

BADANIA SORPCJI SIARKOWODORU ZAWARTEGO W BIOGAZIE NA UAKTYWNIONEJ RUDZIE DARNIOWEJ

Hanna CYBULSKA, Kazimierz GAJ, Franciszek KNOP, Mieczysław STEININGER
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail: kazimierz.gaj@pwr.wroc.pl

STRESZCZENIE

Przedstawiono wyniki badań skuteczności usuwania siarkowodoru z biogazu za pomocą masy odsiarczającej, utworzonej na bazie rudy darniowej. Pomiary wykonywano cokwartalnie, przez pięć lat, na jednej z krajowych oczyszczalni ścieków miejskich. Wyniki pomiarów opracowano w postaci zależności spadku skuteczności usuwania H_2S od czasu, a uzyskane czasy „przebiecia” złożyła porównano z wynikami obliczeń teoretycznych. Określono chłonność, jednostkowe zużycie oraz oszacowano względne koszty sorbentu, pozwalające na uogólnienie wyników badań i ich wykorzystanie na podobnych obiektach.

1. Wstęp

Rozwój odnawialnych źródeł energii, do których zalicza się biogaz, jest jednym z priorytetów polityki państwa. Wynika to z podjętych zobowiązań w ramach UE, jak również ze względów ekologicznych, ekonomicznych i politycznych. Jednym z coraz powszechniej rozwijanych źródeł biogazu w Polsce jest proces fermentacji osadów ściekowych.

Od 2002 roku w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej prowadzone są cokwartalne pomiary parametrów fizyko-chemicznych biogazu na jednej z krajowych, mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków miejskich, o wydajności 80000 m³/d. Powstały w wyniku beztlenowej fermentacji osadów biogaz, po uzdatnieniu, spalany jest w agregatach kogeneracyjnych i kotłowni. Uzyskana energia i ciepło zużywane są na potrzeby własne oczyszczalni (oszczędności z tego tytułu i ze sprzedaży tzw. Świadectw Pochodzenia przynoszą oczyszczalni kwotę prawie 2 mln zł rocznie).

W próbkach biogazu, pobieranych w ośmiu punktach instalacji jego przesyłu i uzdatniania, kontrolowano następujące wskaźniki i parametry:

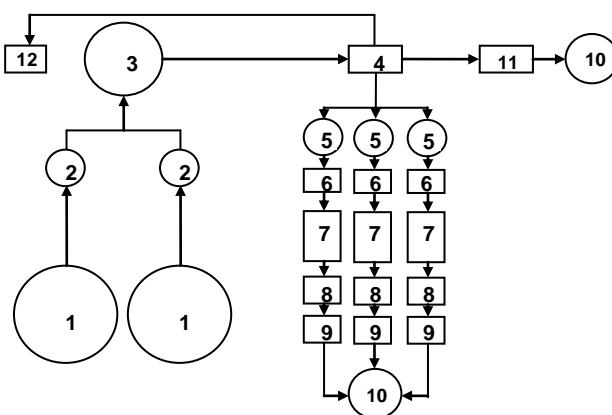
- podstawowy skład chemiczny, w tym zawartość: CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2 i H_2 ;
- parametry energetyczne, tj. ciepło spalania, wartość opałową i liczbę Wobbego;
- gęstość, wilgotność, ciśnienie i temperaturę;
- stężenia H_2S , NH_3 , związków siarki, chloru, fluoru, krzemu, olejów i pyłu ogółem.

W technice odsiarczania biogazów stosuje się różnorodne metody, co odzwierciedla stosunkowo bogata literatura. Ich cechą wspólną jest warunek nienaruszania podstawowego składnika biogazu, czyli metanu. Usuwanie H_2S z biogazu może przebiegać w procesach absorpcji fizycznej [1, 2], absorpcji z reakcją chemiczną i/lub katalizowaną [1, 3], adsorpcji [4-6], adsorpcji z reakcją chemiczną i/lub katalizowaną [7-9], reakcji mikrobiologicznych [10, 11]. Najbardziej powszechną jest metoda absorpcji z reakcją chemiczną przy użyciu związków żelaza (Fe^{+3}), których tanim źródłem jest łatwo dostępna w Polsce ruda darniowa. Warunkiem przebiegu procesu jest występowanie żelaza w postaci hydratu $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ lub wodorotlenku $Fe(OH)_3$. Odmiany hydratów α - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ i γ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ łatwo wchodzi w reakcję z siarkowodorem, a utworzony siarczek żelazowy można utlenić otrzymując powtórnie aktywną postać tlenku żelaza (III).

2. Charakterystyka badanej instalacji

Osady ściekowe poddawane są fermentacji w dwóch komorach WKF (1) o pojemności 6500 m³ każda. Powstały w każdej z nich biogaz, w ilości 200-250 m³/h, oczyszczany jest w odsiarczalniku (2), wypełnionym czterema warstwami złoża badanej masy odsiarczającej, o wysokości 0,225 m każda (co odpowiada objętości złoża $V = 3,4 \text{ m}^3$).

