho_i = \frac{1}{\sum_1^i \frac{m_i}{\rho_i}}$;

$m_i = \frac{\mu_i}{\mu_c} r_i$

Переведення масових часток в об'ємні: $r_i = \frac{m_i}{\mu_i} / \sum_1^i \frac{m_i}{\mu_i}$;

Густина суміші по з – ну Авогадро: $\rho_c = \frac{\mu_c}{22{,}4}$;

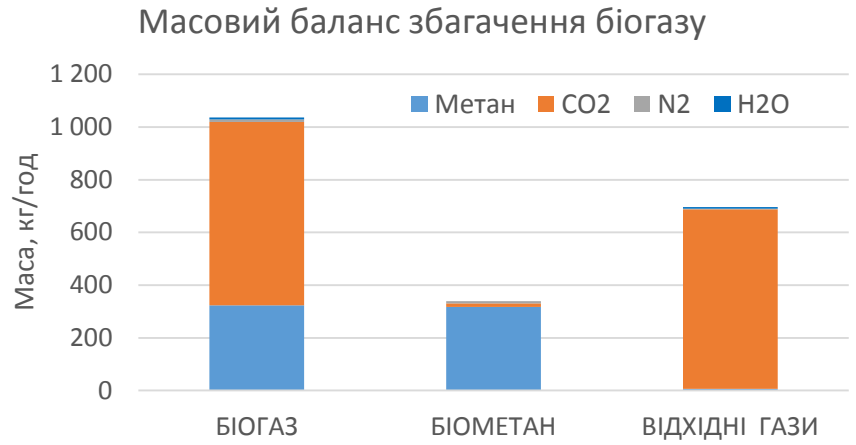
Густина суміші по рівнянню Клапейрона: $\rho_c = \frac{P}{R_c \cdot T}$;

Матеріальні баланси біогаз-біометан-bioCNG-bioLNG-CO_2

Нехай біогаз після первинної обробки має такий склад (об%): CH_4-55%; CO_2-43%; N_2-1%; H_2O-1%. Виробництво біогазу-819 $м^3$/годину. Чистота біометану після збагачення- 97% CH_4. Ступінь вилучення води-100%, азоту- 50%. Втрати метану при очищенні (“methane slip”) - 2 % до початкового вмісту. Втрати CO_2 при виділенні та зрідженні-12%. Чистота зрідженого CO_2- 99,9%. Втрати CH_4 при зрідженні - 0%. Чистота біо-LNG-99%.

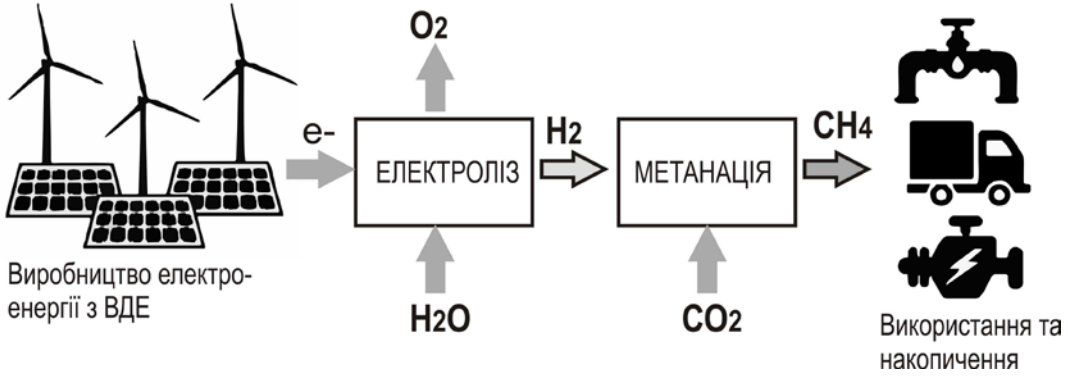
			БІОГАЗ					БІОМЕТАН					ВІДХІДНІ ГАЗИ				
Компоненти	Щільність при норм. умовах, кг/м3:	Молекулярна маса	Масова частка	Об’ємна частка	Маса, кг/год	Щільність суміші при норм. умовах, кг/м3:	Об’ємна витрата, м3/год	Масова частка	Об’ємна частка	Маса, кг/год	Щільність суміші при норм. умовах, кг/м3:	Об’ємна витрата, м3/год	Масова частка	Об’ємна частка	Маса, кг/год	Щільність суміші при норм. умовах, кг/м3:	Об’ємна витрата, м3/год
Метан	0,717	16,043	31%	55,0%	324,08			93%	97,0%	317,60			0,9%	2,5%	6,48		
CO2	1,977	44,01	67%	43,0%	695,06			4%	1,5%	13,47			98,8%	97,1%	681,59		
N2	1,251	28,135	1,0%	1,0%	10,33			3%	1,5%	8,61			0,2%	0,4%	1,72		
H2O	0,804	18,015	0,6%	1,0%	6,62			0%	0,0%	0,00			0,0%	0,0%	6,62		
Всього			100%	100,0%	1036,09	1,265	819,0	100%	100,0%	339,68	0,744	456,6	100%	100,0%	696,41	1,942	355,1

