



Програма управління знаннями для розвитку сталої біоенергетики

Технології збагачення біогазу

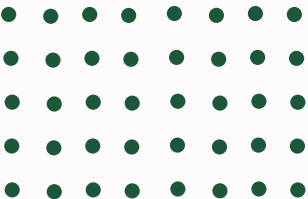
Володимир Крамар, к.т.н.,
ТОВ «НТЦ «Біомаса»,
Біоенергетична асоціація
України





Зміст

- 01** Вимоги до хімічного складу біометану для приймання в мережі природного газу
- 02** Методи попередньої обробки біогазу
- 03** Технології збагачення біогазу до біометану
- 04** Основні виробничі та вартісні характеристики технологій збагачення біогазу
- 05** Розповсюдженість технологій збагачення біогазу в Європі
- 06** Матеріальні баланси біогаз-біометан-bioLNG-CO₂
- 07** Технології зрідження біометану та CO₂, отриманого при збагаченні біогазу



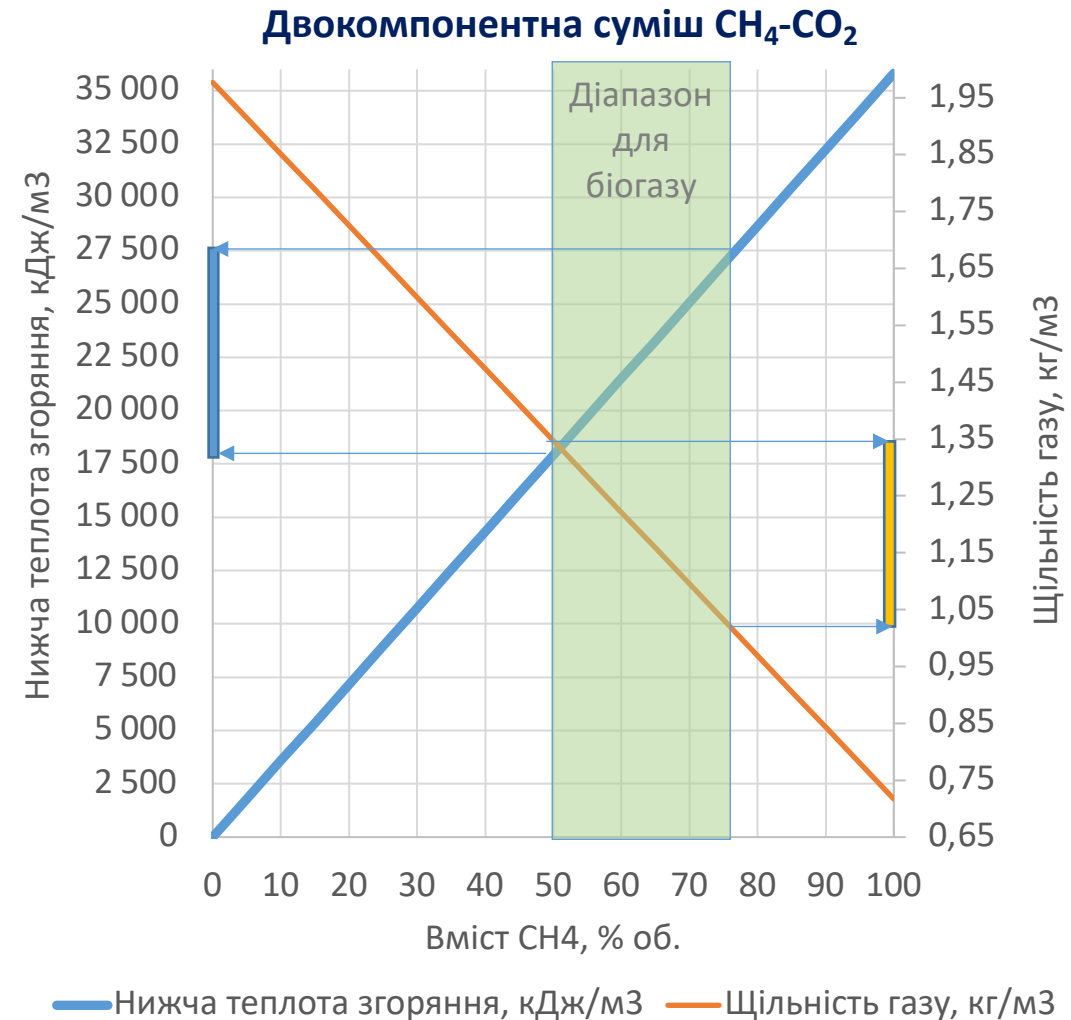
Порівняння типового складу біогазу з біогазової установки та вимог до складу природного газу та біометану

Склад та інші характеристики	Біогаз з відходів сільського господарства	«Усереднений» біогаз	Вимоги Кодексу газотранспортної системи (ГТС) України	Вимоги до якості біометану, що передається до газорозподільної мережі
метан (CH ₄), %об.	50-80	50-75	>90	Те ж що для ГТС
вуглекислий газ (CO ₂), %об.	19-50	25-45	< 2	
вода (H ₂ O), %об.	<6	2-7	-	
азот (N ₂),%об.	0-1	1-5	< 5	Те ж що для ГТС
кисень (O ₂),%об.	0-1	<2	< 0,2	
водень (H ₂),%об.	0-2	0-3	-	
сірководень (H ₂ S), ppm	2160-10000	0,1-0,5%	< 6 мг/м ³	
амоній (NH ₃), ppm	50-144	<1	-	
монооксид вуглецю (CO),%об.	0-1	0-0,3%	-	
загальний хлор (Cl) мг/м ³	-	-	-	
силоксани, %об.	сліди	-	-	
Нижча теплота згоряння, МДж/нм ³	20,5-23	-	32,66-34,54 (при 20-25 °С)	

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.

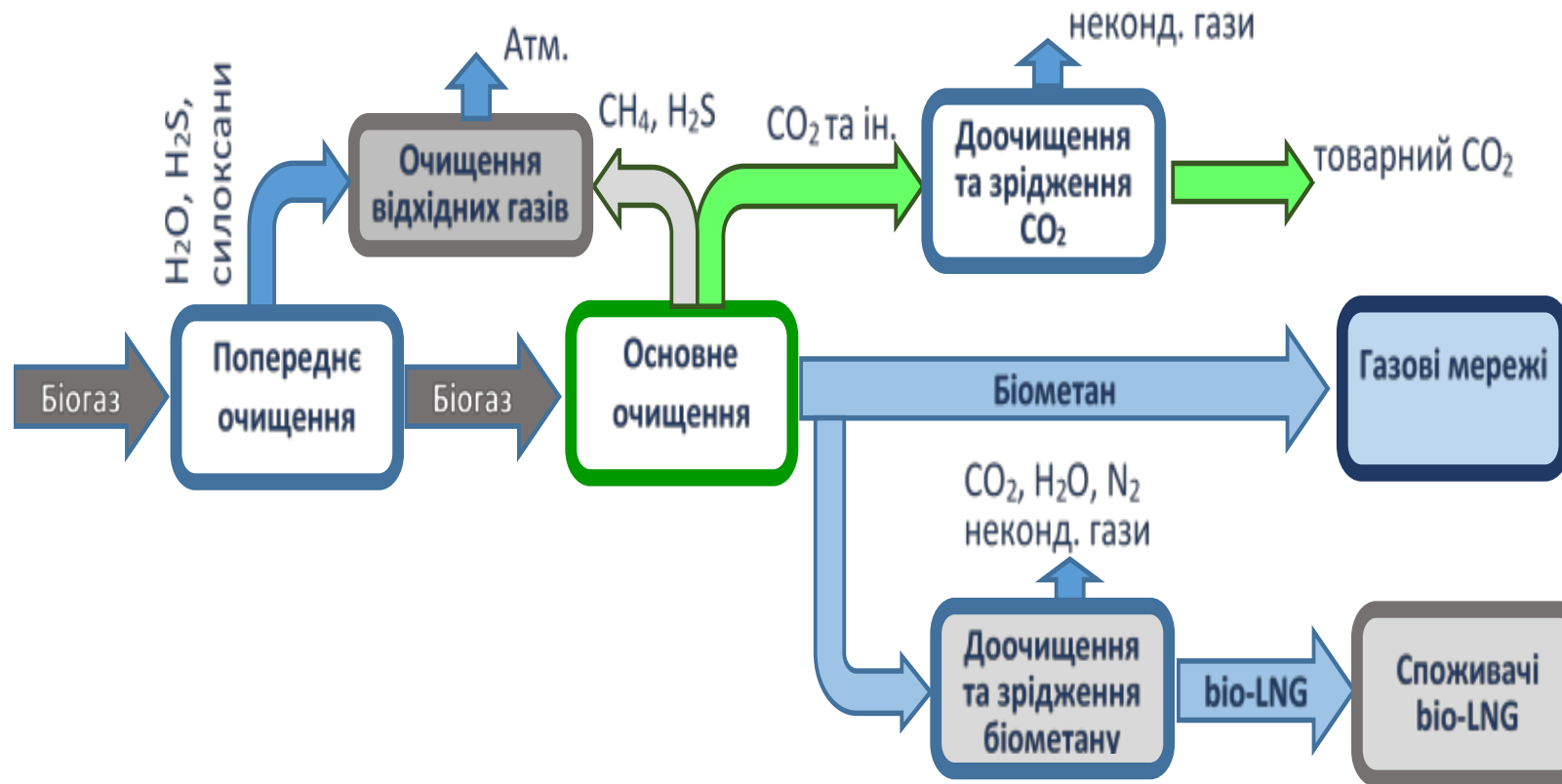
Теплота згорання і щільність окремих газів			
Чисті гази	Нижча теплота згорання Q_n кДж/м ³	Щільність ρ , кг/м ³	Нижча теплота згорання Q_n кДж/кг
Метан CH ₄	35 820	0,717	49 958
Етилен C ₂ H ₄	58 690	1,261	46 542
Етан C ₂ H ₆	63 751	1,356	47 014
Пропан C ₃ H ₈	91 256	2,020	45 176
Бутан C ₄ H ₁₀	118 651	2,840	41 779
Пентан C ₅ H ₁₂	145 833	3,218	45 318
Гексан C ₆ H 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 ₂ S	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 ₂ O	-	0,804	-
Сірчистий газ SO ₂	-	2,852	-



4

При нормальних умовах, біогаз з об'ємним вмістом CH₄ 55% має нижчу теплоту згорання близько **19,7 МДж/м³** та щільність **1,28 кг/м³**

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



Крім CO₂, мають вилучатись:

- **вода (H₂O)**, що сприяє корозії шляхом утворення кислотних сполук, а також може пошкодити обладнання при конденсації чи замерзанні при низьких температурах;
- **сірководень (H₂S)**, що є токсичним газом та утворює ще більш токсичні сполуки при спалюванні, може детонувати при спалюванні в ДВЗ, сприяє корозії обладнання, отруює каталізatori 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 (NH₃)**, 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 фурані, справляють корозійний вплив на двигуни внутрішнього згорання, руйнують резину і пластики.

