

Wpływ uproszczenia technologii oczyszczania biogazu na efektywność procesu

Mariusz Adamski, Zbigniew Dworecki

Siarkowodor mimo że występuje w biogazie w niewielkich stężeniach powoduje m.in. korozje armatury stalowej, starzenie substancji smarnych i niszczenie komór spalania jednostek CHP. Celem pracy było określenie parametrów efektywności procesu odsiarczania biogazu przy wykorzystaniu złoża zawierającego głównie wodorotlenek żelaza (III). Uproszczenie polegało na zastosowaniu metody odsiarczania suchej bez regeneracji złoża tlenem. W wyniku przeprowadzonych badań określono efektywny zakres pracy złoża filtracyjnego przy przepływie już od 0,3 NL/min biogazu.

Słowa kluczowe: odsiarczanie, tlenek żelaza, biogaz, filtry.

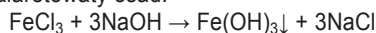
Wstęp

W zakresie utylizacji odpadów organicznych metodą fermentacji beztlenowej istotne jest eliminowanie siarkowodoru w dostarczonym do silnika spalinowego paliwie gazowym oraz w przypadku dyfundowania szkodliwego gazu przez powłoki elastyczne zbiorników magazynujących biogaz [1]. Siarkowodor zawarty w biogazie w połączeniu z tlenem i parą wodną przedostającą się do przewodów gazowych czy też powstałą w procesie spalania wywołuje korozję elementów przewodów, komór spalania, zanieczyszcza olej silnikowy czy niszczy wszelakiego rodzaju uszczelnienia i systemy zaworowe. Najistotniejszym elementem systemu w przypadku współpracy systemu kogeneracyjnego z biogazownią jest zabezpieczenie tłokowego silnika spalinowego.

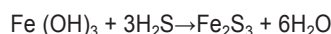
W systemach filtracji i kondycjonowania biogazu wykorzystuje się filtry oparte na złożu biologicznym i aktywnych substancjach mineralnych. Filtry przemysłowe pozwalają na dokładną separację związków siarki zawartych w biogazie jednak łączy się to z dużymi kosztami ponoszonymi na serwis tychże systemów. W zakresie ochrony generatorów prądowców czy też systemów CHP współpracujących z mikrobiogazowniami (o wydajności do 100 kW mocy elektrycznej) systemy kondycjonowania biogazu wpływają znacząco na koszt instalacji a rezygnacja z nich lub zastępowanie filtrami biologicznymi własnej konstrukcji prowadzi do drastycznego ograniczenia trwałości generatorów i systemów pompowych biogazowni [7].

W zakresie technologii odsiarczania opartej na złożu zawierającym wodorotlenek żelaza obserwuje się możliwości łatwego pozyskania substratu i modyfikacji istniejących rozwiązań.

Wodorotlenek żelaza (III) jest nieorganicznym związkiem chemicznym z grupy wodorotlenków o wzorze formalnym $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Jest to ciało stałe koloru czerwonego. W rzeczywistości wodorotlenek żelaza (III) ma zmienny skład wyrażony wzorem $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu. Stosowany jest jako pigment oraz przy oczyszczaniu wody. Roztwory koloidalne tego związku otrzymuje się przez dodanie mocnej zasady do roztworu soli żelaza (III). Wytrąca się białawy galaretowaty osad:



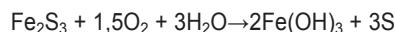
Inaczej przedstawia się charakterystyka wiązania przez wodorotlenek żelaza siarkowodoru.



Wynika z równania iż w wyniku reakcji, która może mieć charakter powierzchniowy następuje wydalanie wilgoci. Proces ten prowadzi do naturalnego wysycenia złoża siarkowodorem. Procesowi zawilgocenia można przeciwdziałać poprzez podgrzanie złoża i jego ostateczne wysuszenie.

Usuwanie wilgoci może następować także poprzez wymuszony przepływ powietrza. Natlenienie złoża powinno także przywrócić mu możliwość długotrwałego usuwania siarkowodoru [3].

Ponieważ:



W takim przypadku możliwa byłaby praca filtra w dłuższym czasie bez konieczności termicznego usuwania wilgoci z filtra [1, 3, 8].

W wyniku poczynionych obserwacji sformułowano cel badań.