	За рік	од.вим.	За добу	од.вим.	За годину	од.вим.
Обсяг товарного біометану	4 000 000	нм3	10 959	нм3	457	нм3
Обсяг біогазу	7 174 792	нм3	19 657	нм3	819	нм3
Обсяг товарного біо-LNG	2 810	т	7.7	т	321	кг
Маса "вільного" CO_2, т/рік	5 971	т	16.4	т	682	кг
Маса виділеного "товарного" CO_2	5 279	т	14.5	т	603	кг



Технології метанації газів [19, 27]

Концепція «Power-to-Gas» (PtG)



Каталітична метанація– це хімічна реакція, в якій водень та вуглекислий газ синтезуються в метан. Виробництво метану через реакцію Сабатьє є екзотермічною каталітичною реакцією і зазвичай проходить при температурах від 200° до 550°C. Нікель та ін. каталізатори

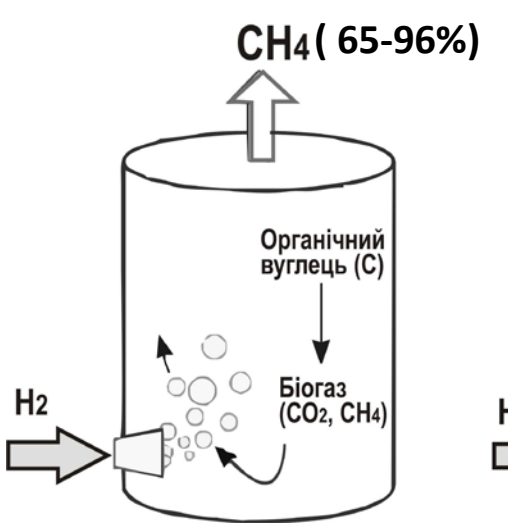
$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O - 41\ kJ/mol\ .$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O + 206\ kJ/mol\ .$$

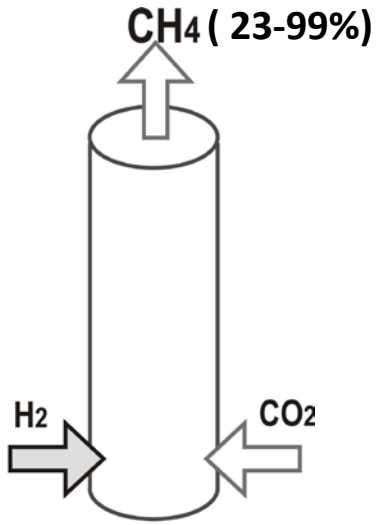
Біологічна метанація – це процес генерування синтетичного метану з двоокису вуглецю та водню за допомогою мікроорганізмів-метаногенів, так званих архей, які служать своєрідним каталізаторам реакції і які отримують енергію для зростання шляхом анаеробного засвоєння водню і двоокису вуглецю. В процесі гідрогенотрофного метаногенезу H_2 та CO_2 синтезуються в метан та воду. Біологічна метанація відбувається в анаеробних умовах при атмосферному тиску і температурах від 20 до 65 °C.