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

Компонент	Способи видалення
Вода	<ol style="list-style-type: none">1) З біогазу: конденсація при стисканні та охолодженні2) З біометану: адсорбція силікагелем чи оксидом алюмінію
H ₂ S	<ol style="list-style-type: none">1) Біологічна десульфуризація в реакторі- сірководень може бути видалений шляхом окислення хемоавтотрофними мікроорганізмами виду Thiobacillus або Sulfolobus .2) Біологічна десульфуризація (окремий скруббер).3) Хіміко-окислювальне очищення- поглинання сірководню лужними розчинами в спеціальних колоннах.4) Осадження сполуками заліза в реакторі5) Адсорбція на оксидах металів або активованому вугіллі.
Силоксани	<ol style="list-style-type: none">1) Водяний скруббер2) Кислотне очищення3) Охолодження та очищення в шарі активованого вугілля чи молекулярних сит.4) Вакуумний адсорбер змінного тиску чи змінної температури
Аміак	<ol style="list-style-type: none">1) Конденсація парів води та видалення конденсату з розчиненим аміаком.2) Установка промивання та осушення газу, що поєднує висушування з абсорбцією NH₃ і H₂S 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) Криогенна дистиляція

Фільтрування та осушення

- ❑ Фільтр грубих частинок як перша лінія захисту для всього наступного обладнання
- ❑ Матеріал фільтра повинен бути стійким до агресивних забруднень



Джерело: Parker



Джерело: <https://www.progecosrl.com/>

Перший ступінь фільтрації: гравій (розмір зерна $30 < d < 60$ мм)
Другий ступінь фільтрації: багаторазові керамічні свічки (розмір пор 60 мікрон)

Осушення охолодженням: використання різниці температур між біогазом і ґрунтом - зазвичай для невеликих установок



Джерело: BIOGASKONTOR Köberle GmbH

Осушення сорбцією :

Адсорбція – силікагель



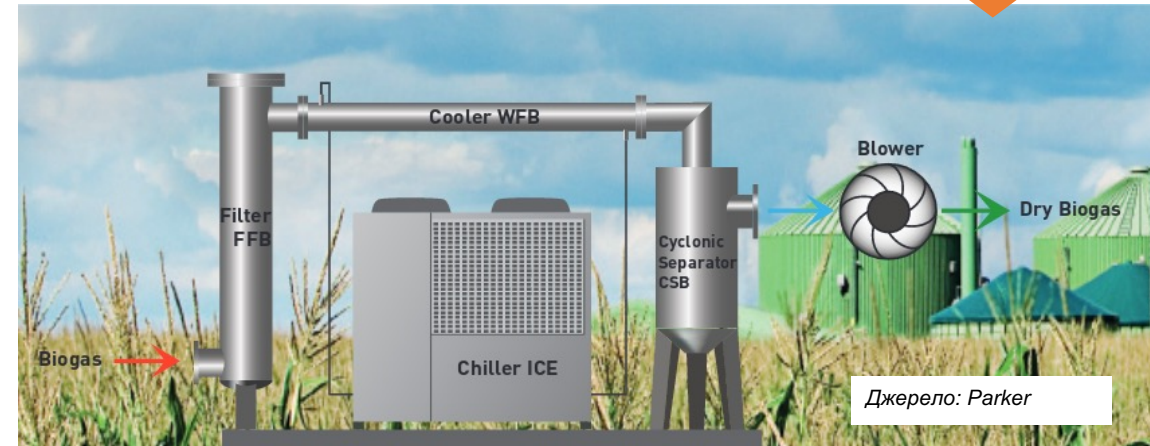
Джерело: www.multisorb.com

Абсорбція – триетиленгліколь



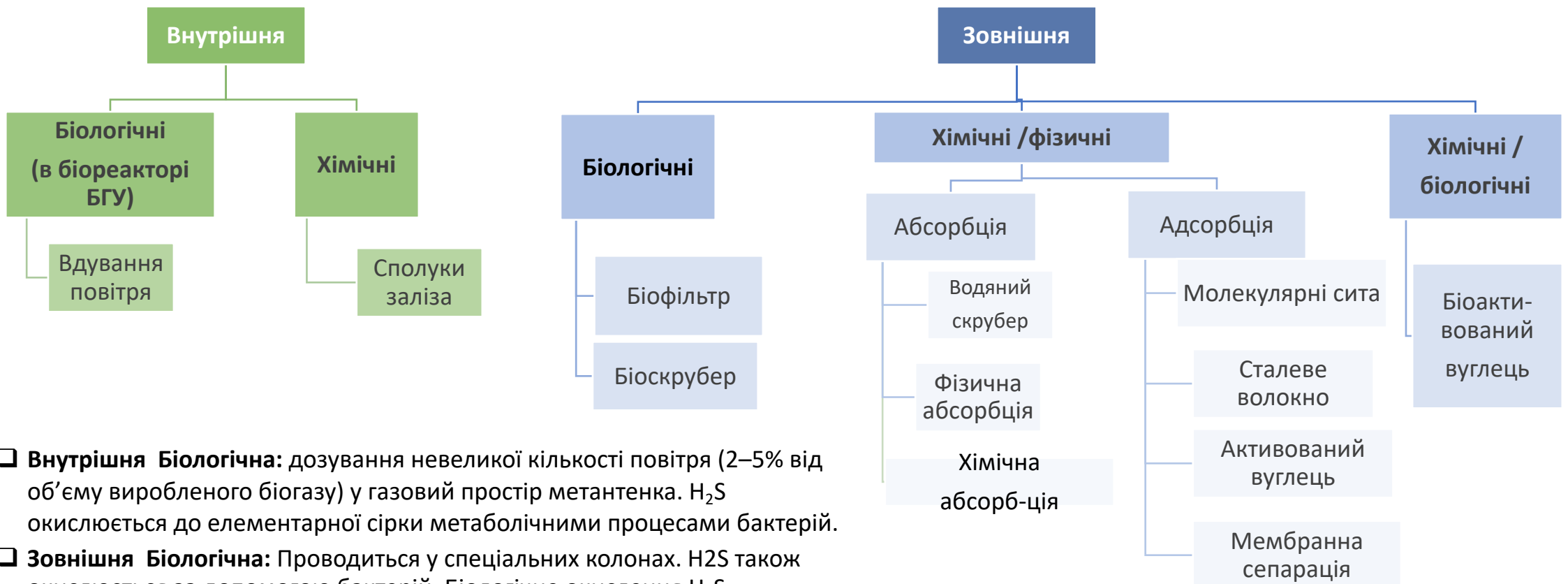
<http://www.olytech.com.cn>

Охолодження чилером: ефективний, компактний, можливий в різних налаштуваннях, напр. вертикальні або горизонтальні теплообмінники



Джерело: Parker

Десульфуризація



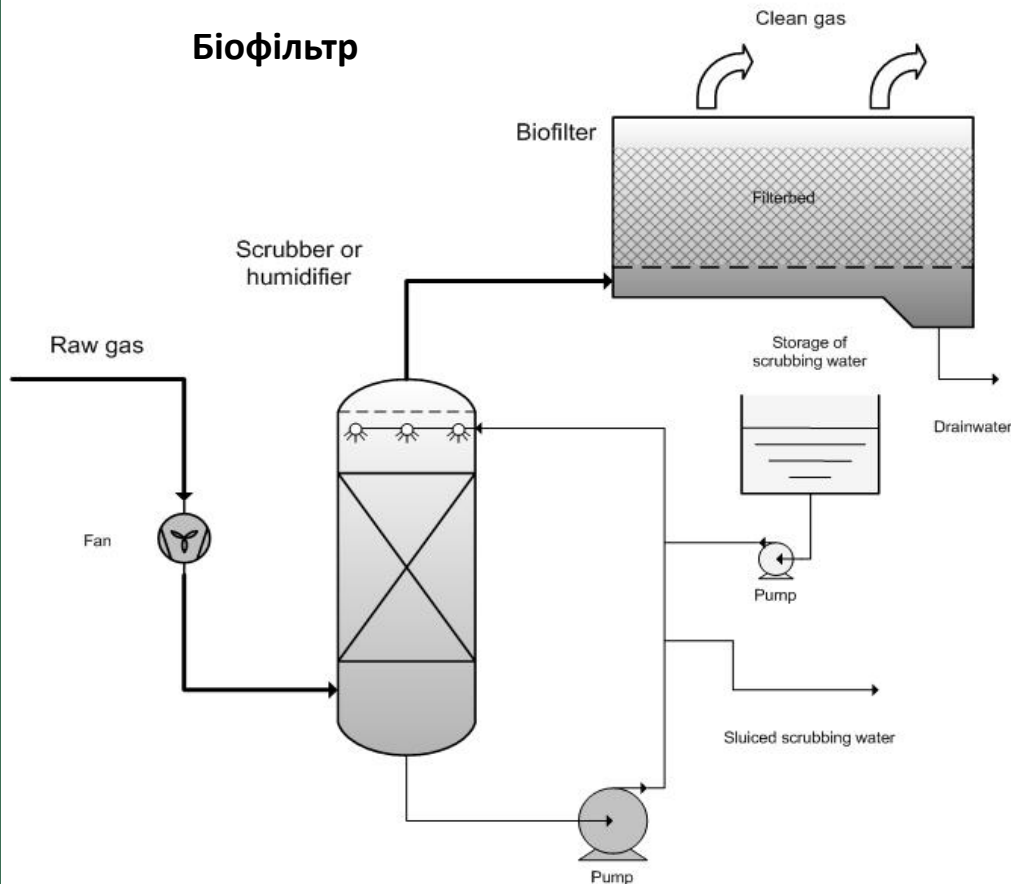
- ❑ **Внутрішня Біологічна:** дозування невеликої кількості повітря (2–5% від об'єму виробленого біогазу) у газовий простір метантенка. H_2S окислюється до елементарної сірки метаболічними процесами бактерій.
- ❑ **Зовнішня Біологічна:** Проводиться у спеціальних колонах. H_2S також окислюється за допомогою бактерій. Біологічне окислення H_2S відбувається на межі розділу фаз.
- ❑ **Внутрішня – Хімічна:** Додавання іонів двовалентного або тривалентного заліза в субстрат → осадження сірки у вигляді сульфіду заліза FeS .
 - Оксид заліза
 - Гідроксид заліза
 - Хлорид залізаЦей метод можна розглядати лише як процес часткового видалення, і його потрібно використовувати в поєднанні з іншою технологією, щоб знизити вміст H_2S до 10 ppm

- ❑ **Зовнішня – Хімічна:** H_2S адсорбується/абсорбується на фільтруючому середовищі з подальшим каталітичним окисленням O_2 з утворенням елементарної сірки.

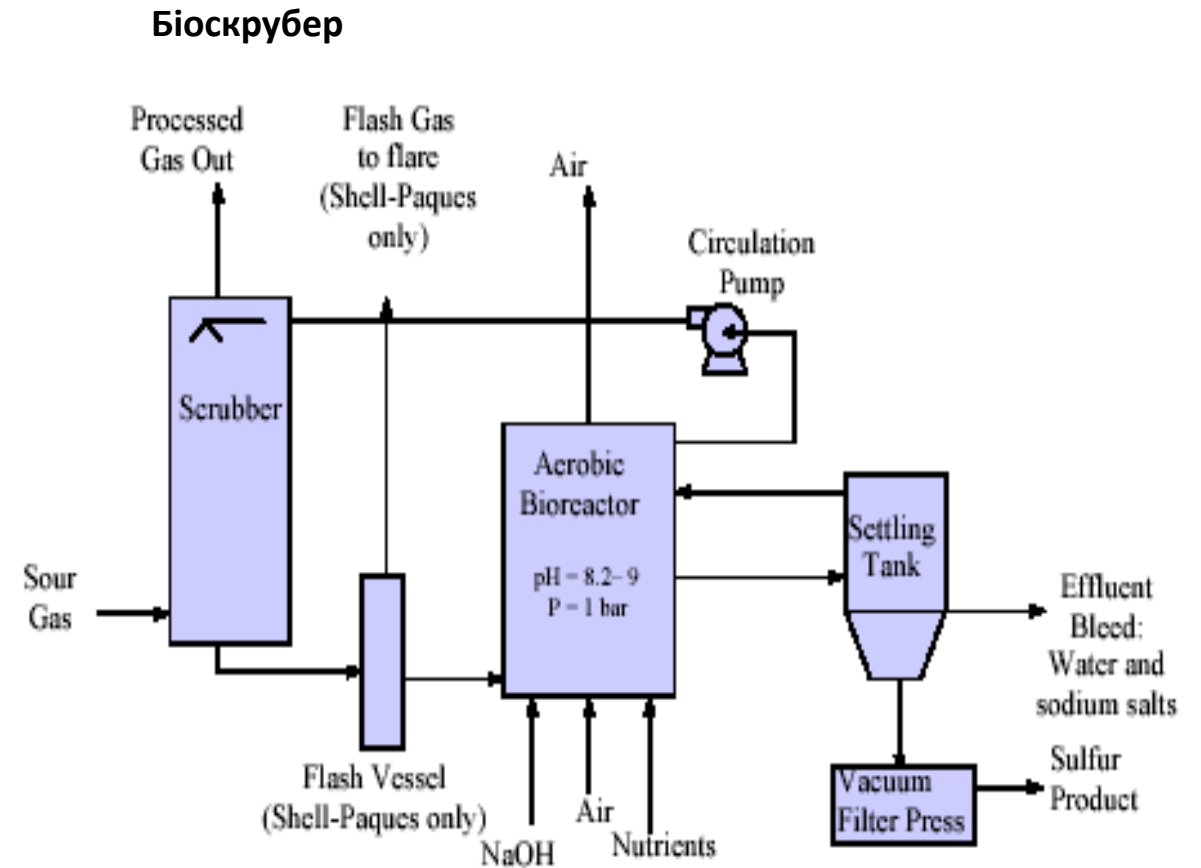
Абсорбція: H_2S видаляється шляхом поглинання водою або іншими розчинниками, такими як метанол та ефіри поліетиленгліколю.

Адсорбція: уловлювання домішок на великій площі поверхні. Адсорбент має високу внутрішню пористість і утримує забруднюючу речовину через міжмолекулярні сили.

Десульфуризація: Зовнішня Біологічна - біофільтр, омивний біофільтр, біоскрюбер



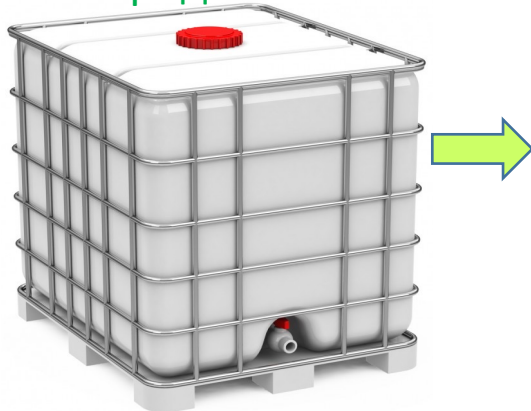
Джерело: BAT-knowledge centre



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

Десульфуризація Внутрішня – Хімічна

Хлорид заліза



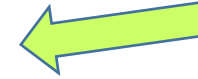
Джерело: FermWell GmbH



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 ppm

Десульфуризація Зовнішня – Хімічна

H₂S адсорбується/абсорбується на фільтруючому середовищі з подальшим каталітичним окисненням O₂ з утворенням елементарної сірки.

Різні методи:

Абсорбція: H₂S 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 скруббер

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
- ❖ Сталево 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.

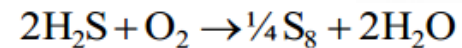
Дуже ефективні для розділення різних сполук у газових потоках (вода, H₂S, SO₂, NH₃). Вони також використовуються для осушення.

Сталеві волокна:

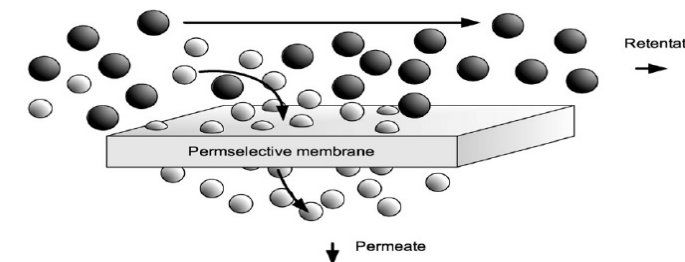
Десульфуризація:	Регенерація:
$FeO + H_2S \rightarrow FeS + H_2O$	$FeS + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow FeO + S$
$Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O$	$Fe_2S_3 + 3/2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 3S$



Активоване вугілля:



Мембранна сепарація:

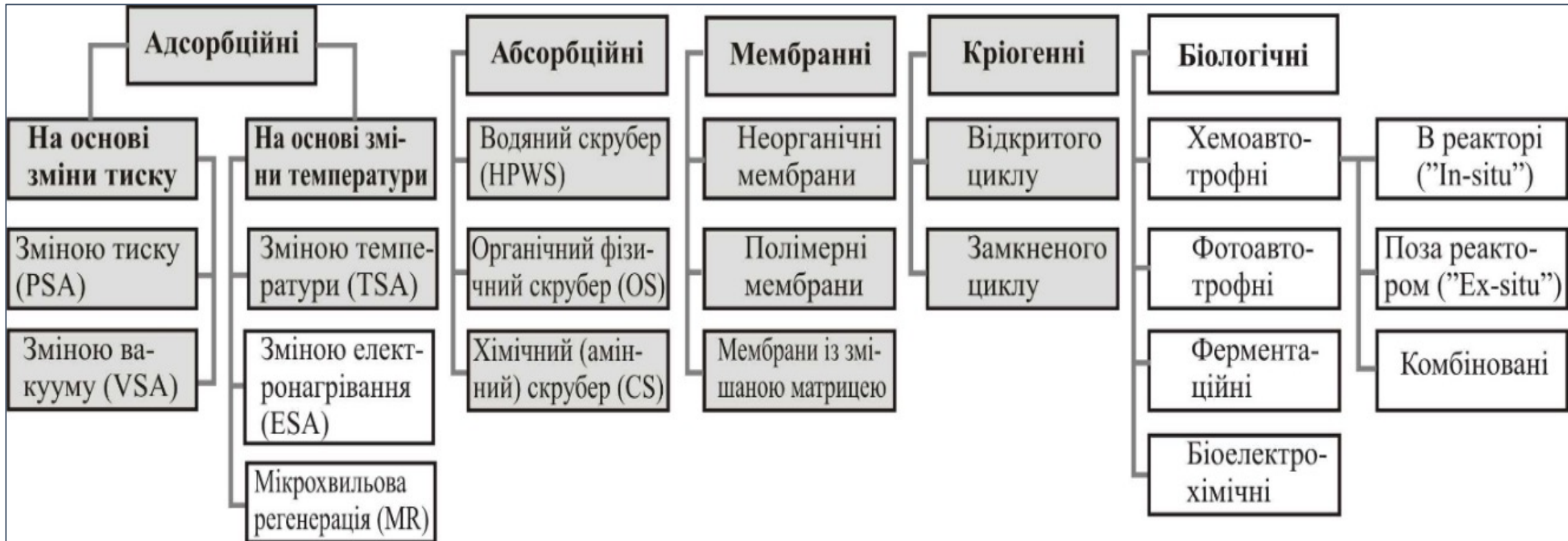


Основні методи збагачення біогазу до біометану

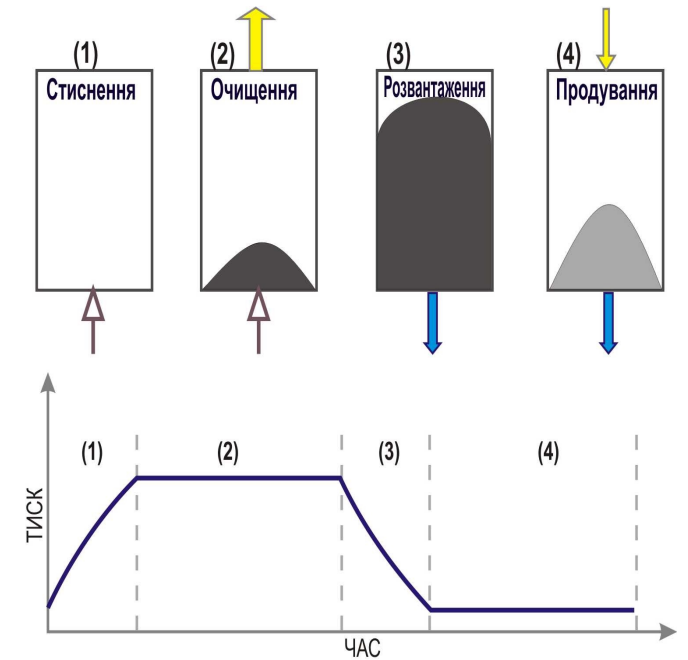
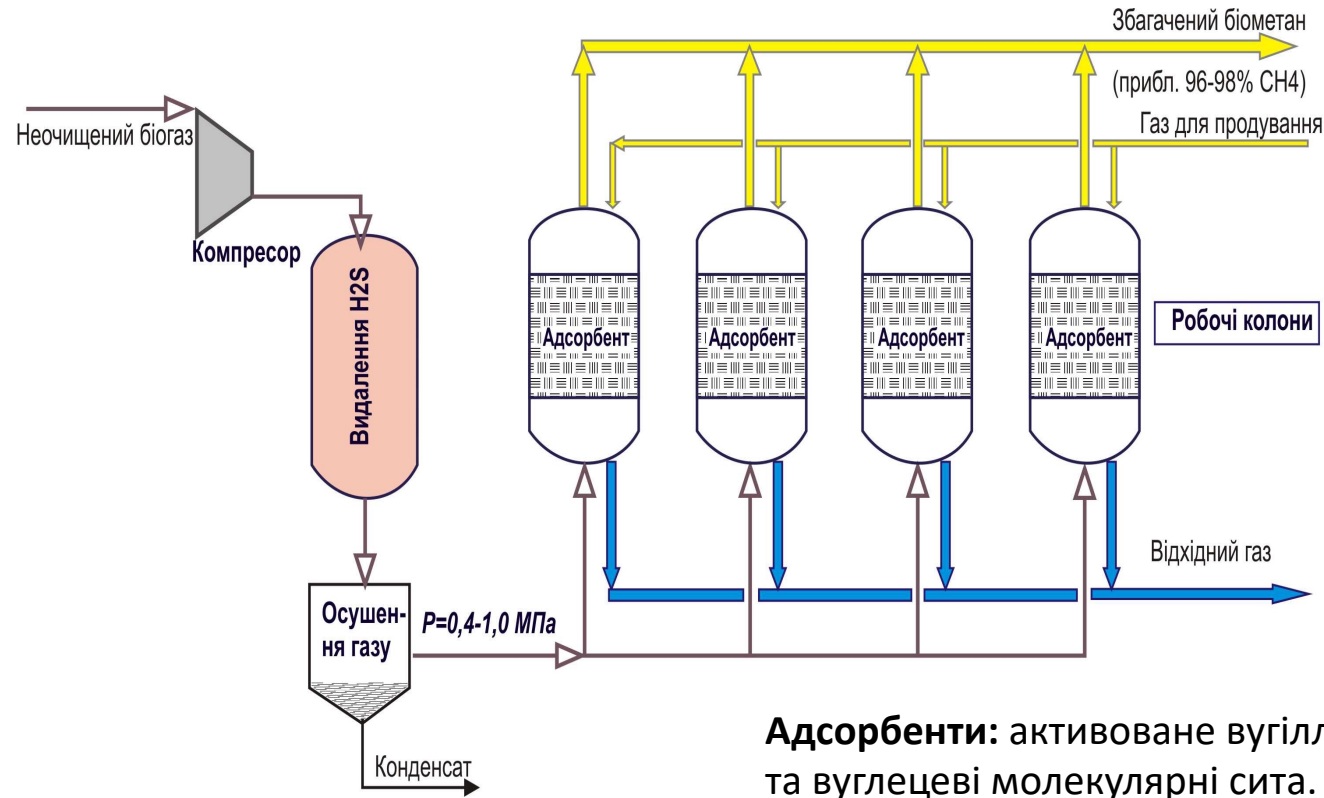
Найбільш розповсюдженими технологіями, що досягли комерційного рівня, є наступні:

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

Ці технології відмічені темнішим кольором



Адсорбція зі зміною тиску (PSA)



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

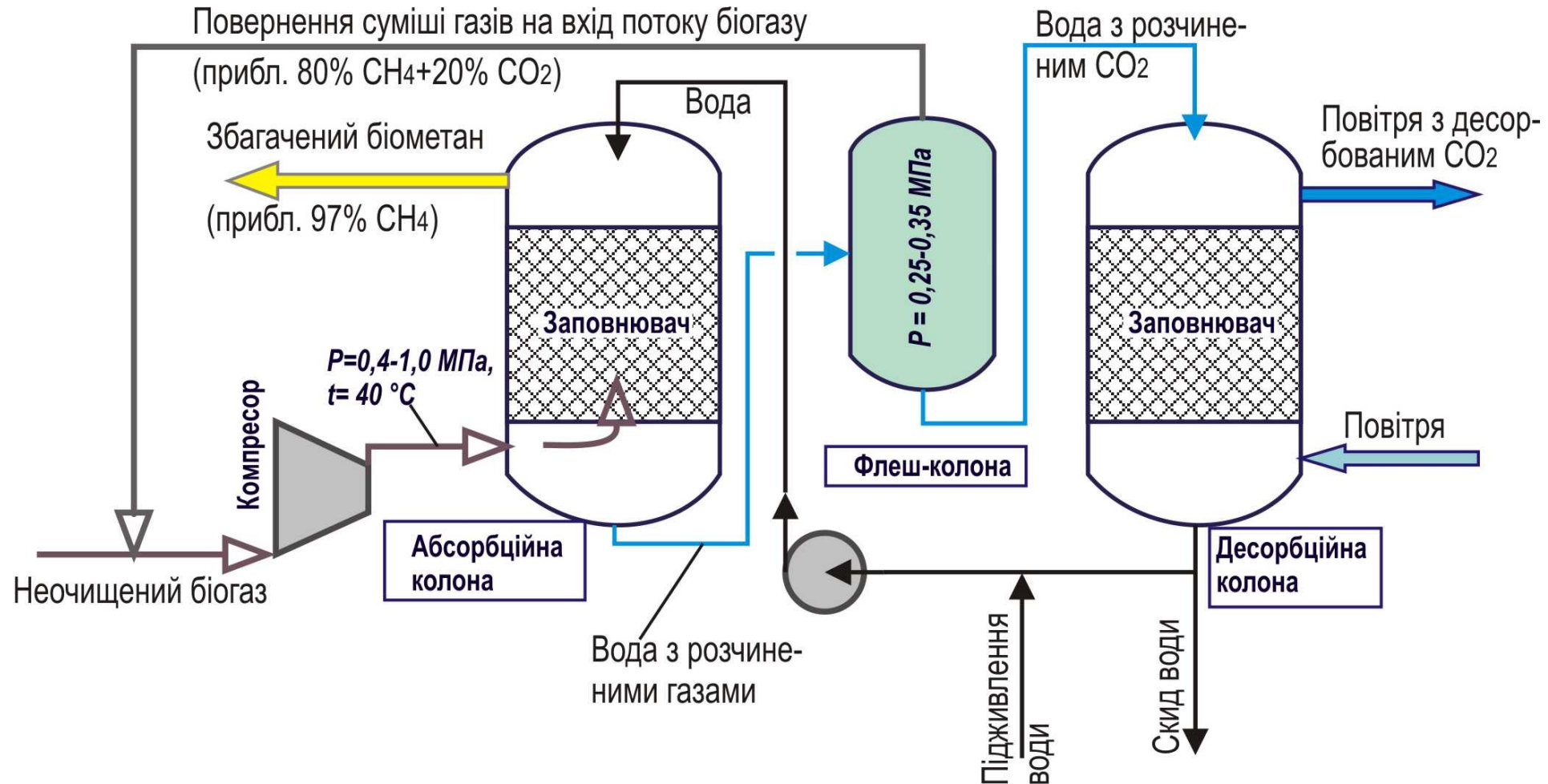
Різновидами реалізації при PSA є наступні:

- ❑ 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 скрублер, HPWS)

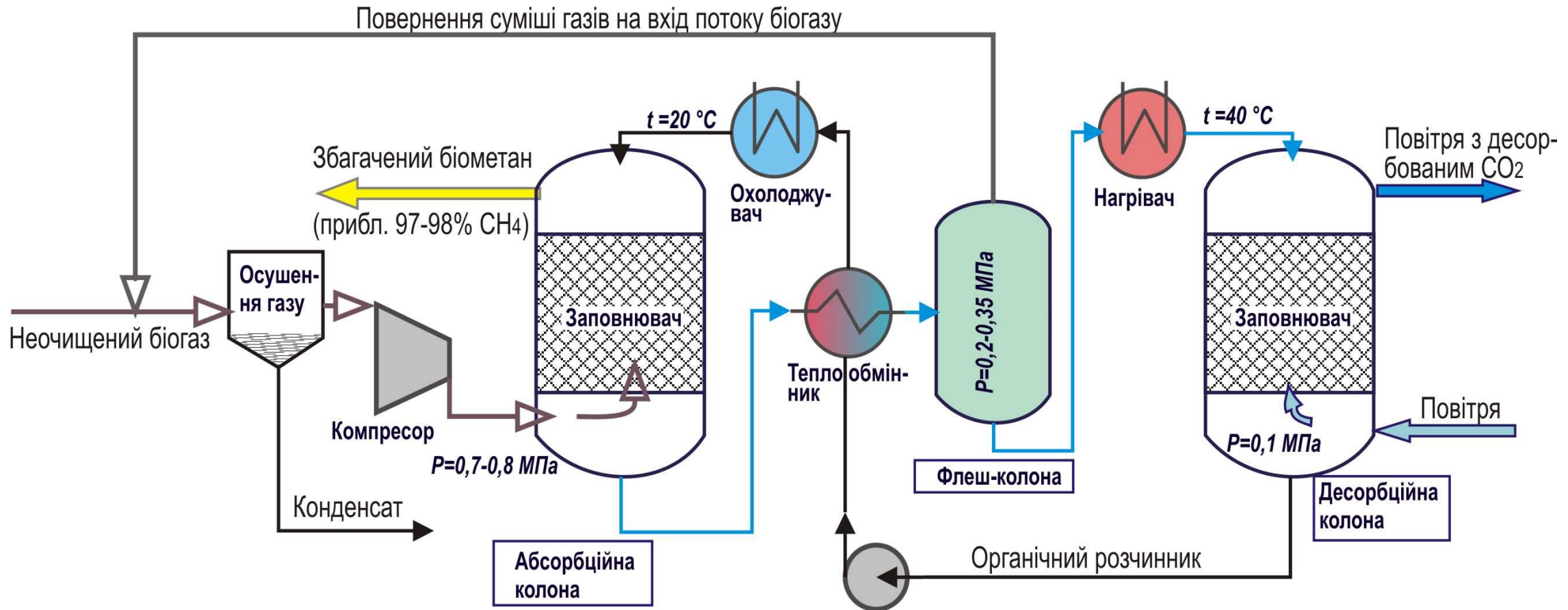


Процес базується на тому, що вуглекислий газ значно (приблизно в 26 разів) краще розчиняється у воді, ніж метан. Збільшення тиску сприяє розчиненню вуглекислого газу. Збільшення температури, навпаки, цьому заважає. Використовується лише вода, без додавання інших хімічних сполук.

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



Фізична абсорбція органічними сорбентами (органічний фізичний скруббер, PS)

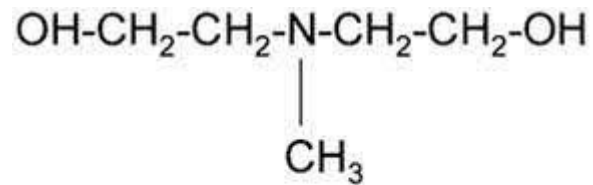
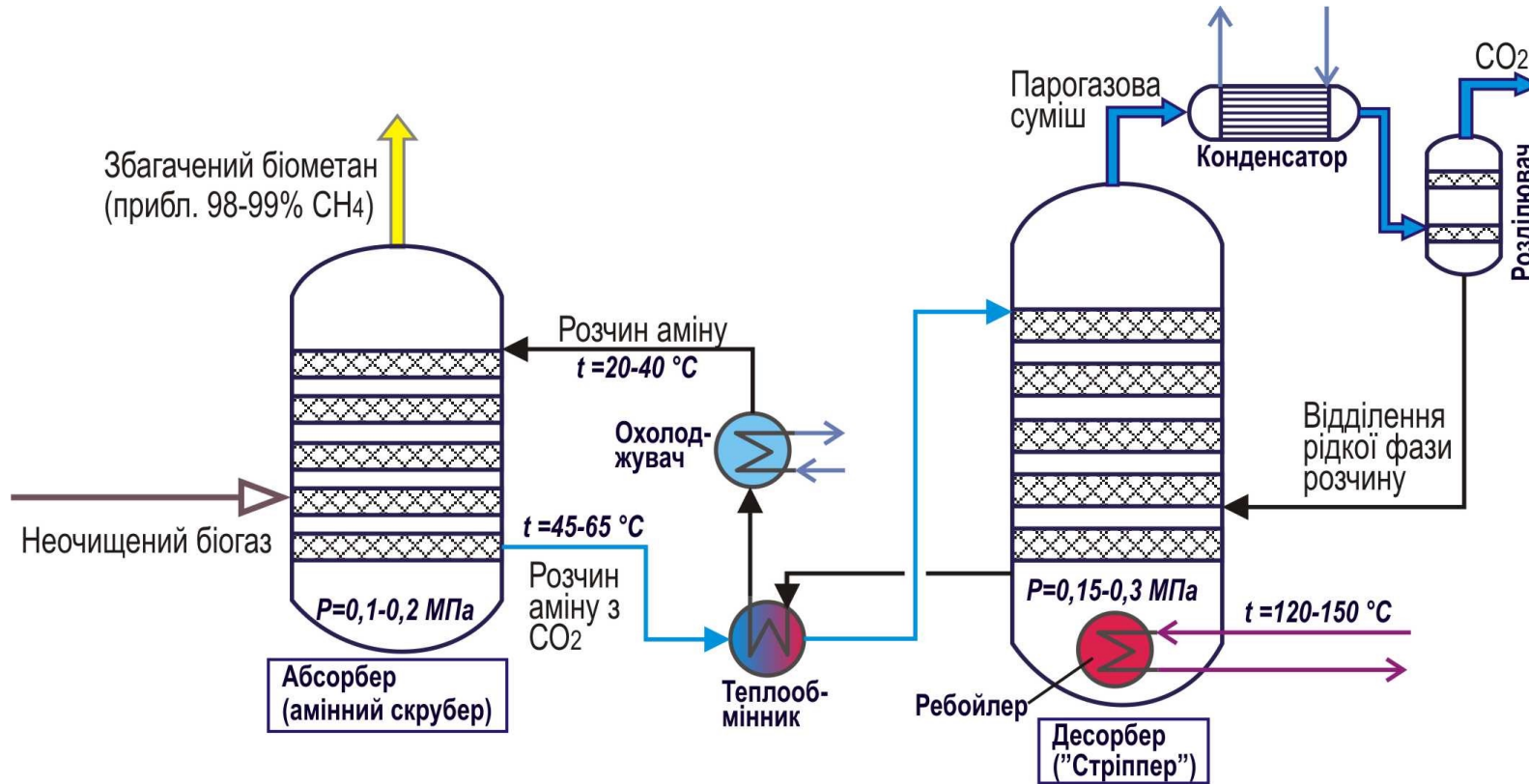


Процес та обладнання схожі на водяний скруббер, але на основі органічних розчинників. Розчинники: Селексол, Геносорб- суміш диметиллових ефірів поліетиленгліколю. Розчинність CO₂ в них більша в кілька разів, ніж у воді. Також використовують метанол, N-метилпіролідон.

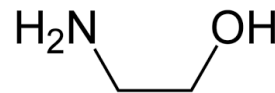
Органічний фізичний скруббер (PS) – приклади діючих установок



Хімічна абсорбція (амінний скрублер, CS)



метилдіетаноламін (MDEA)



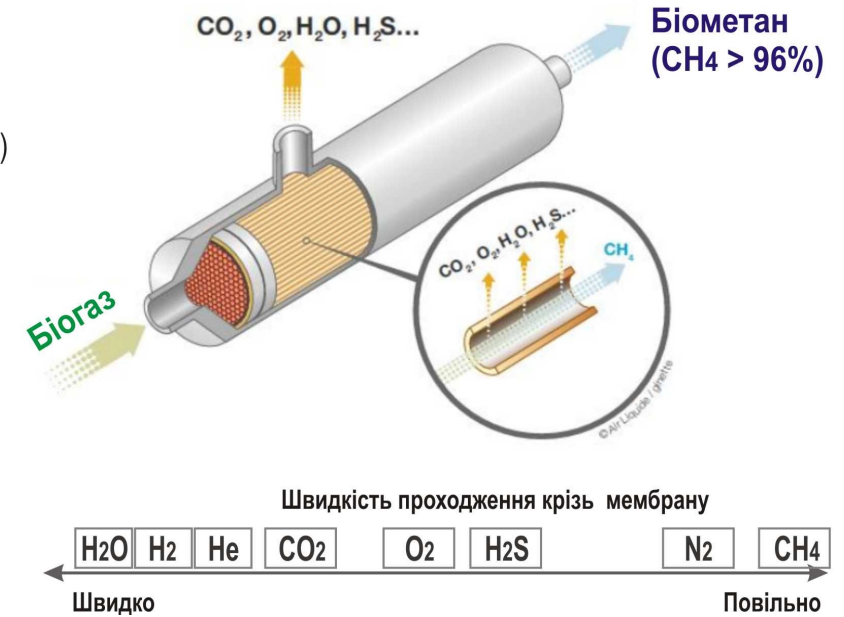
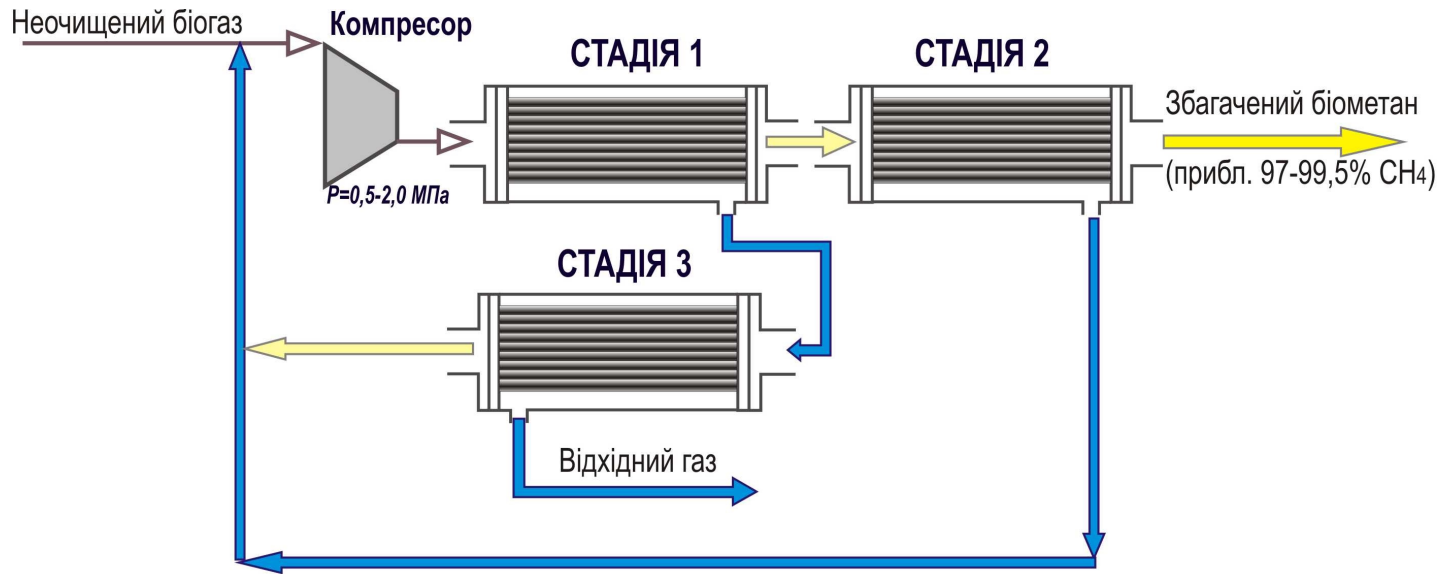
моноетаноламін (MEA)

Основна особливість цієї технології полягає у використанні реагенту, який **хімічно** зв'язується з молекулами CO₂, видаляючи їх з газу. Найчастіше для цього використовують водний розчин амінів. Для видалення вуглекислого газу та сірководню використовують метилдіетаноламін (MDEA), діетаноламін (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 скруббер, CS) – приклади діючих установок



Мембранна сепарація (MS)



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

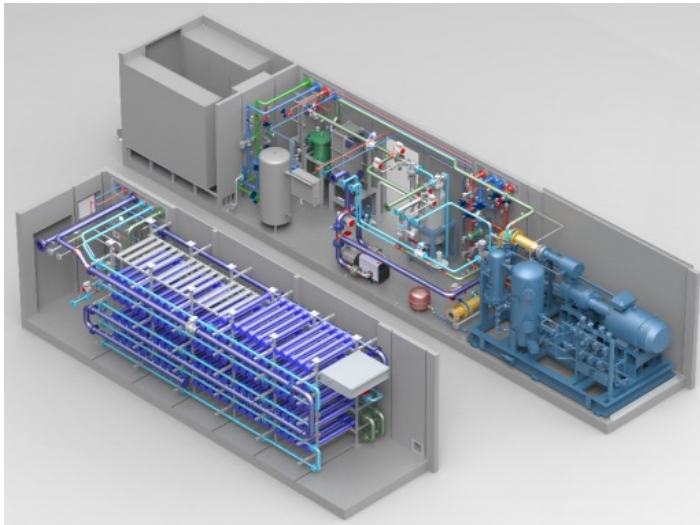
Неорганічні- можуть бути пористі (силікати, цеоліти, керамічні) та непористі (металічні, полікристалічна кераміка).

Нанокompозитні мембрани (із змішаною матрицею).

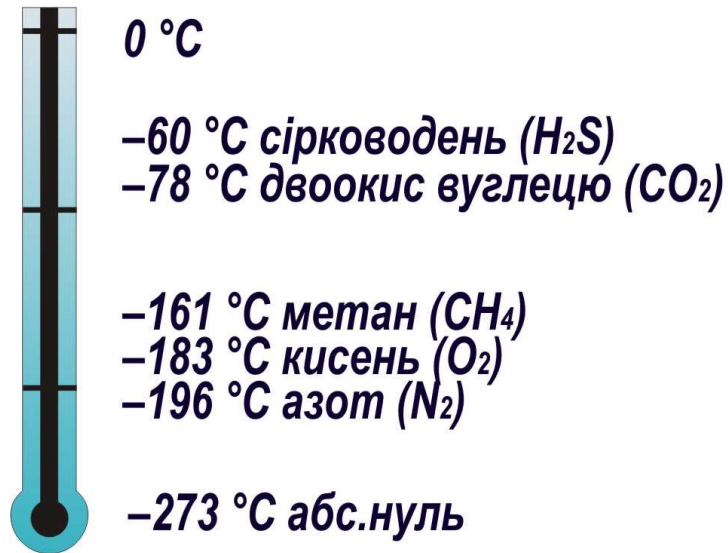
За формою: плоскі, порожнистоволоконні, капілярні, трубчасті.

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

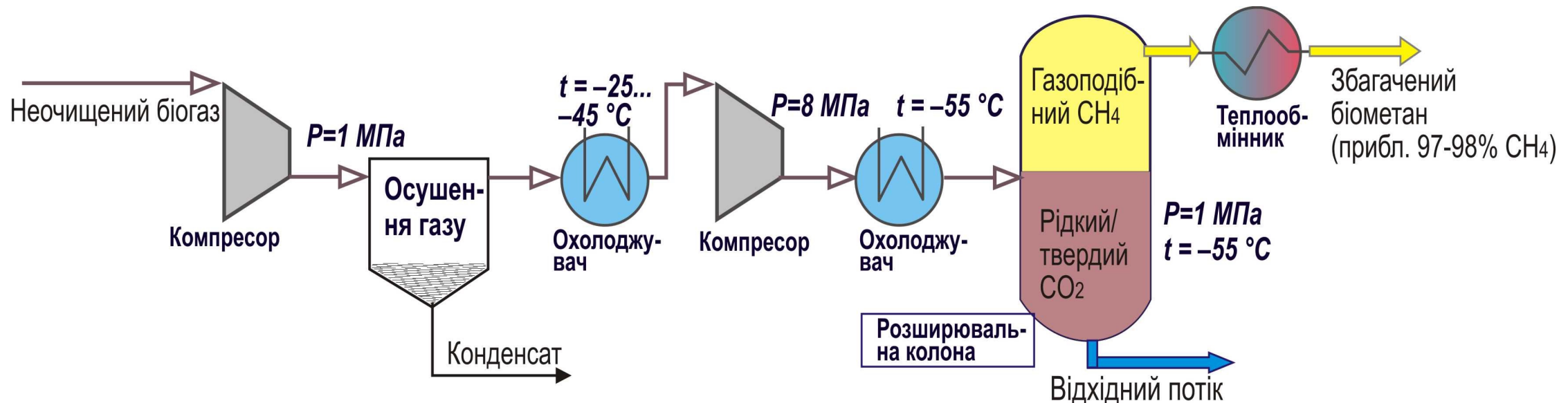
Мембрнна сепарація (MS) – приклади діючих установок



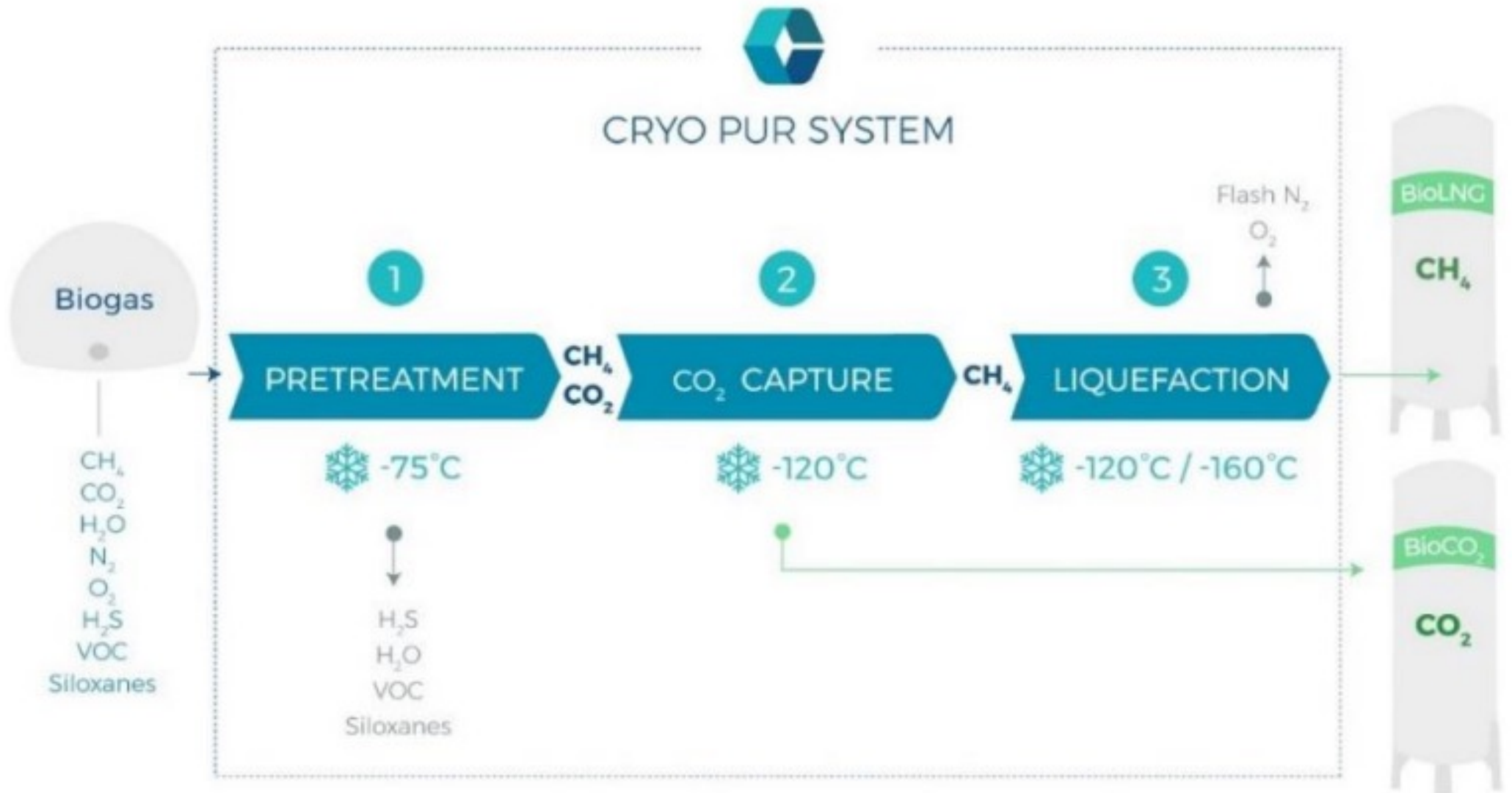
Кріогенна сепарація (CrS)



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 CO₂ від компанії Cryo Pur



Кріогенна сепарація (CrS) – приклади діючих установок

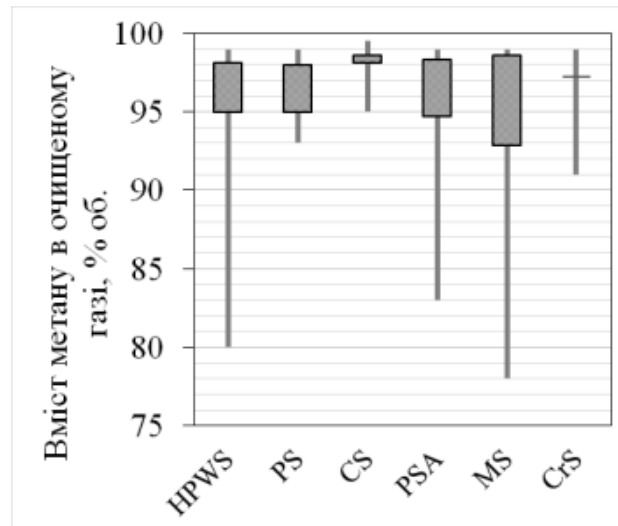


Основні виробничі характеристики технологій збагачення біогазу

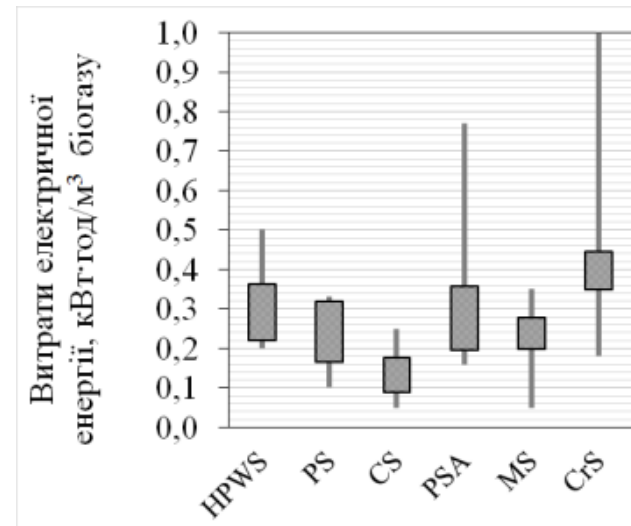
Параметр	PSA	HPWS	PS	CS	MS	CrS
Діапазон продуктивності технології, м ³ /годину· біометану (м ³ /годину біогазу)	300-800 (600-1500)	200-1200 (400-2200)	300-1500 (600-2800)	400-2000 (700-3700)	50-500 (100-900)	н/д
Масштаби підприємств	малі, середні	середні, великі	середні, великі	середні, великі	малі, 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 °С	0,5-0,75 120-160 °С	–	–
Необхідність попереднього очищення біогазу	так	реком.	реком.	так	реком.	так
Одночасне вловлювання Н ₂ С	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

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



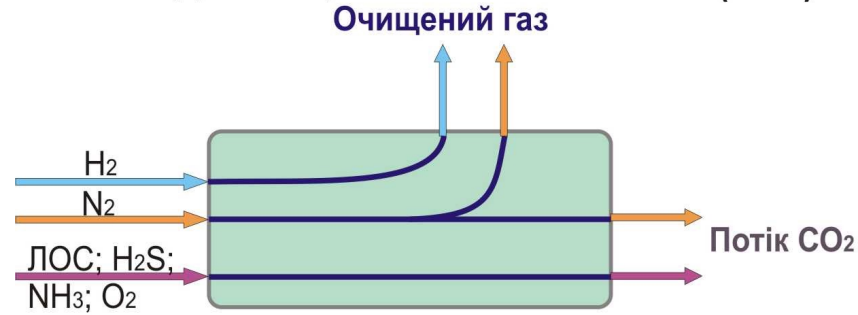
а) ступінь чистоти отриманого біометану



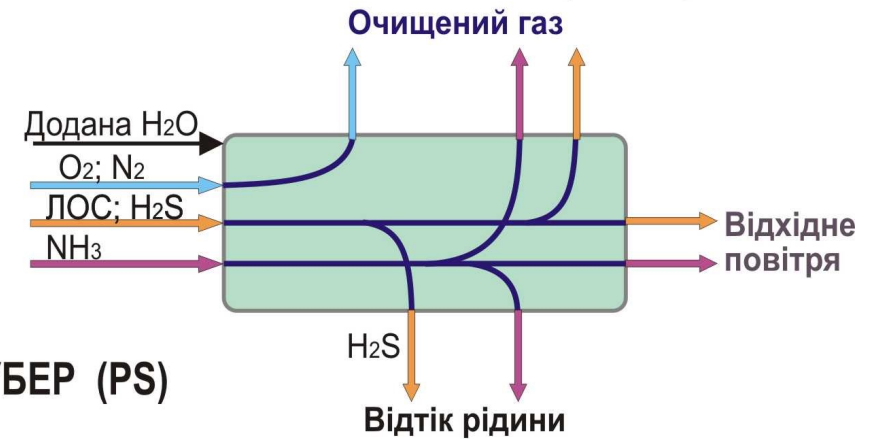
б) питомі витрати електричної енергії

Розподіл потоків основних домішок (крім CO₂)

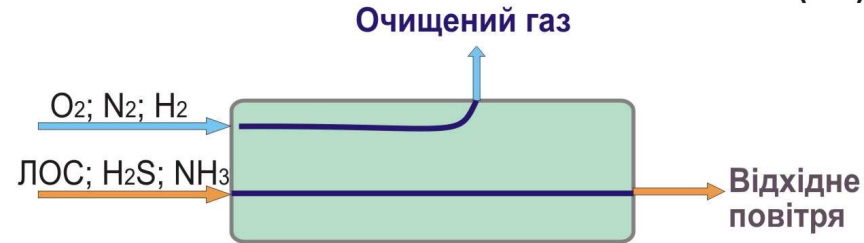
1. АДСОРБЦІЯ ЗІ ЗМІНОЮ ТИСКУ (PSA)



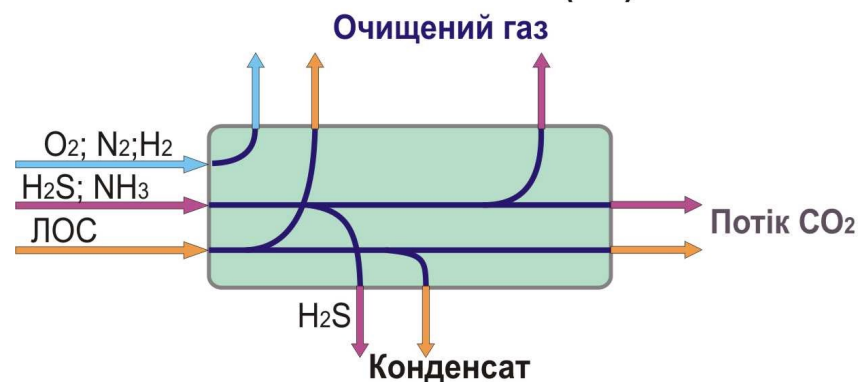
2. ВОДЯНИЙ СКРУБЕР (HPWS)



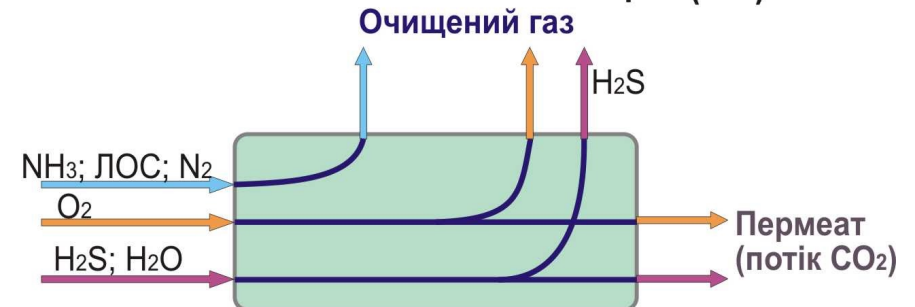
3. ОРГАНІЧНИЙ ФІЗИЧНИЙ СКРУБЕР (PS)



4. АМІННИЙ СКРУБЕР (CS)



5. МЕМБРАННА СЕПАРАЦІЯ (MS)



Переваги та недоліки технологій основного очищення біогазу

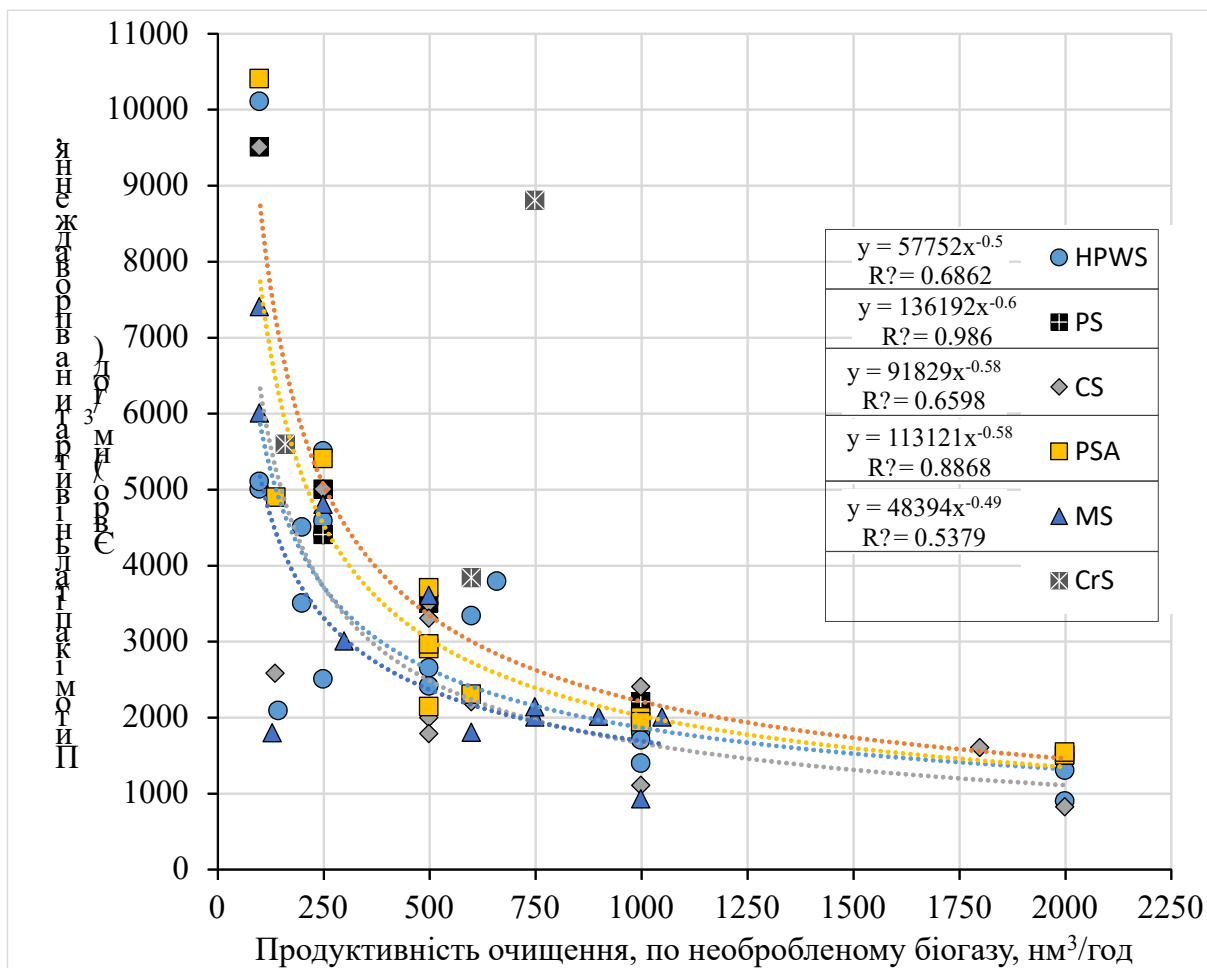
Технологія	Переваги	Недоліки
HPWS	Комбіноване видалення CO ₂ та H ₂ S; низькі втрати метану (<2%); використану воду можна регенерувати; стійкість до домішок; простота в управлінні; відсутність хімікатів.	Низька інтенсивність процесу; можливе засмічення та піноутворення, викликане зростанням мікробної біомаси; можлива корозія, викликана H ₂ S; потрібна велика кількість води навіть за умови її регенерації.
PS	Комбіноване видалення CO ₂ , H ₂ S, HCN, H ₂ O; Низькі втрати CH ₄ ; енергоефективніший процес, ніж у водяному скрубєрі, 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 вибіркової поглинання розчинником; дуже низькі втрати CH ₄ (<0,1%); весь H ₂ S можна видалити за низького тиску; швидший процес, ніж у водяному скрубєрі, 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

Технологія	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.

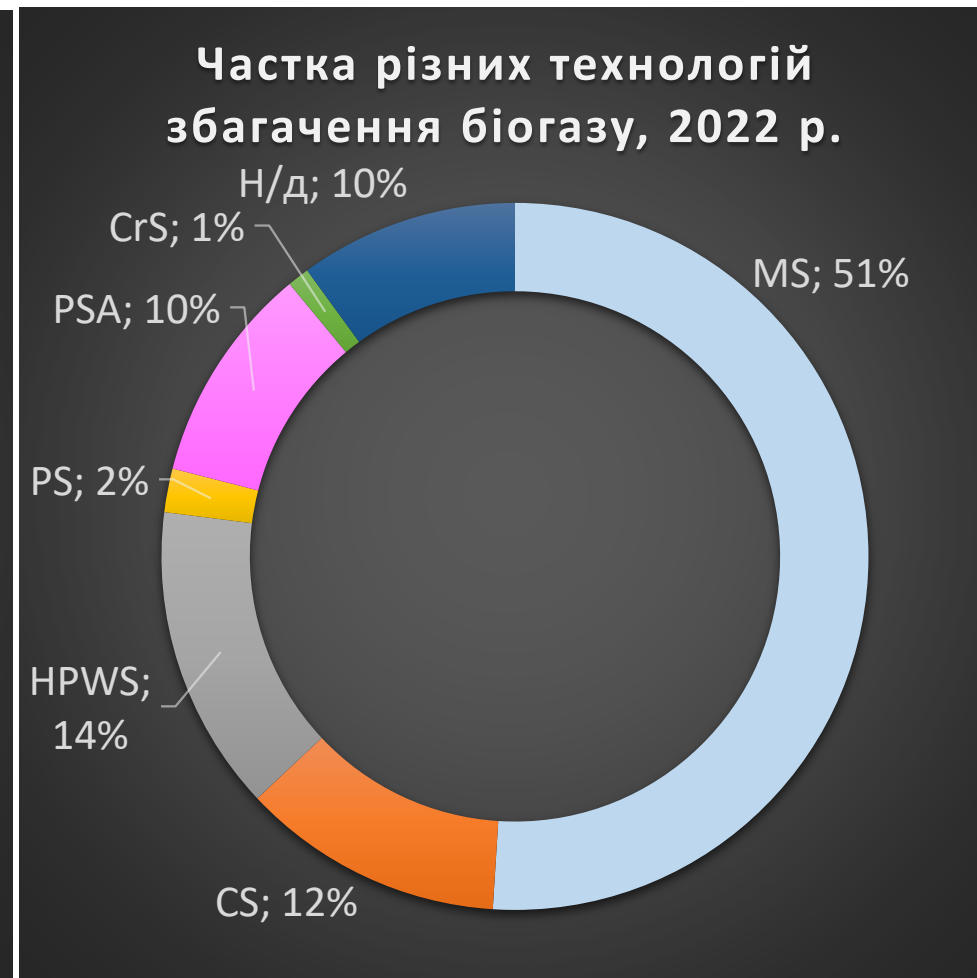
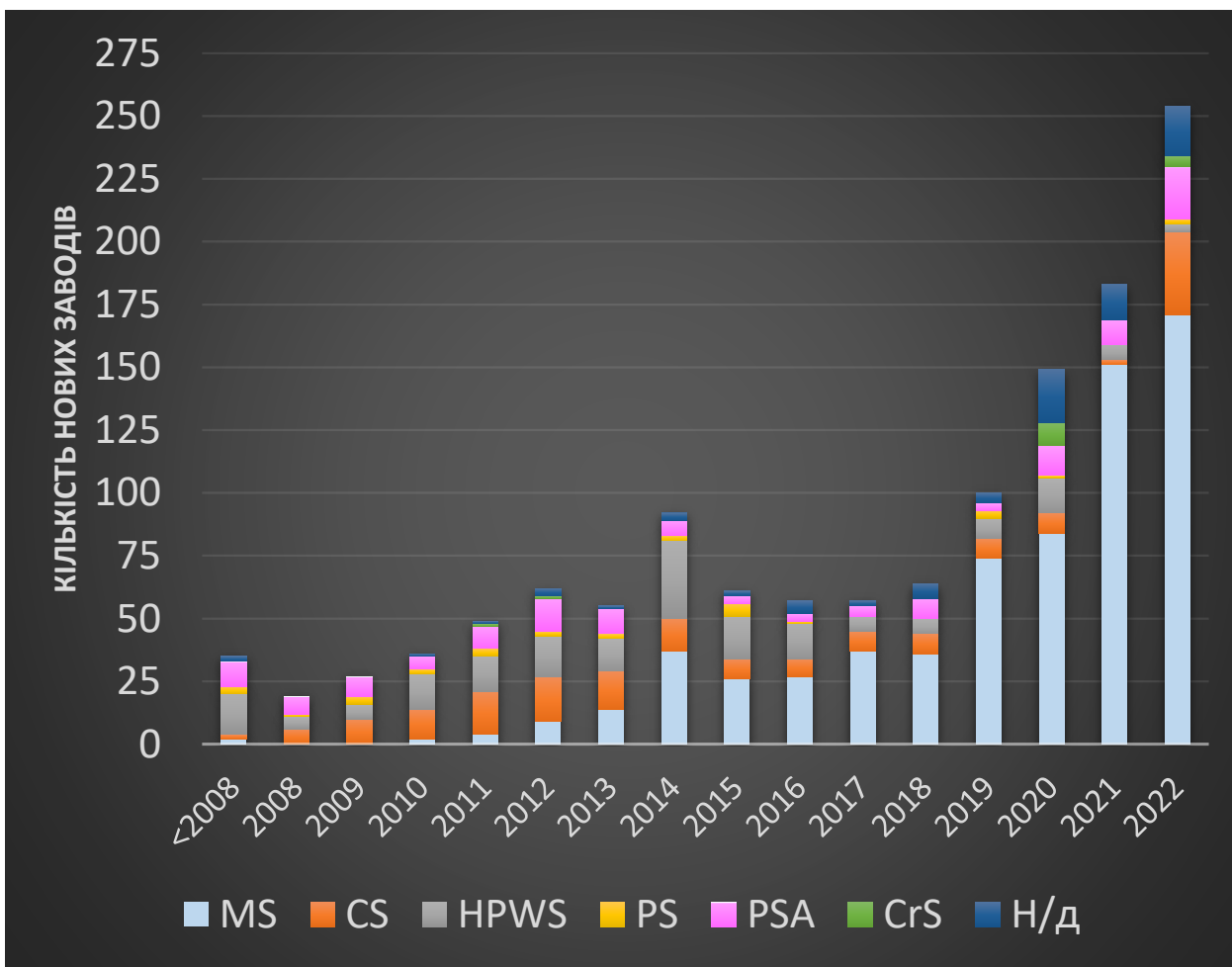
Питомі виробничі витрати для різних технологій, €-цент/м³ біометану

Продуктивність по біометану:	PSA	HPWS	PS	CS	MS	CrS
100 м ³ /годину	12,8	14,0	13,8	14,4	10,8-15,8	40,0
250 м ³ /годину	10,1	10,3	10,2	12,0	7,7-11,6	
500 м ³ /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 в 2022 р. зайняли 51% від загального числа установок збагачення біометану в Європі. В 2021 р. цей показник становив 47%

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 криогенної 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 **MS** та **PSA** 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 виробництва біо-LNG, крім криогенного очищення, актуальною є технологія амінного скрубера (**CS**), завдяки можливості досягнення високої чистоти біометану.
- ❖ 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.

Матеріальні баланси біогаз-біометан-bioCNG-bioLNG-CO₂

Основні положення

1. Біогаз- суміш газів, і його властивості визначаються відсотковим вмістом і властивостями цих газів. Кожен компонент суміші поводитьься 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 (v_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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

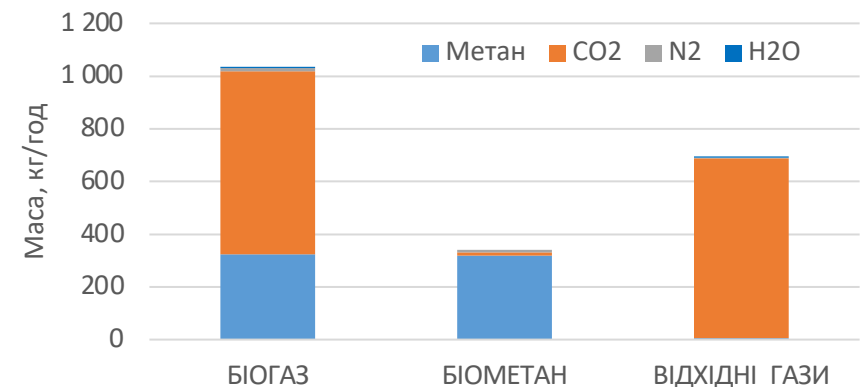
Матеріальні баланси біогаз-біометан-bioCNG-bioLNG-CO₂

Нехай біогаз після первинної обробки має такий склад (об%): CH₄-55%; CO₂-43%; N₂-1%; H₂O-1%. Виробництво біогазу- 819 м³/годину. Чистота біометану після збагачення- 97% CH₄. Ступінь вилучення води-100%, азоту- 50%. Втрати метану при очищенні ("methane slip") - 2 % до початкового вмісту. Втрати CO₂ при виділенні та зрідженні-12%. Чистота зрідженого CO₂- 99,9%. Втрати CH₄ при зрідженні - 0%. Чистота біо-LNG-99%.

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

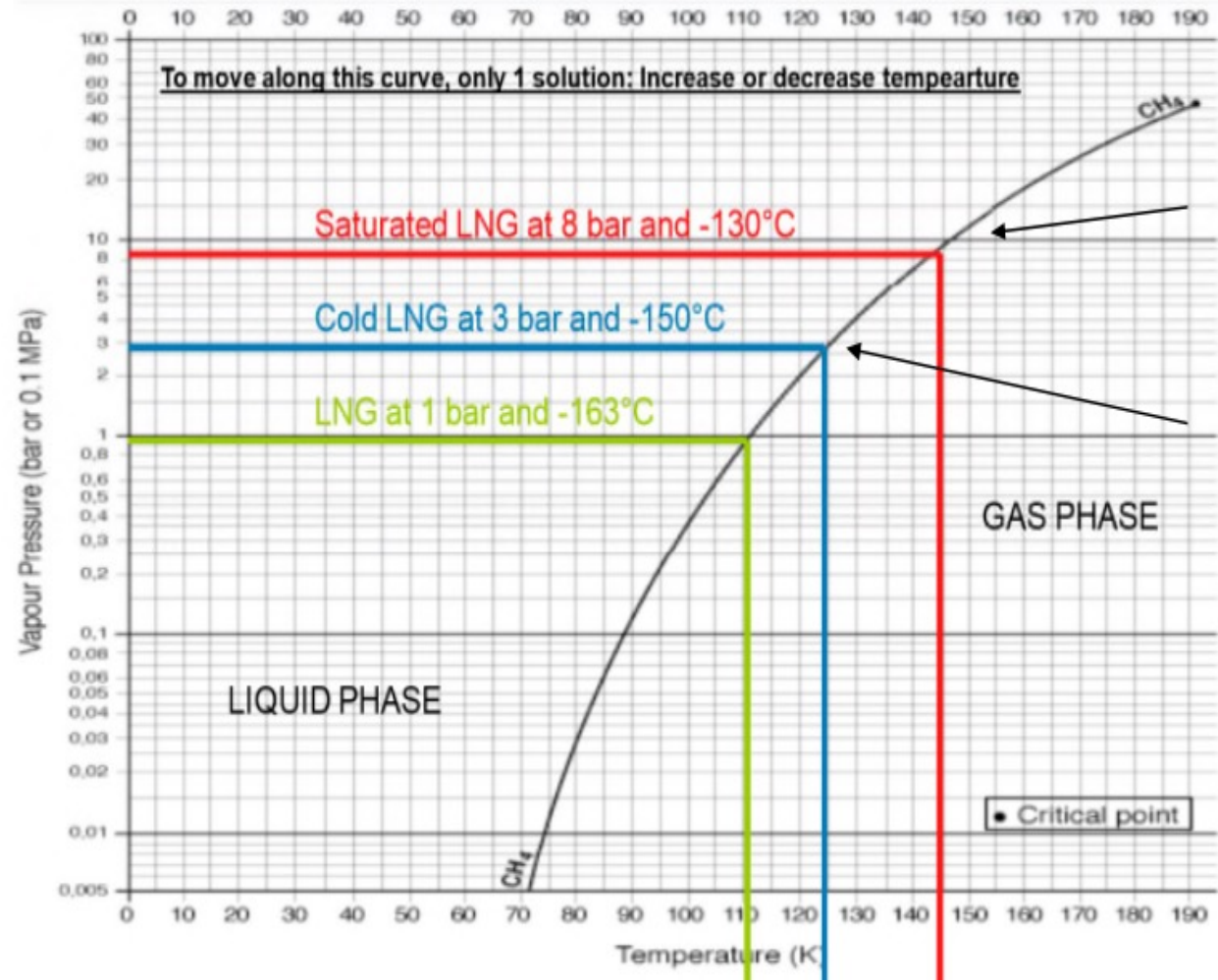
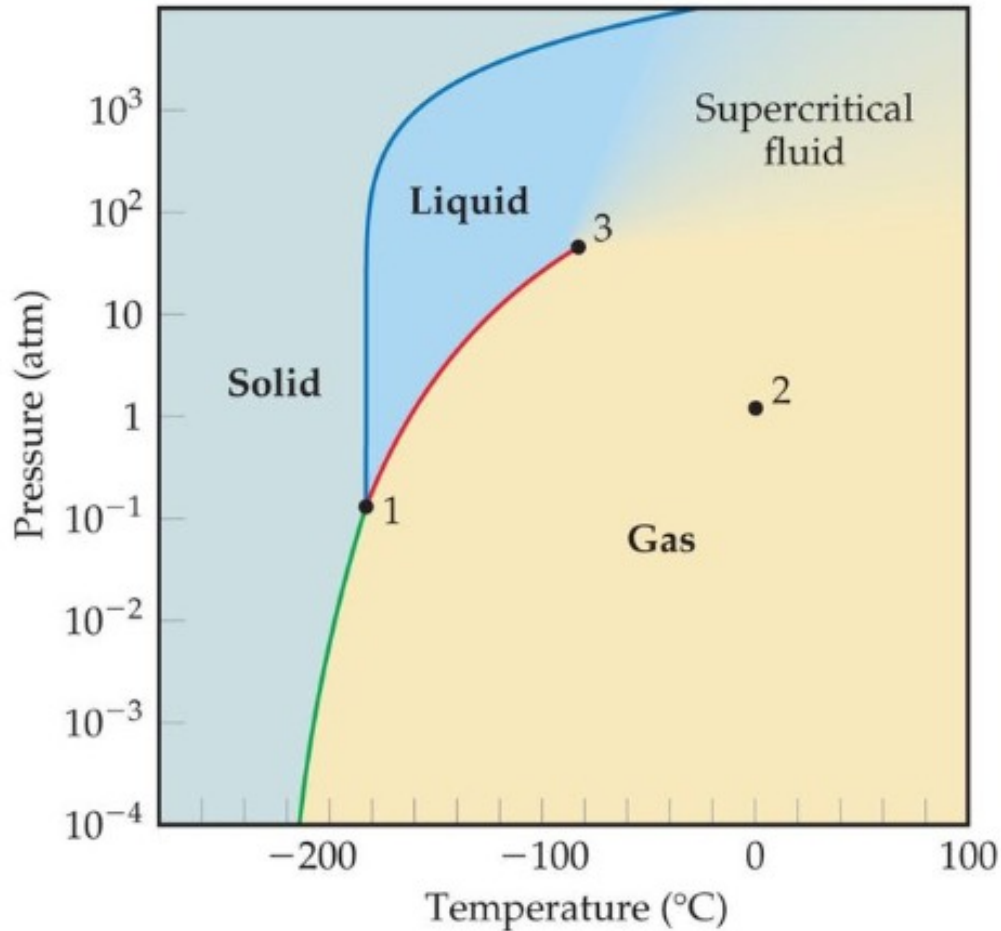
	За рік	од.вим.	За добу	од.вим.	За годину	од.вим.
Обсяг товарного біометану	4 000 000	нм ³	10 959	нм ³	457	нм ³
Обсяг біогазу	7 174 792	нм ³	19 657	нм ³	819	нм ³
Обсяг товарного біо-LNG	2 810	т	7.7	т	321	кг
Маса "вільного" CO ₂ , т/рік	5 971	т	16.4	т	682	кг
Маса виділеного "товарного" CO ₂	5 279	т	14.5	т	603	кг

Масовий баланс збагачення біогазу



Технології зрідження біометану. Виробництво біо-LNG

Фазова діаграма метану. Залежність між тиском та температурою для зрідження натурального газу/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

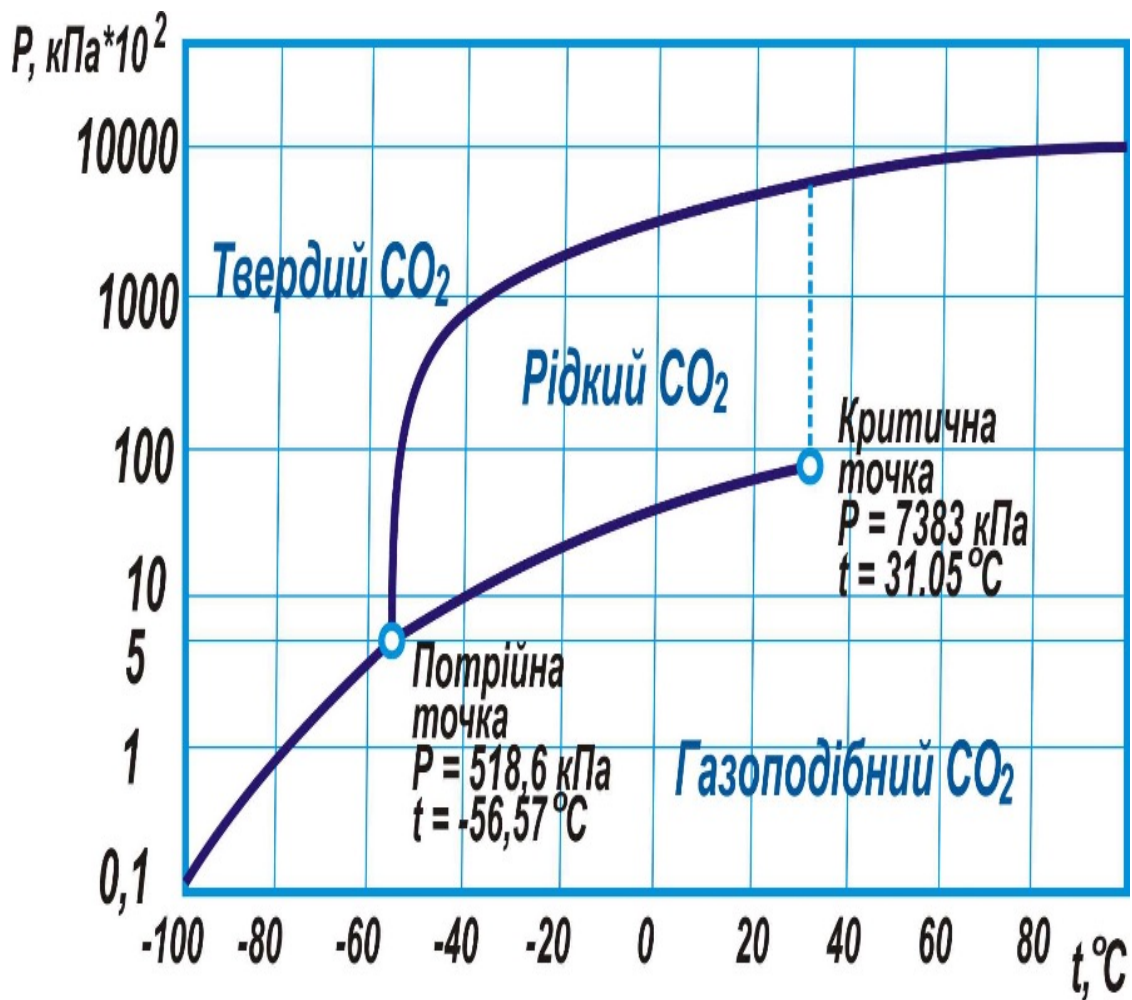
Технологія	Постачальник технології	Особливості процесу та установки	Продуктивність, тонн біометану/добу	Питоме споживання електроенергії, кВт*год/кг біометану
Цикл Ренкіна	Wartsila	Одинарний цикл зі змішаним холодоагентом та водо-гліколевим попереднім охолодженням, розмір 15 x 15 м, включаючи допоміжні 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 x 3 x 2 м	12-16	0,75-0,84
	Ecospray	Цикл з попереднім охолодженням, розміри установки 10x2,5x2,5 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: 5,9x2,35x2,2 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 CO₂ від збагачення біогазу

Діаграма фазової рівноваги двоокису вуглецю



Потрійна точка вуглекислого газу характеризується тиском 5,28 кгс/см² і температурою -56,6 °С. CO₂ може перебувати у всіх трьох станах (твердому, рідкому та газоподібному) тільки в потрійній точці. При тисках нижче 5,28 кгс/см² (або при температурі нижче -56,6 °С) CO₂ може знаходитися тільки в твердому та газоподібному стані.

Вважається, що методи мембранного розділення, амінних скрубєрів і адсорбції зміною тиску дозволяють отримати дуже чистий CO₂.

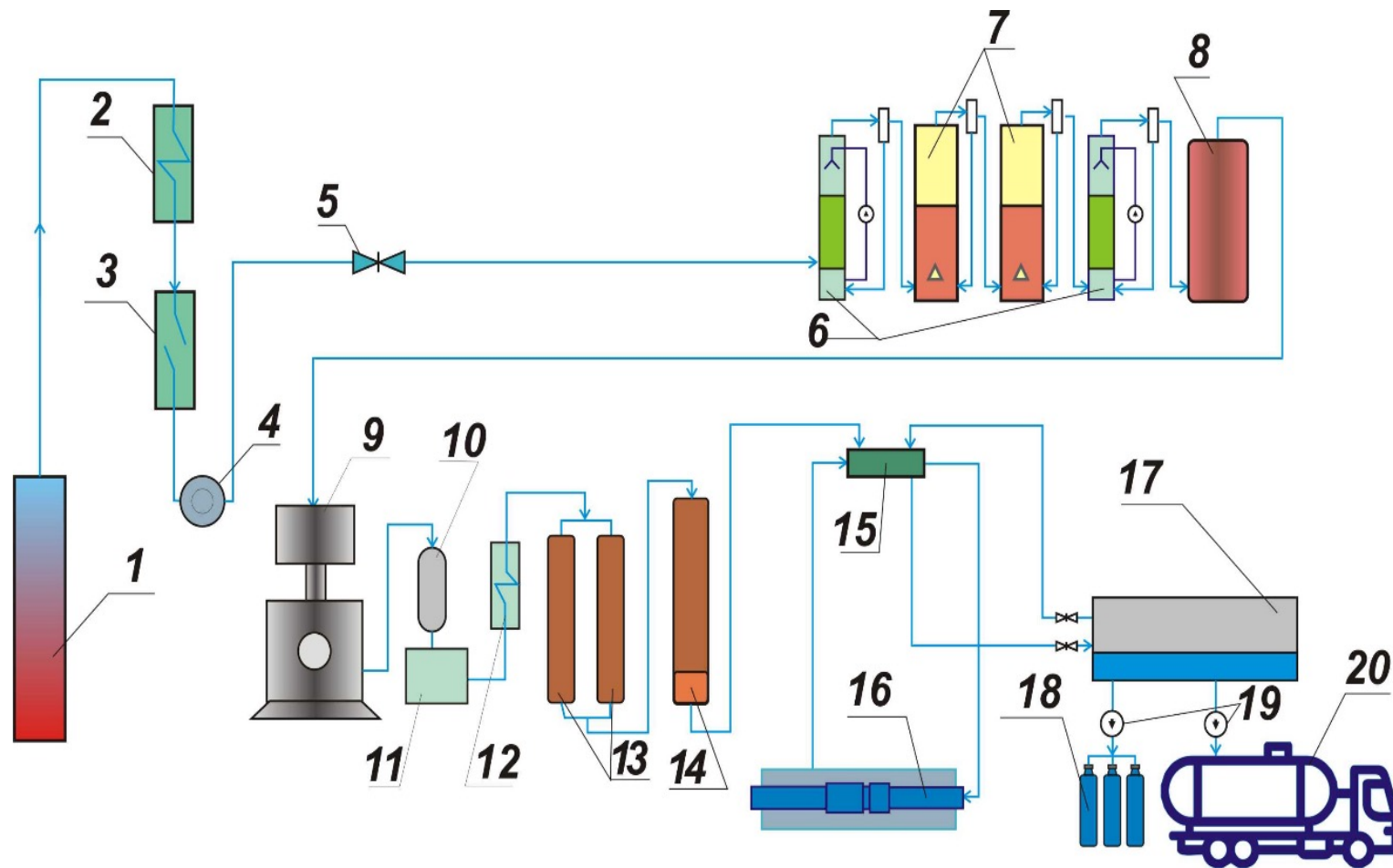
При необхідності доочищення CO₂ перед його зрідженням застосовують скрубєри та барботери для видалення слідів моноетаноламіну, фільтрування на молекулярних ситах, активованому вугіллі, відділення вологи охолодженням та остаточне осушення в адсорберах.

Неконденсовані гази (N₂, O₂, CH₄) відділяються вже на стадіях, коли CO₂ стискається та охолоджується до температури -30 °С, і часто лише після цього CO₂ досягає чистоти 99,9%.

Технології зрідження CO₂ від збагачення біогазу

На прикладі вловлювання CO₂ після збагачення біогазу в амінному скрубери:

1. Десорбер амінного скрубера;
2. Холодильник газу
3. Холодильник газу
4. Компресор
5. Регулятор тиску
6. Скрубери
7. Барботери (промивання розчином KMnO₄)
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 CO₂)
16. Фреоновий холодильний агрегат
17. Накопичувальна ємність

18. Балони з CO₂
19. Насоси CO₂
20. Автоцистерна



European Bank
for Reconstruction and Development



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>

