



УКРАЇНА

(19) UA (11) 48937 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C02F 11/04МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ПОДІЛУ БІОГАЗУ

1

2

(21) u200910787

(22) 26.10.2009

(24) 12.04.2010

(46) 12.04.2010, Бюл.№ 7, 2010 р.

(72) П'ЯТНИЧКО ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, КОВА-  
ЛЬЧУК ВІКТОР ГРИГОРОВИЧ(73) П'ЯТНИЧКО ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, КОВА-  
ЛЬЧУК ВІКТОР ГРИГОРОВИЧ(57) Спосіб поділу біогазу, що включає контакт  
біогазу з водою з утворенням газогідрату, який

відрізняється тим, що поділ біогазу здійснюють на дві фракції - газову метанову фракцію та твердий газогідрат фракції діоксиду вуглецю при температурі  $+1 \div +10$  °C та відповідному цим температурам рівноважному парціальному тиску діоксиду вуглецю, причому контакт біогазу з водою здійснюють в проточному режимі, а метанову фракцію біогазу, що виходить з апарата, направляють споживачеві.

Пропозиція належить до способів одержання метану з біогазу. Спосіб може бути застосований в комунальному господарстві для газопостачання споживачів, на автомобільних газонаповнювальних компресорних станціях (АГНКС) та інше.

Біогаз одержують шляхом анаеробного зброджування органічних речовин. Біогаз - це суміш газів, компонентами якої є: метан, діоксид вуглецю, сірководень, кисень, водень, азот та інші домішки в залежності від способу одержання біогазу. Біогаз з метантенків міських каналізаційних очисних споруд має більш стабільний склад, ніж з інших джерел. Вміст основного здатного горіти компонента - метану на різних установках складає 60÷70 % (об.). Найбільш значимі коливання складу біогазу спостерігаються при переробці сільськогосподарських відходів, при якій вміст метану може змінюватися в межах від 50 до 70 % (об.).

Оскільки технологічні процеси утворення цих двох видів біогазу протікають в стаціонарних апаратах, то технологічні параметри в цьому процесі керовані. Проте на міських звалищах процес утворення біогазу практично некерований, так як на нього впливає багато факторів. З цієї причини і вміст метану в такому біогазі може змінюватися в більш широких межах, близько 35÷80 % (об.). Виходячи з того, що азот, кисень, сірководень та інші домішки містяться в більшості біогазів в невеликій кількості, то можна вважати, що основними складовими біогазу є метан та діоксид вуглецю, і подальше використання біогазу в якості палива повинно базуватися на оптимальному регулюванні цих сполук шляхом розділення дешевим способом.

Відомий спосіб поділу вуглеводневих газових сумішей, що базується на процесі гідратуутворення вуглеводневих газів (Авторське свідоцтво СРСР, 206561, С 10 q, 1968.). При цьому вуглеводневу суміш перемішують з водою при температурі  $0 \div +3$  °C та тиску до 5 атм, відділяють утворені при цьому гідрати від газової фази з подальшим розкладом гідратів, наприклад нагріванням, дроселюванням.

Але цей спосіб придатний тільки для поділу конкретних вуглеводневих газових сумішей, а саме: суміші н-бутану та вуглеводнів  $C_1-C_3$ ,  $L-C_4H_{10}$ , пропан-пропіленової суміші. Для компонентів біогазу умови утворення газогідратів, наведені в цьому способі неприйнятні.

Відомий також спосіб поділу біогазу (патент РФ RU2118560, 1995 г.), який полягає в тому, що газгольдер наповнюють водою при температурі +5 °C, а потім в нього закачують біогаз до тиску більше, ніж 5 МПа. При цьому компоненти біогазу - сірководень, діоксид вуглецю, метан - в сполучі з водою перейдуть в форму газових гідратів, а азот залишиться в газоподібній формі у вигляді газових пухирців.