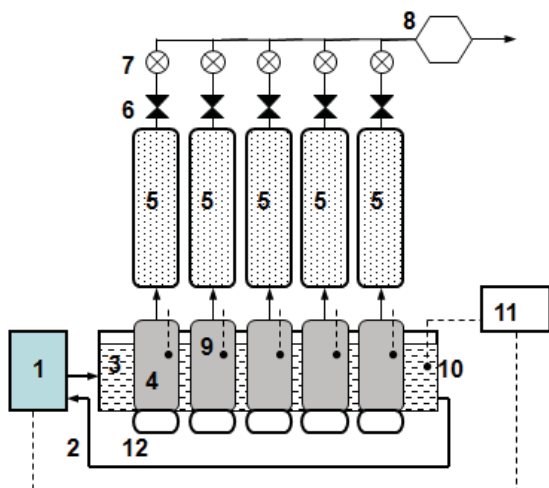
1. Cel pracy

Celem pracy było określenie parametrów efektywności procesu odsiarczania biogazu przy wykorzystaniu złoża zawierającego głównie wodorotlenek żelaza. Zastosowano metodę odsiarczania suchą bez regeneracji złoża tlenem. Weryfikowano twierdzenie iż w procesie pozyskiwania biogazu w mikrosystemach biogazowych do zasilania kogeneratorów o mocy do 100 kWe możliwe jest wykorzystanie uproszczonych systemów oczyszczania wytworzonego biogazu.

2. Metodyka badawcza

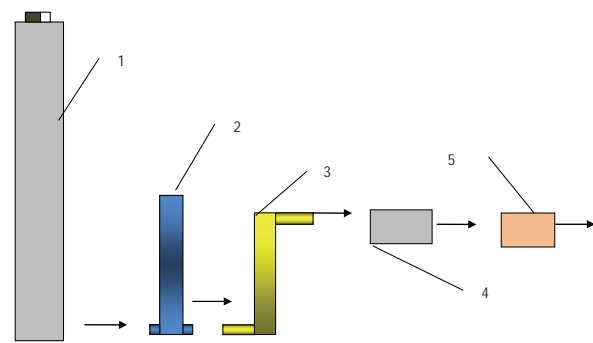
2.1. Metodyka wytwarzania biogazu

W ramach przeprowadzonych badań nad odsiarczaniem biogazu wykorzystano uznaną metodykę niemiecką według normy DIN 38414 S. 8 [2]. Doświadczenie metanizacji utrzymywano w biofermentorach w systemie okresowym.



Ryc. 1. Schemat systemu eudiometrycznego do badania produktywności biogazowej substratów: 1 – ogrzewacz wody z regulatorem temperatury, 2 – izolowane przewody cieczy ogrzewającej, 3 – płaszczyzna wodna o regulowanej temperaturze, 4 – biofermentor z wsadem o pojemności 2 dm³, 5 – zbiornik na biogaz, 6 – zawory odcinające, 7 – przepływomierze gazowe, 8 – analizatory gazowe (CH₄, CO₂, NH₃, H₂S), 9 – sensory pH, 10 – sensor temperatury, 11 – centrala sterująca rejestrująca, 12 – mieszadła magnetyczne wsadu

Do wytworzenia biogazu wykorzystano kisonkę kukurydzy w mieszance z gnojowicą bydłą [4]. Gromadzony biogaz ze stanowiska eudiometrycznego (rycina 1), po określeniu stężeń gazów składowych, a w szczególności siarkowodoru), był transportowany przy pomocy pompy podciśnieniowej do przestrzeni filtracyjnej wypełnionej tlenkiem żelaza w postaci granulowanej. Pompa wymuszająca przepływ miała możliwość płynnej regulacji przepływu do maksymalnej wartości 1 NL/min transportowanego biogazu.