Odsiarczony biogaz magazynowany jest w zbiorniku (3), skąd – poprzez węzeł pomiarowo-rozdzielczy (4) – kierowany jest do kotłowni (11) i generatorów (7). W sytuacjach awaryjnych jego nadmiar spalany jest w pochodni (12). Biogaz zasilający silniki generatorów dodatkowo oczyszczany jest w adsorberze (5) wypełnionym węglem aktywnym i na filtrze włókninowym (6). Schłodzone w wymienniku ciepła (8) spaliny, przez konwerter katalityczny (9), wprowadzane są do kominów (10).



Rys. 1. Schemat ideowy instalacji uzdatniania i utylizacji biogazu

3. Charakterystyka masy odsiarczającej

Badana masa odsiarczająca została sporządzona na bazie rudy darniowej pochodzącej ze złoża w Strzyżowie k. Kalisza, wg receptury opracowanej w Zakładzie Chemii i Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej. Surowa ruda darniowa poddana została modyfikacji poprzez wprowadzenie aktywatorów i dodatków spalniających (tabela 1).

Tabela 1. Uśrednione wyniki badań masy odsiarczającej (lata 2002-2007)

Lp.	Parametr	Jednostka	Wartość
1	pH wyciągu wodnego	-	9,1
2	Wilgotność (w_m)	%	49,9
3	Zawartość modyfikatora spalniającego	% s.m.	9,1
4	Zawartość modyfikatora alkalicznego	% s.m.	3,4
5	Zawartość Fe^{+3} (b)	% s.m.	22,1
6	Chłonność siarki (nie mniejsza niż)	%S/kg s.m.	18,8
7	Gęstość pozorną wilgotnej masy odsiarczającej (ρ)	kg/m ³	941

4. Metodyki pomiarowe i analityczne

H₂S pochłaniano w roztworze octanu cynku, po czym oznaczano metodą spektrofotometryczną. Wyniki pomiarów pogrupowano w 8 serii pomiarowych, zaczynających się od daty wymiany masy odsiarczającej (poza seriami nr 1 i 2, dla których brak odnośnych danych). Dla poszczególnych serii, po uśrednieniu wyników dla obu odsiarczalników, sporządzono wykresy zmian skuteczności usuwania H₂S z biogazu w czasie. Na punkty z poszczególnych serii nałożono linie trendu opisujące spadek skuteczności odsiarczania w czasie.

5. Wyniki

W oparciu o analizę linii trendów (rys. 2), wyznaczono średni spadek skuteczności usuwania H₂S wynoszący 0,41%/d. Na tej podstawie określono średni czas wyczerpania złoża: $\tau_w = \frac{100\%}{0,41\%/d} = 244d$. Wyznaczono również czas wyczerpania obliczony teoretycznie

(τ_o), jako stosunek masy przereagowanego H₂S (m_{H_2S} , kg) do strumienia masy pochłoniętego H₂S (\dot{m}_{H_2S} , kg/h):

$$\tau_o = \frac{m_{H_2S}}{\dot{m}_{H_2S}} = \frac{\rho \cdot V \cdot \frac{w_m}{100} \cdot \frac{b}{100} \cdot M_{H_2S}}{8 \cdot M_{Fe} \cdot L \cdot S_{wl} \cdot \frac{\eta_{sr}}{100} \cdot 10^{-6}} = 472 d \quad (4)$$

gdzie: L – średni strumień biogazu ($L=221 m_n^3/h$), S_{wl} – średnie stężenie na wlocie do odsiarczalników ($S_{wl}=180 mg/m_n^3$); η_{sr} – średnia skuteczność usuwania H₂S ($\eta_{sr}=50\%$); Na podstawie czasu τ_w i ładunku usuwanego H₂S określono chłonność badanego sorbentu (Q):

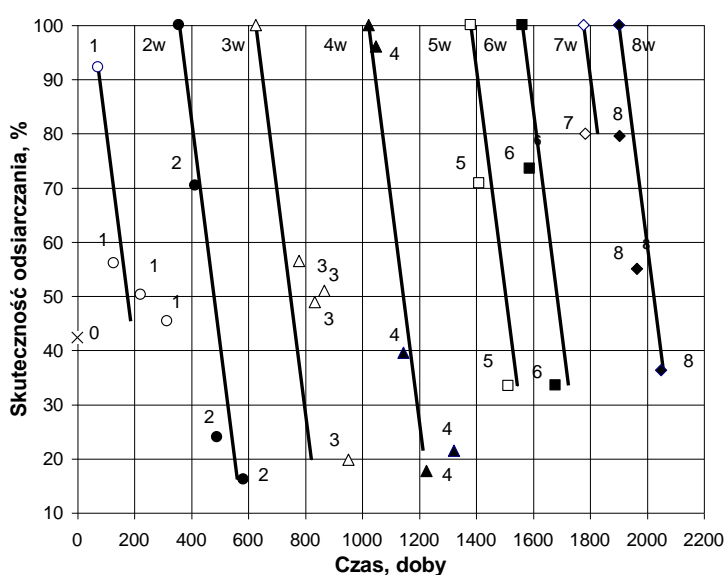
$$Q = \frac{L \cdot S_{wl} \cdot \frac{\eta_{sr}}{100} \cdot \frac{32}{34} \cdot 10^{-6} \cdot 8760}{\frac{365}{\tau_w} \cdot V \cdot \frac{w_m}{100} \cdot \rho} = 0,068 kgS/kgsm \quad (5)$$