Біологічна метанація:

In situ



Ex situ



Концепції реакторів in situ та ex situ для біологічної метанізації.
У конфігурації in situ біологічні процеси, що є частиною деградації органічної речовини, утворюють CO_2, необхідний для метанізації.
У конфігурації ex situ CO_2 може постачатися як у вигляді очищеного CO_2, так і у вигляді необробленого біогазу, який є сумішшю CO_2 та CH_4.
Розвиток цих технологій зараз знаходяться на дослідницькому рівні, однак очікується, що в найближчі роки вони вийдуть на промисловий рівень.

Література

1. *Georgii Geletukha, Petro Kucheruk, Yuri Matveev.* Prospects and potential for Biomethane Production in Ukraine. Ecological Engineering & Environmental Technology. ISSN 2719-7050. 2022, Volume 23, Issue 4, 67–80 pp. http://www.ecoeet.com/Prospects-and-Potential-for-Biomethane-Production-in-Ukraine,149995,0,2.html.
2. *Atelge, Rasit & Senol, Halil, et al*. A Critical Overview of the State-of-the-Art Methods for Biogas Purification and Utilization Processes. Sustainability 2021, 13, 11515. https://doi.org/10.3390/su132011515.
3. *Teodorita Al Seadi, Dominik Rutz, et al*. Biogas handbook, Published by University of Southern Denmark Esbjerg, Niels Bohrs Vej 9-10, DK-6700 Esbjerg, Denmark, ISBN 978-87-992962-0-0, http://www.sdu.dk.
4. Кодекс газотранспортної системи, затверджений постановою НКРЕКП № 2493 від 30.09.2015. https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1378-15#Text.
5. Технічні умови приєднання до газорозподільної системи виробників біометану. РГК Вінницягаз. https://vn.dsoua.com/app.php/ua/files/43631/1.
6. *Andlar M, Belskaya H, et al.* Biogas Production Systems and Upgrading Technologies: A Review. Food Technol Biotechnol. 2021 Dec;59(4):387-412. doi:10.17113/ftb.59.04.21.7300.
7. *Xiao Yuan Chen, Hoang duc Vinh, Antonio Avalos Ramirez 2015*, Membrane gas separation technologies for biogas upgrading, RSC advances 2015 v.5 no.31 pp. 24399-24448. DOI:10.1039/C5RA00666J.
8. *J. M. Mutunga, H. M. Ndiritu, et al*. Technologies for Biogas Upgrading to Biomethane: A Review. Proceedings of the 2022 Sustainable Research and Innovation Conference JKUAT Main Campus, Kenya, 5 - 6 October, 2022.
9. *Angelidaki, Irini & Xie, Li & Luo, Gang, et.al (2019)*. Biogas Upgrading: Current and Emerging Technologies. DOI:10.1016/B978-0-12-816856-1.00033-6.