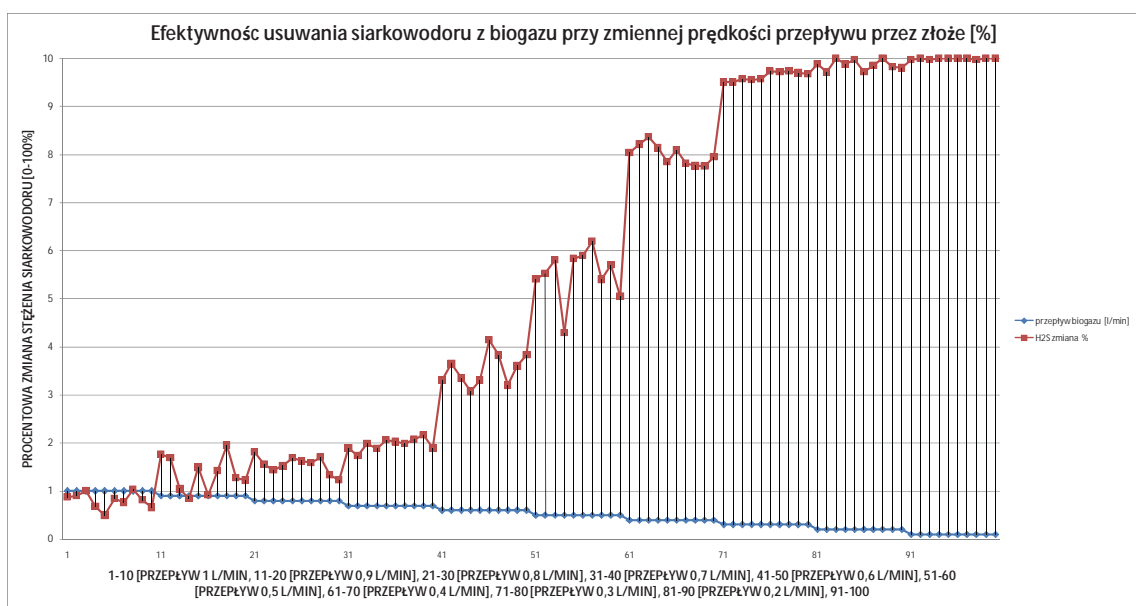


Ryc. 2. Stanowisko laboratoryjne do odsiarczania biogazu: 1 – Pojemnik eudiometru do przechowywania wytworzonego biogazu wypełniony biogazem o średnim stężeniu 400 ppm, 2 – przepływomierz, 3 – filtr odsiarczający, 4 – filtr odsiarczający, 5 – czujnik siarkowodoru

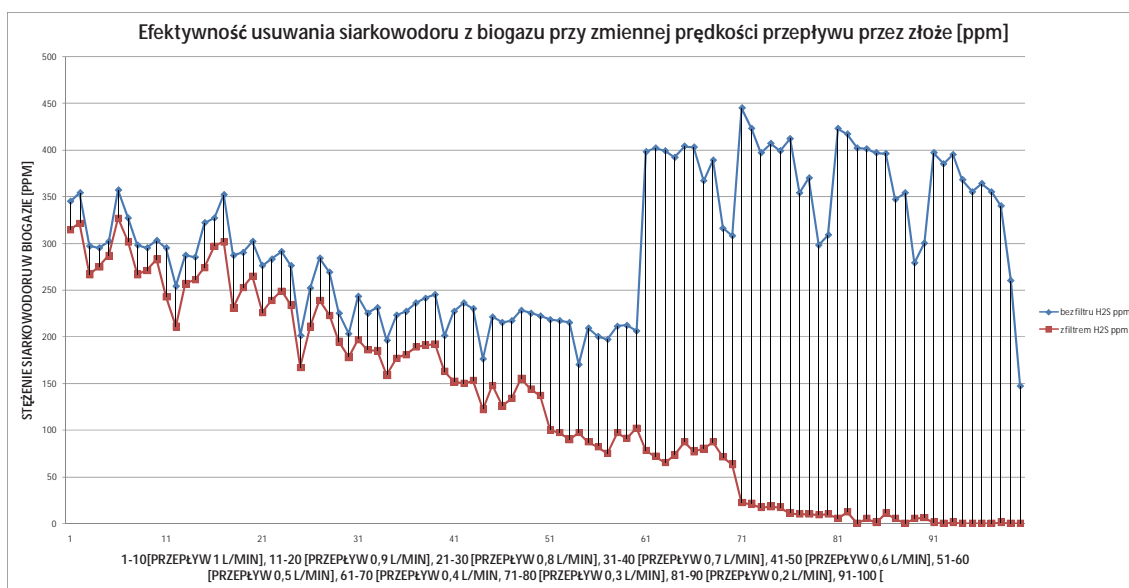
2.2. Metodyka testowania efektywności złoża odsiarczającego

Kolejnym etapem było przygotowanie laboratoryjnej komory odsiarczalnika. W tym zakresie wsparto się analizą literatury przedmiotu. Określono cylindryczny kształt zbiornika o pojemności 0,3 dm³, zgodnie z założeniami odsiarczalników współpracujących z biogazowniami w skali technicznej [1,3,6]. Z reguły kolumna odsiarczalnika wykonana jest jako cylinder stalowy pracujący w pozycji pionowej. W przypadku komór prostokątnych przepływ gazu może następować także w płaszczyźnie poziomej [1, 5.]. W procesie odsiarczania biogaz przepływa przez kolumnę cylindryczną odsiarczalnika o pojemności 0,3 dm³ w kierunku od dołu do góry. Znajdujący się w biogazie siarkowodor jest chemisorbowany i adsorbowany powierzchniowo. Założono testy przygotowanego złoża aktywnego przy przepływie biogazu w zakresie od 1 do 0,1 NL/min. Wykorzystano granulaty o średnicy 6 mm i długości 10 mm.