Zakładając minimalną skuteczność odsiarczania na poziomie 25% określono maksymalny czas pracy złoża: $\tau_p = \frac{100\% - 25\%}{0,41\%/d} = 183 d$ oraz wskaźnik zużycia masy odsiarczającej:

$W_{ods} = \frac{V_{ods} \cdot 1000}{8760 \cdot 2 \cdot L} = 0,0035 m^3 / 1000 m_n^3$, gdzie V_{ods} jest rocznym zapotrzebowaniem na masę

odsiarczającą ($V_{ods} = 2 \cdot \frac{365}{\tau_p} \cdot V = 13,6 m^3$). Jednostkowe koszty eksploatacyjne związane z

zakupem masy wynoszą więc: $K = 0,0035 m^3 / 1000 m_n^3 \cdot 2500 zł / m^3 = 8,8 zł / 1000 m_n^3$.



Rys. 2. Zmienność skuteczności usuwania H₂S w odsiarczalnikach (w-wymiana złoża, 1- nr serii pom.)

6. Wnioski

Prowadzone w warunkach wybranej oczyszczalni ścieków wieloletnie badania sorpcji H₂S z biogazu pozwoliły na określenie linii trendu, opisującej spadek skuteczności jego usuwania przez badaną masę odsiarczającą w funkcji czasu. Uzyskana zależność umożliwiła prognozowanie czasu wymian badanego sorbentu.

Chłonność badanego sorbentu, utworzonego na bazie rudy darniowej i aktywatorów alkalicznych, określona dla przeciętnych, całorocznych warunków pracy oczyszczalni, stanowi 36% chłonności ustalonej w warunkach laboratoryjnych. Wynikać to może z trudności zachowania optymalnych parametrów pracy odsiarczalników w warunkach rzeczywistych, takich jak: pH, temperatura i wilgotność.

Określony w warunkach rzeczywistych czas wyczerpania złoża stanowi 52% czasu wynikającego ze stechiometrii reakcji chemicznej (bez uwzględniania udziału aktywatorów).

Uzyskany doświadczalnie wskaźnik zużycia masy odsiarczającej wynosi 0,0035m³/1000m³ biogazu (tj. około 3,3 kg/1000m³), a jednostkowe koszty jej zakupu około 9 zł/1000m³.

Oczyszczanie biogazu przy wykorzystaniu badanej masy odsiarczającej pozwala na obniżenie stężenia H₂S poniżej wymaganej ze względów technicznych wartości 200 mg/m³. Wyniki potwierdziły, że w warunkach badanej oczyszczalni wystarczająca jest wymiana złoża co pół roku.

Literatura

1. Molenda J.: Nowe rozwiązania technologiczne w schematach odsiarczania gazów ziemnych. GWiTS, 2000, 6, 211-219.
2. Czemplik M.: Odsiarczanie biogazu – dylematy projektanta. Ekotechnika, 1997, 3, 24-25.
3. Ermich S., Pruszyńska E.: Biosulfex – nowa metoda odsiarczania biogazu, GWiTS, 2000, 1, 3-5.
4. Bagreev A., Adib F., Bandosz T.J.: pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H₂S removal from moist air streams. Carbon, 2001, 39, 1897-1905.
5. Bagreev A., Menendez A., Dukano I., Tarasenko Y., Bandosz T.J.: Bituminous coal based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of H₂S. Carbon, 2004, 42, 469-476.
6. Crespo D., Qi G., Wang Y., Yang F. H., Yang R. T.: Superior sorbent for natural gas desulphurization. Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47, 1238-1244.
7. Xiao Y., Wang S., Wu D., Youan Q.: Catalytic oxidation of hydrogen sulfide unmodified and impregnated activated carbon. Sep. Purif. Technol., 2008, 59, 326-332.
8. Yan R., Liang D.T., Tsen L., Tay J.H., Kinetics and mechanisms of H₂S adsorption by alkaline activated carbon. Environ. Sci. Technol., 2002, 36, 4460-4466.
9. Meeyoo V., Trimm D.L.: Adsorption-reaction process for removal of hydrogen sulfide from gas streams. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1997, 68, 411-416.
10. Duan H., Yan R., Koe L.C.C., Wang X.: Combined effect of adsorption and biodegradation of biological activated carbon on H₂S biotrickling filtration. Chemosphere, 2007, 66, 1684-1691.
11. Jensen A.B., Webb C.: Treatment of hydrogen sulfide-containing gases: A review of microbiological alternatives. Enzyme Microb. Technol., 1995, 17, 2-10.