Література

10. *Michael Beil, Wiebke Beyrich*, 15 - Biogas upgrading to biomethane, Editor(s): Arthur Wellinger, Jerry Murphy, David Baxter, In Woodhead Publishing Series in Energy, The Biogas Handbook, Woodhead Publishing, 2013, Pages 342-377, ISBN 9780857094988, https://doi.org/10.1533/9780857097415.3.342.
11. *Fiona Mwacharo, Suraj Bhandari, et al*. Biogas Drying and Purification Methods. Centria University of Applied Sciences 2020, https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-7173-55-8.
12. *Bauer, F., Hulteberg, C., Persson, T., & Tamm, D. (2013)*. Biogas upgrading - Review of commercial technologies. (SGC Rapport; Vol. 270). Svenskt Gastekniskt Center AB. http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC270.pdf.
13. *Adnan, & Ong, & Nomanbhay, & Kit Wayne, Chew & Show, Pau-Loke. (2019)*. Technologies for Biogas Upgrading to Biomethane: A Review. Bioengineering. DOI:10.3390/bioengineering6040092.
14. *Lóránt, Bálint, and Gábor Márk Tardy*. Current Status of Biological Biogas Upgrading Technologies. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, vol. 66, no. 3, Mar. 2022, p. 465. Budapest University of Technology and Economics, https://doi.org/10.3311/ppch.19537.
15. *M. Gruenewald, A. Radnjanski*, 14 - Gas–liquid contactors in liquid absorbent-based PCC,Editor(s): Paul H.M. Feron, Absorption-Based Post-combustion Capture of Carbon Dioxide, Woodhead Publishing, 2016, Pages 341-363, ISBN 9780081005149, https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100514-9.00014-7.
16. *Petersson, Anneli & Wellinger, Arthur. (2009)*. Biogas Upgrading Technologies – Developments and Innovations. IEA Bioenergy Task 37-Energy FromBiogas and Landfill Gas. 37.
17. *Fiona Mwacharo, Suraj Bhandari et al*. Biogas Drying and Purification Methods. Centria University of Applied Sciences 2020, https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-7173-55-8.
18. *Muhammad Usman Khan, Jonathan Tian En Lee et al*. Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 149, 2021, 111343, ISSN 1364-0321, https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111343.
19. *Aryal, Nabin & Ottosen, Lars & Kofoed, Michael & Pant, Deepak. (2021)*. Emerging Technologies and Biological Systems for Biogas Upgrading. doi:10.1016/C2019-0-01200-9.

Література

20. *Aile, Nantes (2012)*. Biogas to Biomethane Technology Review. Vienna Univ. Technoloy (Austria), Inst. Chem. Eng. Res. Div. Therm. Process Eng. Simul., (May): 1–15.
21. *Lems, R., Langerak, J., Dirkse E.H.M*. Next Generation Biogas Upgrading Using High Selective Gas Separation Membranes. - Showcasing the Poundbury Project - DMT Environmental Technology. 17th European Biosolids and Organic Resources Conference, 2013.
22. *Rosa, M. D. (2018)*. Economic assessment of producing and selling biomethane into a regional market. Energy & Environment. https://doi.org/10.1177/0958305X18762581.
23. *EBA (European Biogas Association) (2022)*. Tracking biogas and biomethane deployment across Europe. Statistical report.
24. *Коваленко В.Л., Кузнецова Е.В., Кузнецов В.В.* Особливості впровадження біогазових технологій в умовах промислових підприємств металургійної галузі. https://doi.org/10.34185/tpm.5.2019.06
25. *M. Svensson.* Bio-LNG Improves your Carbon Footprint. Swedish Gas Technology Centre/3rd Small Scale LNG Forum 2014.
26. *Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr., and Bruce E*. Bursten/Intermolecular Forces © 2009, Prentice-Hall, Inc. Chapter 11 Intermolecular Forces, Liquids, and Solids John D. Bookstaver St. Charles Community College Cottleville, MO Chemistry, The Central Science, 11th edition.
27. *Klimenko, V., & Suprun, T. (2022)*. Технології метанації для отримання синтетичного відновлюваного метану. *Теплофізика та Теплоенергетика*, *46*(3), 63-72. https://doi.org/https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2022.6
28. *Laura Bailon Allegue, Jørgen Hinge*. Biogas upgrading. Evaluation of methods for H_2S removal. Danish Technological Institute.

Програма управління знаннями для розвитку сталої біоенергетики

Дякую за увагу!

Володимир Крамар, к.т.н.,
НТЦ «Біомаса»,
Біоенергетична
асоціація України (UABIO)
https://uabio.org
https://www.facebook.com/uabio