У відомому способі для одержання метану необхідно здійснити операцію розкладання газогідрату біогазу. Цю операцію здійснюють шляхом послідовного зниження тиску в газгольдері, при цьому виводять з нього по чергові азот, метан, діоксид вуглецю, а в кінці - сірководень.

Свої умовиводи автори підкріплюють графіком (фіг.) умов гідратуутворення для чистих (100 %) газів, які є складовими біогазу. Але по-перше, при тих термобаричних умовах, які декларують автори,

(13) U  
(11) 48937  
(19) UA

будуть утворюватися змішані гідрати всіх компонентів біогазу, по-друге: при ступінчатому зниженні тиску в газгольдері також буде вивільнятися газова суміш (Макогон Ю. Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра. 1974. 208 с, Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты. М.:Химия.1980. 296 с), а не індивідуальні компоненти з високою ступінню чистоти, як сподіваються автори відомого патенту. Цей спосіб передбачає зв'язування всього біогазу в газогідрат, а це, як виходить з рисунку потребує додаткових енерговитрат на стиснення біогазу до такого тиску, при якому рівноважний парціальний тиск гідратуутворення метану має бути рівним 5 МПа, тому що саме при такому тиску утворюються гідрати чистого метану при температурі +5 °С (фіг.). Так для наведеного в способі, як приклад, складу біогазу, (% об'єм.): - CH<sub>4</sub> - 55, CO<sub>2</sub> - 40, N<sub>2</sub> - 3, H<sub>2</sub> - 1, H<sub>2</sub>S - 1, при якому вміст метану становить 55 %, необхідно досягти загального тиску біогазу 9.1 МПа. (Цю величину вираховували по формулі  $P_{\text{загальний біогазу}} = P_{\text{парціальний метану}} \cdot 100 / \% \text{ CH}_4$ . У формулі рівноважний парціальний тиск гідратуутворення метану, згідно фіг., становить 5 Мпа, а вміст метану в біогазі – 55 %. Саме при такому загальному тиску рівноважний парціальний тиск гідратуутворення метану при температурі +5 °С буде дорівнювати 5 МПа і весь метан, включаючи й всі інші компоненти біогазу, окрім азоту, перейдуть в газогідрат (фіг.)). Крім того, збільшується металоємність установки, а наявні енергоматеріальні витрати сприяють збільшенню вартості кондиційного (очищеного) біогазу. Цей спосіб статичний і розрахований на джерела біогазу з невеликим дебітом. Якщо ж необхідно безперервно постачати кондиційний газ споживачу, то цей спосіб не підходить.

В основу пропозиції поставлене завдання вдосконалення способу поділу біогазу, в якому, в результаті безперервного контакту біогазу з водою з утворенням газогідрату при температурі +1 ÷ +10 °С та відповідному цим температурам рівноважному парціальному тиску гідратуутворення диоксиду вуглецю (фіг.), забезпечують поділ біогазу на дві фракції: метанову та фракцію газогідрату диоксиду вуглецю, а контакт біогазу з водою, при якому утворюють газогідрати фракції диоксиду вуглецю, здійснюють в безперервному потоці біогазу (проточний режим), чим забезпечують безперервну подачу метанової фракції, що утворилася, споживачу при умові підтримання високої якості її, зниження загального тиску гідратуутворення, і, за рахунок цього, зменшення матеріало- та енерговитрат, що обумовлює здешевлення кондиційної метанової фракції біогазу.

Поставлене завдання вирішено завдяки тому, що спосіб поділу біогазу, який включає контакт біогазу з водою з утворенням газогідрату, згідно пропозиції, поділ біогазу здійснюють на дві фракції - газову метанову фракцію та твердий газогідрат фракції диоксиду вуглецю при температура гідратуутворення диоксиду вуглецю, причому контакт біогазу з водою здійснюють в проточному режимі, а метанову фракцію біогазу, що виходить з апарату, направляють споживачеві.

Запропонований спосіб дозволяє вирішити поставлене завдання завдяки тому, що контакт біогазу з водою здійснюють при температурі +1 ÷ +10 °С та відповідному цим температурам рівноважному парціальному тиску гідратуутворення диоксиду вуглецю в проточному режимі, при цьому відбувається поділ біогазу на дві фракції - газогідрат фракції диоксиду вуглецю та метанову фракцію, причому метанову фракцію біогазу подають споживачеві, що забезпечує безперервне постачання споживача та якість продукту відповідно вимогам, при цьому скорочується кількість операцій в технологічній схемі, зменшується вага апаратів за рахунок зменшення товщини стінки апаратів відповідно меншому тиску гідратуутворення і, згідно з цим, зменшуються енергоматеріальні витрати. Поділ біогазу запропонованим енергозберігаючим способом здійснюють таким чином. Здійснюють контакт біогазу з охолодженою до +1 ÷ +10 °С водою та відповідному цим температурам рівноважному парціальному тиску гідратуутворення диоксиду вуглецю (фіг.) в проточному режимі. При цьому утворюються дві фракції: газогідрат фракції диоксиду вуглецю та газова метанова фракція. Газовий гідрат фракції диоксиду вуглецю, як осад, виводять з апарату, а газову метанову фракцію, що виходить з апарату направляють споживачеві. Виведений з апарату газогідрат розкладають шляхом зниження тиску газу над гідратом (дроселювання). Фракцію диоксиду вуглецю, яка виділяється при розкладенні (руйнуванні) газогідрату, використовують для сайклінг-процесу або випускають в атмосферу. Воду, яка вивільнилася з розкладеного газогідрату після додаткового охолодження повертають в цикл.

Приклад 1 (на прототип).

Поділ біогазу згідно способу здійснювали таким чином. Біогаз мав склад, (% об'єм.): - CH<sub>4</sub> - 55, CO<sub>2</sub> - 40, N<sub>2</sub> - 3, H<sub>2</sub> - 1, H<sub>2</sub>S - 1. Газгольдер, що являв собою термостат високого тиску, заповнювали водою. В газгольдері підтримували постійну температуру 5 °С. Далі в газгольдер компресором нагнітали біогаз до тиску більш, ніж 5 МПа (в даному випадку згідно рисунку, метан перейде в газогідрат тільки при тиску 9.1 МПа. Цю величину вираховували по формулі:  $P_{\text{загальний біогазу}} = P_{\text{парціальний метану}} \cdot 100 / \% \text{ CH}_4$ . В цій формулі рівноважний тиск гідратуутворення метану, згідно графіку становить 5 Мпа, а вміст метану в біогазі – 55 %). При цьому, як стверджують автори, компоненти біогазу - сірководень, диоксид вуглецю, метан - в сполучі з водою переходили в форму газових гідратів, а азот залишався в газоподібній формі у вигляді газових пухирців. При досягненні заданих умов газгольдер виконував функцію сховища біогазу, в прикладі, що розглядається 1 м<sup>3</sup> води зв'язував 156 ÷ 207 м<sup>3</sup> біогазу. У випадку подальшого використання компонентів біогазу здійснювали процес дегідратації, який полягав в послідовному ступінчатому зниженні тиску в газгольдері, яке досягали випуском із нього компонентів біогазу. В прикладі, що розглядається, на першому етапі виводили з газгольдера азот, при цьому тиск не знижували нижче рівня 5 МПа. На другому етапі тиск знижували до рівня 2.5 МПа,

при цьому метан звільнявся від гідратної форми та переходив в газоподібну форму. На третьому етапі тиск знижували до 0.5 МПа, при цьому виводили з газгольдеру диоксид вуглецю. На наступному етапі видаляли сірководень.

Поділу біогазу на дві фракції: газогідрат фракції диоксиду вуглецю та метанову фракцію біогазу не відбувалося.

Приклад 2 (на запропонований спосіб).

Поділ біогазу запропонованим енергозберігаючим способом здійснюють таким чином. Для одержання метанової фракції біогазу, як товарного продукту, біогаз (склад біогазу приймають таким, як в прикладі 1) подають в проточний контактний апарат, в якому здійснюють його контакт з охолодженою до +1 °С водою. Рівноважний цій температурі парціальний тиск гідратування диоксиду вуглецю складає 1.3 МПа (фіг.), а загальний тиск біогазу, який забезпечує вищенаведений парціальний тиск CO<sub>2</sub> при його вмісті в біогазі – 40 %, вираховують за формулою:

$$P_{\text{загальний біогазу}} = p_{\text{парціальний диоксиду вуглецю}} * 100 / \% \text{ CO}_2$$

В цій формулі парціальний тиск гідратування диоксиду вуглецю, згідно графіку, становить 1.3 МПа, а вміст в біогазі – 40 %). Загальний тиск біогазу становить 3.25 МПа. В результаті контакту з водою, фракція диоксиду вуглецю утворює тверду фазу - газовий гідрат диоксиду вуглецю, який має формулу – CO<sub>2</sub> 6.1 H<sub>2</sub>O. Таким чином, біогаз розділяється на два продукти - твердий газовий гідрат диоксиду вуглецю та газоподібну метанову фракцію. Газовий гідрат диоксиду вуглецю, кристалічні решітки котрого включають в свій склад також в деякій кількості гази - H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, як осад, виводять з апарату, а метанову фракцію, тобто газову фракцію збагачену метаном, що виходить з апарату, направляють споживачеві.

Виведений з апарату газогідрат розкладають шляхом зниження тиску газу над гідратом (дреслювання). Фракцію диоксиду вуглецю, яка виділяється при розкладенні (руйнуванні) газогідрату, використовують для сайклінг-процесу або випускають в атмосферу. Воду, яка вивільнилась з розкладеного газогідрату після додаткового охолодження повертають в цикл.

Приклад 3 (на запропонований спосіб).

Так, як у прикладі 2, тільки температура дорівнює +2 °С. Рівноважний цій температурі парціальний тиск гідратування диоксиду вуглецю складає 1.4 МПа (фіг.), а загальний тиск біогазу, який забезпечує вищенаведений парціальний тиск CO<sub>2</sub> при його вмісті в біогазі – 40 %, вираховують за формулою:

$$P_{\text{загальний біогазу}} = p_{\text{парціальний диоксиду вуглецю}} * 100 / \% \text{ CO}_2$$

В цій формулі парціальний тиск диоксиду вуглецю, згідно графіку, становить 1.4 МПа, а вміст в біогазі – 40 %). Загальний тиск біогазу становить 3.5 МПа.

Поділ біогазу на дві фракції відбувається.

Приклад 4 (на запропонований спосіб).

Так, як у прикладі 2, тільки температура дорівнює +3 °С. Рівноважний цій температурі парціальний тиск гідратування диоксиду вуглецю скла-

дає 1.6 МПа (фіг.), а загальний тиск біогазу, який забезпечує вищенаведений парціальний тиск CO<sub>2</sub> при його вмісті в біогазі – 40 %, вираховують за формулою:

$$P_{\text{загальний біогазу}} = p_{\text{парціальний диоксиду вуглецю}} * 100 / \% \text{ CO}_2$$

В цій формулі парціальний тиск диоксиду вуглецю, згідно графіку, становить 1.6 МПа, а вміст в біогазі – 40 %). Загальний тиск біогазу становить 4 МПа.

Поділ біогазу на дві фракції відбувається.

Приклад 5 (на запропонований спосіб).

Так, як у прикладі 2, тільки температура дорівнює +4 °С. Рівноважний цій температурі парціальний тиск гідратування диоксиду вуглецю складає 1.9 МПа (фіг.), а загальний тиск біогазу, який забезпечує вищенаведений парціальний тиск CO<sub>2</sub> при його вмісті в біогазі – 40 %, вираховують за формулою:

$$P_{\text{загальний біогазу}} = p_{\text{парціальний диоксиду вуглецю}} * 100 / \% \text{ CO}_2$$

В цій формулі парціальний тиск диоксиду вуглецю, згідно графіку, становить 1.9 МПа, а вміст в біогазі – 40 %). Загальний тиск біогазу становить 4.75 МПа. Поділ біогазу на дві фракції відбувається.

Приклад 6 (на запропонований спосіб).

Так, як у прикладі 2, тільки температура дорівнює +5 °С. Рівноважний цій температурі парціальний тиск гідратування диоксиду вуглецю складає 2.2 МПа (фіг.), а загальний тиск біогазу, який забезпечує вищенаведений парціальний тиск CO<sub>2</sub> при його вмісті в біогазі – 40 %, вираховують за формулою:

$$P_{\text{загальний біогазу}} = p_{\text{парціальний диоксиду вуглецю}} * 100 / \% \text{ CO}_2$$

В цій формулі парціальний тиск диоксиду вуглецю, згідно графіку, становить 2.2 МПа, а вміст в біогазі – 40 %). Загальний тиск біогазу становить 5.5 МПа.

Поділ біогазу на дві фракції відбувається.

Приклад 7 (на запропонований спосіб).

Так, як у прикладі 2, тільки температура дорівнює +6 °С. Рівноважний цій температурі парціальний тиск гідратування диоксиду вуглецю складає 2.5 МПа (фіг.), а загальний тиск біогазу, який забезпечує вищенаведений парціальний тиск CO<sub>2</sub> при його вмісті в біогазі – 40 %, вираховують за формулою:

$$P_{\text{загальний біогазу}} = p_{\text{парціальний диоксиду вуглецю}} * 100 / \% \text{ CO}_2$$

В цій формулі парціальний тиск диоксиду вуглецю, згідно графіку, становить 2.5 МПа, а вміст в біогазі – 40 %). Загальний тиск біогазу становить 6.2 МПа.

Поділ біогазу на дві фракції відбувається.

Приклад 8 (на запропонований спосіб).

Так, як у прикладі 2, тільки температура дорівнює +7 °С. Рівноважний цій температурі парціальний тиск гідратування диоксиду вуглецю складає 2.8 МПа (фіг.), а загальний тиск біогазу, який забезпечує вищенаведений парціальний тиск CO<sub>2</sub> при його вмісті в біогазі – 40 %, вираховують за формулою:

$P_{\text{загальний біогазу}} = p_{\text{парціальний диоксиду вуглецю}} * 100 / \% \text{CO}_2$

В цій формулі парціальний тиск диоксиду вуглецю, згідно графіку, становить 2.8 МПа, а вміст в біогазі – 40 %). Загальний тиск біогазу становить 7.0 МПа.

Поділ біогазу на дві фракції відбувається.

Приклад 9 (на запропонований спосіб).

Так, як у прикладі 2, тільки температура дорівнює +8 °С. Рівноважний цій температурі парціальний тиск гідратуутворення диоксиду вуглецю складає 3.2 МПа (фіг.), а загальний тиск біогазу, який забезпечує вищенаведений парціальний тиск CO<sub>2</sub> при його вмісті в біогазі – 40 %, вираховують за формулою:

$P_{\text{загальний біогазу}} = p_{\text{парціальний диоксиду вуглецю}} * 100 / \% \text{CO}_2$

В цій формулі парціальний тиск диоксиду вуглецю, згідно графіку, становить 3.2 МПа, а вміст в біогазі – 40 %). Загальний тиск біогазу становить 8.0 МПа.

Поділ біогазу на дві фракції відбувається.

Приклад 10 (на запропонований спосіб).

Так, як у прикладі 2, тільки температура дорівнює +9 °С. Рівноважний цій температурі парціальний тиск гідратуутворення диоксиду вуглецю складає 3.66 МПа (фіг.), а загальний тиск біогазу, який забезпечує вищенаведений парціальний тиск CO<sub>2</sub>

при його вмісті в біогазі – 40 %, вираховують за формулою:

$P_{\text{загальний біогазу}} = p_{\text{парціальний диоксиду вуглецю}} * 100 / \% \text{CO}_2$

В цій формулі парціальний тиск диоксиду вуглецю, згідно графіку, становить 3.66 МПа, а вміст в біогазі – 40 %). Загальний тиск біогазу становить 9.15 МПа.

Поділ біогазу на дві фракції відбувається.

Приклад 11 (на запропонований спосіб).

Так, як у прикладі 2, тільки температура дорівнює +10 °С. Рівноважний цій температурі парціальний тиск гідратуутворення диоксиду вуглецю складає 3.75 МПа (фіг.), а загальний тиск біогазу, який забезпечує вищенаведений парціальний тиск CO<sub>2</sub> при його вмісті в біогазі – 40 %, вираховують за формулою:

$P_{\text{загальний біогазу}} = p_{\text{парціальний диоксиду вуглецю}} * 100 / \% \text{CO}_2$

В цій формулі парціальний тиск диоксиду вуглецю, згідно графіку, становить 3.75 МПа, а вміст в біогазі – 40 %). Загальний тиск біогазу становить 9.38 МПа.

Поділ біогазу на дві фракції відбувається.

В таблиці наведені технологічні показники процесів поділу біогазу за двома технологіями: згідно прототипу та запропонованому способу.

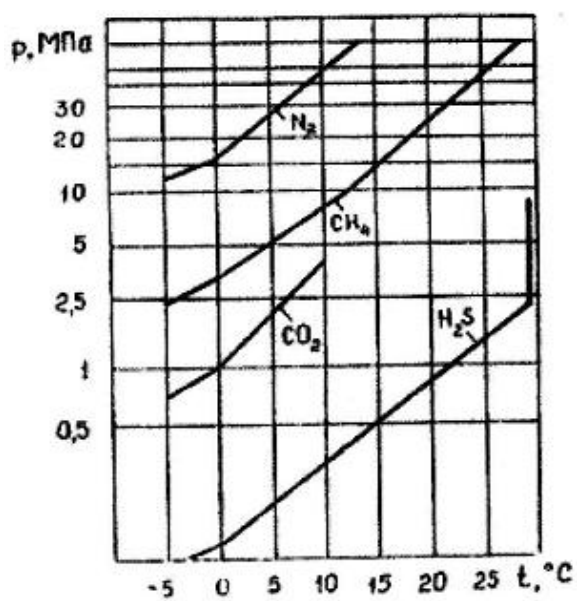
Таблиця

Порівняння технологічних показників процесів поділу біогазу

Найменування показника	Значення										
	прототип	пропозиція, приклади									
	приклад 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Температура гідратуутворення, °С	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Тиск гідратуутворення, МПа	9.1	3.2	3.5	4.0	4.8	5.5	6.2	7.0	8.0	9.2	9.4
Кількість технологічних операцій для одержання метанової фракції	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Кількість технологічних операцій для розкладення газогідрату	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Як видно із вищенаведеної таблиці, запропонований спосіб має переваги над прототипом, тому що дає можливість скоротити низку технологічних операцій при умові підтримання якості товарного продукту, що значно спрощує одержання товарної метанової фракції. Запропонований енергозберігаючий спосіб має переваги перед прототипом, бо він більш простий для впрова-

дження в виробництво, потребує менше метало затрат на технологічне обладнання (за рахунок меншого тиску в апараті, а звідси і меншої товщини стінки апарату), а також в ньому відсутні додаткові витрати електроенергії на стиснення біогазу, бо процес розділення відбувається при значно нижчому тиску. Таким чином, зменшується вартість одержуваної товарної метанової фракції.



Фіг.