Przepływ biogazu przez stanowisko pomiarowe przedstawia rycina 2. Biogaz w chwili testowania efektywności złoża prze-



Ryc. 3. Efektywność usuwania siarkowodoru przy zastosowaniu wodorotlenku żelaza wyrażona procentową zmianą stężenia siarkowodoru w biogazie



Ryc. 4. Efektywność usuwania siarkowodoru przy zastosowaniu wodorotlenku żelaza wyrażona zmianą stężenia siarkowodoru w biogazie

plywa przez przepływomierz, filtr odsiarczający siatkowy oraz czujnik stężenia H_2S o zakresie pomiarowym od 0 do 500 ppm.

3. Wyniki badań

Wykonano charakterystyki dotyczące zależności prędkości przepływu biogazu od poziomu stężenia siarkowodoru w oczyszczanym biogazie. Wyniki badań przedstawiono na rycinie 3 i 4. Wykorzystano biogaz o średnim stężeniu siarkowodoru 400 ppm, wytworzony na bazie mieszanki kisonki kukurydzy i gnojowicy bydłowej. Testowano zakres przepływu biogazu od 0,1 do 1 L/min przez komorę odsiarczalnika o pojemności $0,3 dm^3$ wypełnionego granulem wodorotlenku żelaza (123,2g). W wyniku przeprowadzonych badań zaobserwowano zmniejszenie stężenia siarkowodoru w filtrowanym biogazie o ponad 90 % przy przepływie już od 0,3 NL/min.

Podsumowanie

Dzięki wykorzystaniu wielokomorowego fermentora do wytwarzania biogazu w warunkach laboratoryjnych można było prześledzić działanie złoża w warunkach przepływu mieszaniny gazów składowych biogazu. W wyniku przeprowadzonych badań określono efektywny zakres pracy złoża pochłaniającego siarkowodor. Za efektywny zakres pracy przyjęto wskaźnik przekroczenia poziomu 90% zmniejszenia stężenia siarkowodoru w biogazie. Uzyskany wynik wskazuje iż dla komory odsiarczającej w skali technicznej o pojemności $0,33 m^3$ teoretycznie możliwe jest oczyszczanie biogazu o stężeniu nie przekraczającym 400 ppm którego przepływ nie przekracza $20 Nm^3/h$. Taka wartość przepływu biogazu o wymaganym stężeniu metanu charakteryzuje godzinowe zużycie paliwa generatora prądowłórczego o mocy do 37 do 40 kWe.

Uzyskane parametry objętości i wydajności testowanego filtra odsiarczającego nie obejmują parametru żywotności złoża opartego na wodorotlenku żelaza i podawanego w dniach pracy do chwili wysycenia złoża związkami siarki.

Bibliografia

1. Cebula J., *Wybrane metody oczyszczania biogazu rolniczego i wysypiskowego*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2012.
2. DIN 38414 S 8., *Niemiecka znormalizowana metoda badań wody, ścieków i osadów. Osady i sedymenty (grupa S). Określenie charakterystyki fermentacji (S. 8)*. DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, 2012.
3. Eder B., Schulz H., *Biogas Praxis. Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit*. Verlag Ökobuch Magnum, 2007.
4. Jędrzak A., *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
5. Koniecznyński J., *Oczyszczanie gazów odlotowych. Oczyszczanie spalin*. Skrypt, Dział Wydawnictw PŚI, 1990.
6. Pilarski K., Adamski M., *Perspektywy wytwarzania biogazu przy uwzględnieniu mechanizmów reakcji w zakresie analizy ilościowej i jakościowej procesów fermentacji*. Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering. Poznań, 2009, Vol. 54(2).
7. Steppa M., *Biogazownie rolnicze*. Wyd. IBMER, Warszawa, 1988.
8. Warych J., *Aparatura chemiczna i procesowa, rozdz. 18. Absorbery*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004.

Influence of simplifying the technology of purifying biogas on the effectiveness of this process

Hydrogen sulphide even though is found in biogas in little concentrations causes corrosions of steel fittings among others, grow old of spreadable substances and destroying of combustion chambers of CHP units. The aim of the study was to determine effectiveness parameters of biogas desulphurising process utilising a deposit containing primarily iron oxide (III). With simplification it is an application of the desulphurizing dry method without the regeneration of the deposit with oxygen. The performed experiments allowed determination of the effective range of work of the filtration deposit at the biogas flow of 0.3 NL/min.

Key words: desulphurizing, iron oxide, biogas, filters.

Autorzy:

dr hab. inż. **Zbigniew Dworecki** – Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

dr inż. **Mariusz Adamski** – Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu