

Sieros vandenilio šalinimas iš biodujų naudojant absorbentus

V. Makarevičienė, E. Sendžikienė, R. Čiutelytė, A. Blažonis

Lietuvos žemės ūkio universitetas,
Studentų g. 11, LT-53361 Akademija, Kauno r.
El. paštas Ruta.Dainiene@lzuu.lt

Gauta 2010 m. gegužės 4 d.; priimta spaudai 2010 m. birželio 7 d.

Tirtos sieros vandenilio (H_2S) absorbcijos galimybės, naudojant cheminių ir gamtinių absorbentų tirpalus. Bandymai atlikti naudojant 1, 2, 5, 10 ir 15 % koncentracijos monoetanolamino (MEA) ir 1–2 % koncentracijos dolomito ir opokos vandeninius tirpalus, taip pat distiliuotą vandenį. Absorbcija MEA tirpalais vykdyta 20, 30, 40 °C, o opokos ir dolomito tirpalais – 20 °C temperatūroje.

Nustatyta, kad temperatūros kėlimas daugiau kaip 20 °C nelemia geresnės sieros vandenilio sorbcijos, todėl kelti sorbcijos temperatūrą netikslinga. Įvertinus skirtingų koncentracijų MEA tirpalų efektyvumą trukmės ir koncentracijos atžvilgiu, nustatyta, kad geriausia naudoti 5 % MEA tirpalą. Opokos 1–2 % tirpalai ir vanduo sieros vandenilį sorbavo prasčiausiai. Geriausiomis sorbcinėmis savybėmis esant 20 °C temperatūrai pasižymėjo dolomito tirpalai. Net 1 % koncentracijos gamtinio absorbento – dolomito tirpalas esant 20 °C temperatūrai sorbuoja visą H_2S , esantį tiriamose dujose, todėl naudoti cheminius absorbentus (MEA) ar didesnės koncentracijos dolomito tirpalus netikslinga.

Įvadas

Biodujų naudojimas šilumos ir elektros energijai gauti bei automobilių degalams gaminti turi įvairiapusę naudą, ypač aplinkosaugos požiūriu. Biodujas naudojant kaip biokurą transportui arba tiesiogiai tiekiant į gamtinių dujų vamzdynus, į atmosferą gali mažiau patekti šiltnamio efektą sukeliančių dujų [1, 2]. Biodujoms gaminti naudojamos lengvai suyrančios žaliavos (biomase) ir atliekos (gyvulių mėšlas, skerdyklų, pieno, alaus, spirito gamybos atliekos) [3], todėl atsiranda galimybė senkančias iškastinio kuro atsargas pakeisti atsinaujinančiais išteklių. Gamybos, žemės ūkio, komunalines ir kitas organines atliekas perdirbant į biodujas, išvengiama papildomų atliekų utilizavimo kaštų jas transportuojant ar kaupiant sąvartynuose. Dėl visų minėtų priežasčių biodujų panaudojimas yra perspektyvus žingsnis siekiant įvairiapusės ekonominės ir aplinkosauginės naudos.

Biodujos yra švarus kuras. Pagamintose biodujose yra apytiksliai 50–75 % metano (CH_4), 25–45 % anglies dioksido (CO_2), 0–10 % azoto (N_2), 1–2 % vandenilio (H_2), 0–2 % deguonies (O_2), 0–3 % sieros vandenilio (H_2S) ir vandens garų pėdsakai [4, 5].

Biodujų sudėtyje esantis sieros vandenilis yra vienas žalingiausių teršalų, o jo koncentracijos keičiasi dėl gamybai naudojamų organinių atliekų rūšies. Vandenilio sulfido koncentracija biodujose priklauso nuo žaliavų kilmės, gali kisti nuo 0,1 iki 2 % iš pramonės atliekų [6] ir daugiau negu 3 % iš mėšlo ar baltymų turinčių organinių atliekų [7]. Sieros vandenilio, arba kitaip – vandenilio sulfido, koncentraciją biodujose įprasta išreikšti ppm (ml/m^3) [8].

Sieros vandenilio dujos yra nuodingos ir yra ekologiškai pavojingos, nes degimo procese sieros vandenilis virsta sieros dioksidu, kuris turi įtakos rūgščių kritulių susidarymui. H_2S pasižymi korozinėmis savybėmis, todėl norint biodujas panaudoti biodegalų gamybai ar siekiant

išvengti korozijos kompresoriuose, dujų laikymo ir transportavimo bakuose bei varikliuose, H_2S turi būti pašalinamas, kad nedarytų žalos aplinkai ir įrangai [9, 10].

H_2S pašalinti iš biodujų dažniausiai naudojami sausos oksidacijos procesas ir skystos fazės oksidacijos procesas [11]. Pramonėje naudojami cheminiai absorbentai yra monoetanolaminas (MEA), dietanolaminas (DEA), N-metildietanolaminas (MDEA). Iš minėtų absorbentų dažniausiai naudojamas vandeninis MEA ($HOCH_2CH_2NH_2$) tirpalas, kuris palyginus pigus ir lengvai regeneruojamas [12]. Tačiau cheminių medžiagų naudojimas aplinkosaugos požiūriu nėra perspektyvus, todėl svarbu rasti gamtinių absorbentų. Tokiais galėtų būti dolomito, kalkakmenių ir kt. medžiagų tirpalai [13].

Dolomitas, kuris reaguodamas su H_2S sudaro kalcio sulfidą, tinkamas sieros vandenilio absorbcijai dėl savo šarminių ypatybių ir žemos kainos [14].

Darbo tikslas – ištirti biodujų valymo nuo sieros vandenilio galimybes.

Tyrimų metodika

H_2S absorbcijos tyrimai atlikti stendinėje aparatūroje (1 pav.), esant skirtingoms eksperimento temperatūroms – 20, 30 ir 40 °C, nuolatinei 3000 ppm H_2S koncentracijai, naudojant 5 ml absorbento, juo valant 300 cm^3 dujų.

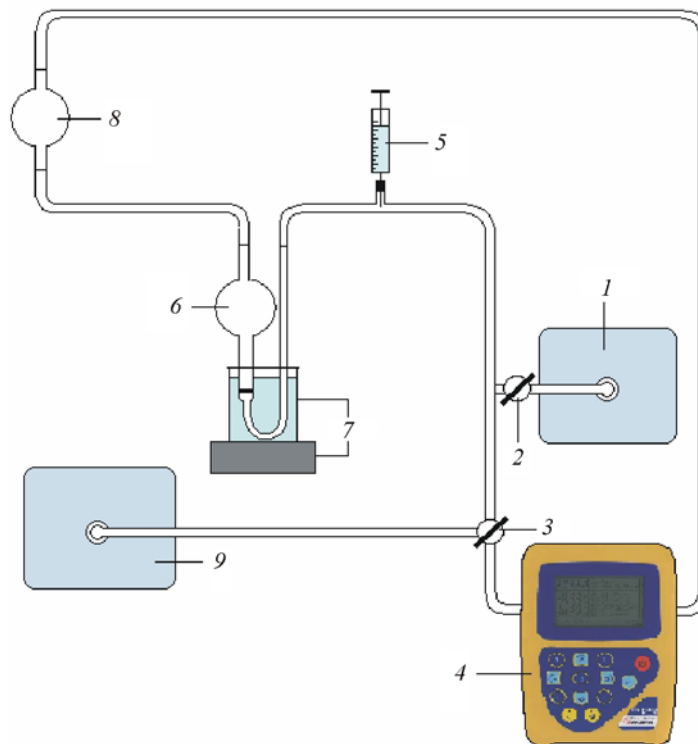
Biodujoms valyti nuo sieros vandenilio parinkti dviejų gamtinių medžiagų – dolomito ir opokos tirpalai. Dolomitas yra nuosėdinės kilmės karbonatų klasės mineralas ir karbonatų grupės uoliena, susidedanti iš 28 % kalcio karbonato ($CaCO_3$), 19 % magnio karbonato ($MgCO_3$), 6 % silicio oksido (SiO_2) ir kitų priemaišų [15]. Opoka sudaryta iš 31 % $CaCO_3$, 34 % SiO_2 ir 3 % Al_2O_3 (aliuminio oksidas) ir kitų oksidų [16]. Mineralai, iš kurių gaminami absorbentiniai tirpalai, susmulkinti ir mufelinėje krosnyje kaitinti 6 h esant 900 °C temperatūrai.

Kaitinant karbonatai skyla į oksidus, kurie tirpsta vandenyje ir sudaro hidroksidus, todėl gaunami šarminiai tirpalai. Iš iškaitintų mineralų buvo ruošiami vandeniniai 1 ir 2 % dolomito ir opokos tirpalai.

Ruošiant tirpalus, mineralai su distiliuotu vandeniu maišyti 30 min, filtruoti per popierinį filtrą (dolomito ir opokos tirpalų koncentraciją atspindi paimtas iškaitinto tirpinio kiekis: 1 % tirpalui paruošti naudota 100 g distiliuoto vandens ir 1 g tirpinio, 2 % tirpalui paruošti –

100 g distiliuoto vandens ir 2 g tirpinio ir t. t.). Šie tirpalai buvo naudoti biodujoms valyti. Be gamtinių sorbentų, naudotas ir cheminis sorbentas – MEA, iš kurio pagaminti 1, 2, 5, 10 ir 15 % vandeniniai tirpalai.

pH-metru (Mettler Toledo, Seven Easy) matuotas gautų tirpalų šarmingumas, o titrimetiniu metodu (titruojant EDTA tirpalu) nustatyta Ca ir Mg jonų koncentracija tirpaluose.



1 pav. H₂S absorbcijos tyrimo standinė aparatūra: 1 – rezervuaras su H₂S; 2, 3 – čiaupai; 4 – dujų analizatorius; 5 – švirkštas su absorbentu; 6 – absorberis su stiklo filtru; 7 – termostatas; 8 – pusrūgščių gaudyklė; 9 – dujų rezervuaras su išvalytomis dujomis

SISTEMOS UŽPILDYMAS H₂S DUJOMIS. Atsukus čiaupą (2), H₂S dujos iš rezervuaro (1) dujų analizatoriumi (4) pumpuojamos į sistemą absorberio (6) kryptimi. Pusrūgščių gaudyklė (8) apsaugo sistemą nuo galimo vandens patekimo iš absorberio bandymo metu. Čiaupas (3) atsukamas taip, kad dujos iš rezervuaro su H₂S (1) per sistemą ištekėtų į rezervuarą (9). Dujos iš rezervuaro (1) traukiamos tol, kol nusistovi H₂S dujų koncentracija, artima 3 000 ppm (rodmenys matyti dujų analizatoriaus GA2000 Plus monitoriuje).

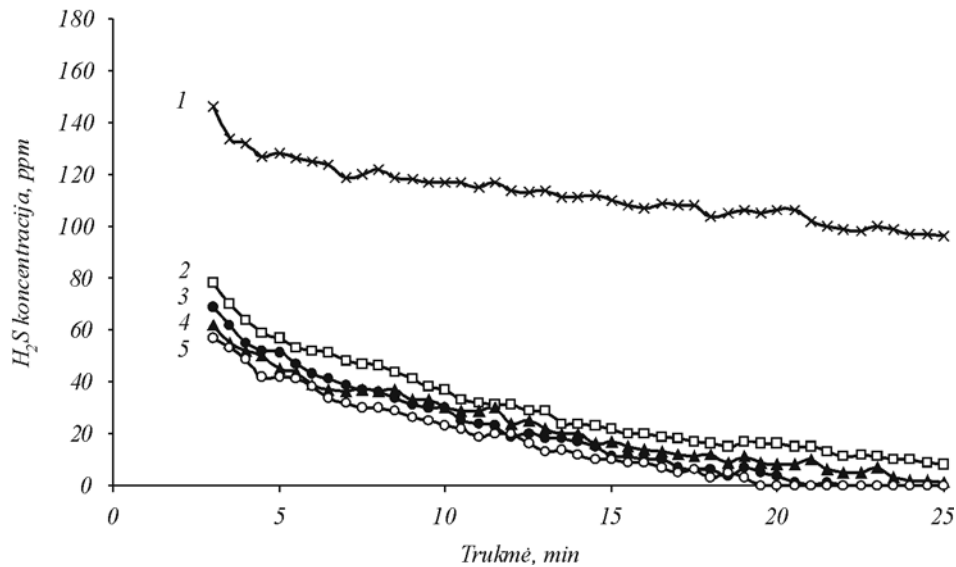
Nusistovėjus sistemoje esančių dujų koncentracijai, užsukami čiaupai (2 ir 3), jungiantys abiejuose rezervuaruose esančias dujas. Dujos toliau cirkuliuoja sistemoje, kol vėl nusistovi pastovi jų koncentracija, artima esančiai rezervuare (1) (< 2 500 ppm).

H₂S VALYMAS. Tuščias švirkštas pakeičiamas švirkštu (5), pripildytu 5 ml reikiamo absorbento tirpalu. Absorbentu pripildytas švirkštas iki bandymo šildomas termostate (7) kartu su absorberiu tyrimui reikalingoje temperatūroje. Termostatu palaikoma reikiama bandymui temperatūra (20, 30, 40 ar 50 °C).

Paruošus sistemą bandymui, fiksuojama pradinė, sistemoje esanti H₂S koncentracija. Sušvirkštus absorbento tirpalo į absorberį, H₂S koncentracija fiksuojama kas pusę minutės. Trukmė stebima sekundometru, o sieros vandenilio koncentracija dujose – analizatoriaus monitoriuje. Bandymas vykdomas tol, kol sorbuojamas visas H₂S kiekis, arba ne mažiau kaip 25 min.

Rezultatai ir jų aptarimas

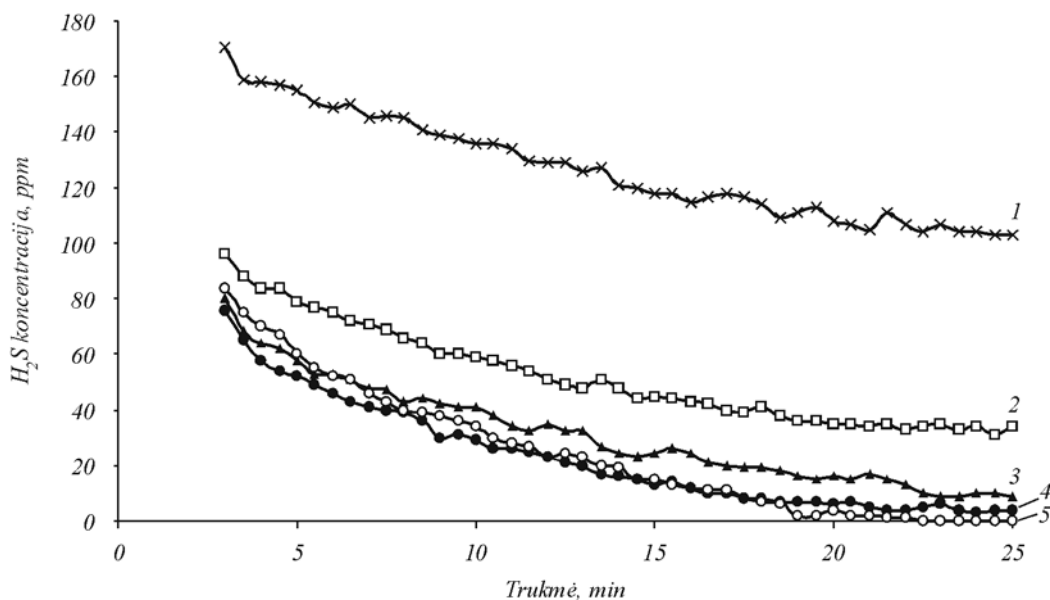
Siekiant įvertinti ir palyginti gamtinių bei cheminių absorbentų efektyvumą šalinant sieros vandenilį pradiniai tyrimai atlikti absorbcijai naudojant skirtingų koncentracijų (1, 2, 5, 10 ir 15 %) vandeninius MEA tirpalus, esant skirtingoms temperatūroms – 20, 30 ir 40 °C. 2 paveiksle parodytas H₂S absorbcijos priklausomumas nuo trukmės, esant 20 °C temperatūrai. Tyrimo rezultatai (taip pat 2–4 pav.) pateikti pradedant trečiąja tyrimų minute, siekiant informatyvesnio grafinio pavaizdavimo, nes per pirmas tris minutes H₂S koncentracija smarkiai mažėja, o likusį laiką ji kinta nežymiai.



2 pav. H₂S absorbcijos MEA tirpalais (1 – 1 %, 2 – 2 %, 3 – 5 %, 4 – 10 %, 5 – 15 %) priklausomumas nuo trukmės, esant 20 °C temperatūrai

2 paveiksle matyti, kad 1 % MEA tirpalas 20 °C temperatūroje per numatytą laiką H₂S išvalo prasčiausiai, sieros vandenilio koncentracija dujose sumažėja tik iki 98 ppm. Didžiausios tirtos koncentracijos – 15 % MEA tirpalas nustatytomis sąlygomis visiškai pašalina H₂S iš dujų. Panašūs rezultatai gauti ir naudojant 5 % bei 10 % MEA vandeninius tirpalus.

Atlikus bandymus 20 °C temperatūroje, valymo efektyvumą bandyta didinti keliant proceso temperatūrą 10 °C, t. y. iki 30 °C. H₂S absorbcijos priklausomumo nuo trukmės, naudojant skirtingų koncentracijų MEA tirpalus esant 30 °C temperatūrai, rezultatai parodyti 3 paveiksle.

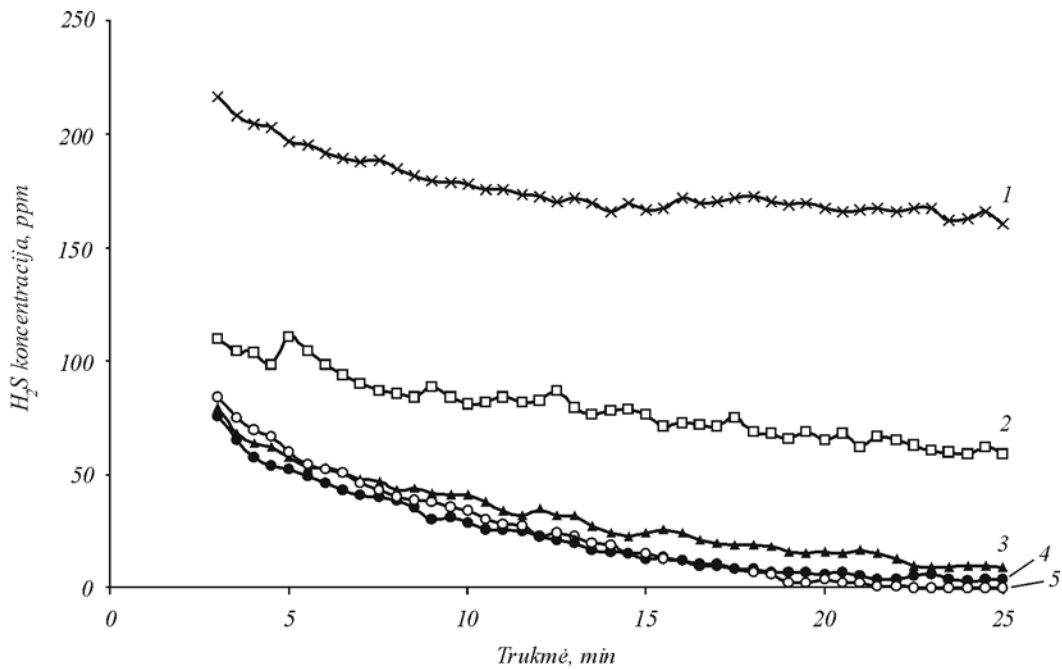


3 pav. H₂S absorbcijos MEA tirpalais (1 – 1 %, 2 – 2 %, 3 – 5 %, 4 – 10 %, 5 – 15 %) priklausomumas nuo trukmės, esant 30 °C temperatūrai

Nesunku pastebėti, kad kaip ir pirmuoju atveju, 1 % MEA tirpalas šiomis sąlygomis biodujas nuo H₂S išvalė prasčiausiai, sieros vandenilio koncentracija dujose sumažėjo tik iki 102 ppm. Geriausi rezultatai gauti naudojant

15 % MEA tirpalą – jis H₂S iš biodujų pašalino visiškai. Nežymiai, bet prasčiau H₂S sorbavo 10 % MEA tirpalas.

Bandymų temperatūrą pakėlus iki 40 °C, gauti panašūs rezultatai kaip ir esant 30 °C temperatūrai (4 pav.).



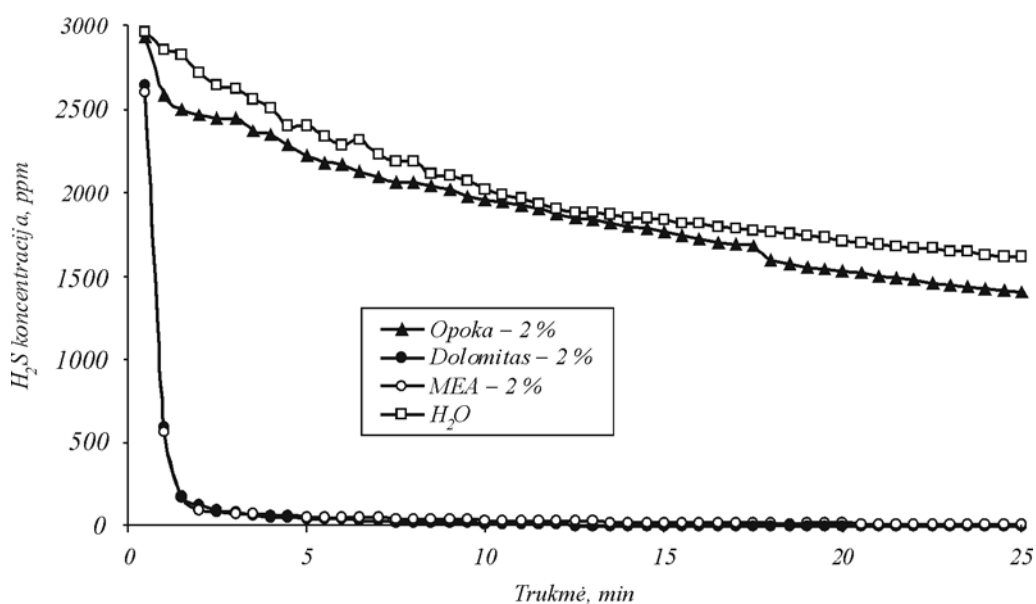
4 pav. H₂S absorbcijos MEA tirpalais (1 – 1 %, 2 – 2 %, 3 – 5 %, 4 – 10 %, 5 – 15 %) priklausomumas nuo trukmės, esant 40 °C temperatūrai

Gauti rezultatai rodo, kad šiuo atveju tik 15 % MEA tirpalas visišškai sorbuoja sieros vandenilį. Apibendrinant sieros vandenilio absorbcijos skirtingose temperatūrose tyrimų rezultatus, galima teigti, kad atsižvelgiant į energetines sąnaudas bei sieros vandenilio sorbavimo galimybes, biudžijas geriausia valyti esant 20 °C temperatūrai ir naudojant 5 % MEA tirpalą. Nors 15 % vandeninis MEA tirpalas visą dujose esantį sieros vandenilį sorbuoja greičiau (0 ppm koncentracija fiksuota per 18 min, o naudojant 5 % MEA tirpalą tik per 25 min), ekonominiu požiūriu tikslingiau naudoti mažesnės koncentracijos (5 %)

MEA tirpalą.

H₂S valyti kaip absorbentai taip pat naudoti vanduo bei vandeniniai opokos ir dolomito tirpalai, gauti tirpinant 1 ir 2 % iškaitintų mineralų ir tirpalus nufiltravus. Jų efektyvumas palygintas su 1 ir 2 % MEA tirpalais.

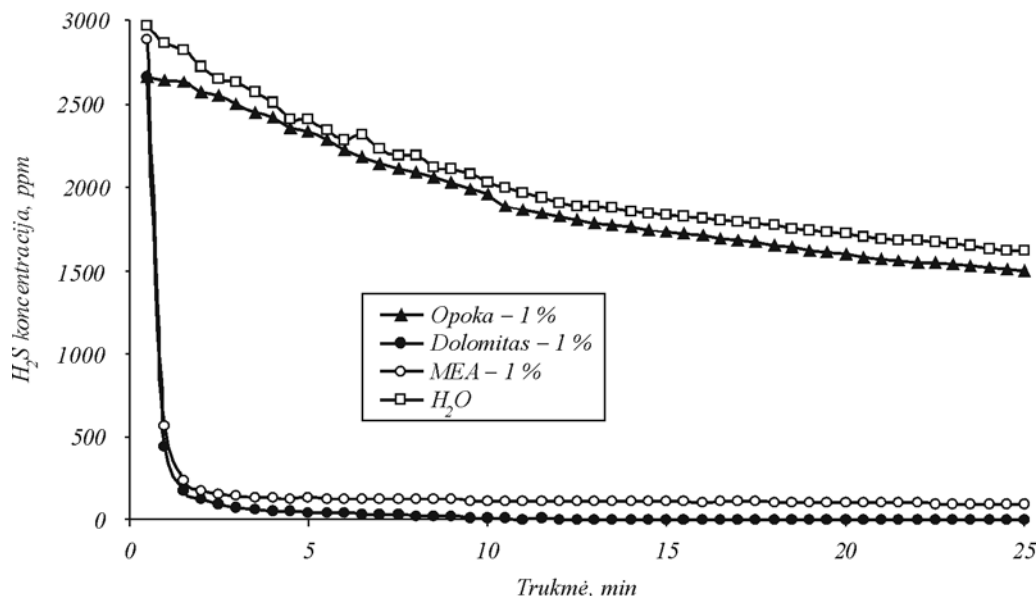
Absorbcijos tyrimų naudojant 2 % tirpalus rezultatai parodė, kad per 10 min H₂S iš dujų visiškai pašalinamas naudojant dolomito tirpalą, o 2 % MEA tirpalas H₂S koncentraciją sumažina ir iki 9 ppm išvalo tik per 25 min (5 pav.).



5 pav. H₂S absorbcijos priklausomumas nuo trukmės, naudojant 2 % skirtingų absorbentų tirpalus ir esant 20 °C temperatūrai

Tolesni tyrimai atlikti sumažinus gamtinių absorbentų koncentraciją iki 1 %. Palyginimui imti duomenys gauti sorbcijai naudojant vandenį ir 1 % MEA tirpalą.

Nustatyta, kad greičiausiai H₂S absorbcija vyksta dujas valant 1 % vandeniniu dolomito tirpalu: per 10 min H₂S koncentracija dujose sumažėja iki 0 ppm (6 pav.).



6 pav. H₂S absorbcijos priklausomumas nuo trukmės, naudojant 1 % skirtingų absorbentų tirpalus ir esant 20 °C temperatūrai

Palyginus gautus rezultatus matyti, kad tarp gamtinių absorbentų efektyvesnis yra dolomitas, kurio pakankama koncentracija vandeniniame tirpale yra 1 %. Opokos tirpalas nepasižymi dideliu sieros vandenilio šalinimo efektyvumu, tačiau 1 % opokos tirpalas tyrimų sąlygomis sorbuoja daugiau sieros vandenilio nei grynas vanduo, kuris per 25 min iš dujų pašalina tik 50 % H₂S, t. y. jo koncentracija sumažėja nuo 3 000 iki 1 538 ppm.

Didesnį dolomito tirpalo efektyvumą, palyginti su opokos tirpalu, galima paaiškinti tuo, kad jame yra didesnė kalcio ir magnio hidroksidų, susidariusių tirpstant CaO, gautam mineralų kaitinimo aukštoje temperatūroje metu, koncentracija. Tai patvirtino tirpalų pH tyrimai bei kiekybinė kalcio ir magnio jonų, esančių tirpale, analizė. 1 ir 2 % dolomito tirpalo pH buvo kur kas didesnis ir siekė atitinkamai 12,5 ir 12,7, tuo tarpu tų pačių koncentracijų opokos tirpalų pH buvo atitinkamai 8,7 ir 9,0. Kalcio ir magnio jonų koncentracija 1 % dolomito tirpale buvo 15,8 mmol/l, o 2 % tirpale – 27,9 mmol/l, tuo tarpu opokos šių koncentracijų tirpaluose kalcio ir magnio jonų koncentracija siekė atitinkamai tik 0,11 ir 0,32 mmol/l.

1 % MEA tirpalas mažiau efektyvus šalinant H₂S iš dujų negu 1 % dolomito tirpalas. Naudojant MEA tirpalą per 25 min sieros vandenilio koncentracija dujose sumažėja tik iki 98 ppm.

Apibendrinant atliktų tyrimų duomenis, galima konstatuoti, kad sieros vandenilio šalinimui iš biodujų galima naudoti natūralų sorbentą – 1 % vandeninį dolomito tirpalą, kurio efektyvumas esant 20 °C temperatūrai prilygsta tos pačios koncentracijos MEA tirpalo efektyvumui.

Tolesniuose tyrimuose numatyta absorbentų tirpalų regeneracija bei mažesnių koncentracijų dolomito tirpalų absorbcija.

Išvados

1. Nors 15 % vandeninis MEA tirpalas dujose esanti sieros vandenilį 20 °C temperatūroje sorbuoja sparčiau, materialiniu požiūriu tikslingiau naudoti mažesnės koncentracijos (5 %) MEA tirpalą: tas pats efektas pasiekiamas tik per ilgesnį laiką.
2. 2 % dolomito ir 2 % MEA vandeniniai tirpalai 20 °C temperatūroje sieros vandenilį absorbuoja panašiai, tačiau efektyvesnis yra dolomito tirpalas, kuris sieros vandenilį iki 0 ppm išvalo per 10 minučių, o 2 % MEA tirpalas – per 20 minučių.
3. Tyrimai su 1 % dolomito ir MEA tirpalais parodė, kad dolomito tirpalo sorbcinis efektyvumas esant 20 °C temperatūrai yra kur kas didesnis nei MEA, naudojant dolomito tirpalą H₂S visiškai pašalinamas iš dujų per 10 minučių.
4. Vandeninis 1 ir 2 % opokos tirpalas, kaip ir vanduo, 20 °C temperatūroje iš dujų pašalina tik apie 50 % sieros vandenilio.
5. Gamtinis dolomitas geriausiai absorbuoja sieros vandenilį net esant 1 % koncentracijos tirpalui ir 20 °C temperatūrai, todėl kitų sorbentų naudojimas netikslingas.

Literatūra

1. KOM(2008) 811 galutinis. Žalioji knyga. Dėl biologinių atliekų tvarkymo Europos Sąjungoje.
2. Börjesson P., Berglund M. Environmental systems analysis of biogas systems. Part I: Fuel-cycle emissions // Biomass Bioenergy. 2006. Vol. 30, Iss. 5. P. 469–485.
3. Čyras G. Inžinerijos pagrindai. I dalis. Vilnius, 2009.

4. **Kapdi S. S., Vijay V. K., Rajesh S. K., Prasad R.** Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context // *Renewable Energy*. 2005. Vol. 30. P. 1195–1202.
5. **Karellas S., Boukis I., Kontopoulos G.** Development of an investment decision tool for biogas production from agricultural waste // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2010. Vol. 14. P. 1273–1282.
6. **Lastella G., Testa C., Cornacchia G., Notornicola M., Voltasio F., Sharma V. K.** Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification // *Energy Convers. Manage.* 2002. Vol. 43. P. 63–75.
7. **Schieder D., Quicker P., Schneider R., Winter H., Prechtland S., Faulstich M.** Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system: experience with technical operation // *Water Sci. Technol.* 2003. Vol. 48(4). P. 209–212.
8. **Cosoli P., Ferrone M., Priol S., Fermeglia M.** Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption: Part I. GCMC molecular simulations // *Chem. Eng. J.* 2008. Vol. 145, Iss. 1. P. 86–92.
9. **Wellinger A., Lindeberg A.** Biogas upgrading and utilization, Task 24: energy from biological conversion of organic wastes. 1999. P. 1–19.
10. **Álvarez-Rodríguez R., Clemente-Jul C.** Oxidation of the sulphurised dolomite produced in the desulphurisation of the gasification gases // *Fuel*. 2009. Vol. 88, Iss. 12. P. 2507–2519.
11. **Galbe M., Zacchi G.** Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production // *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 2007. Vol. 108. P. 41–65.
12. Patentas LT5502B. Pramoninės gamybos atliekos monoetanolamino (MEA) tirpalo biodegradavimo būdai. 2008-05-26.
13. **Yrjas P., Iisa K., Hupa M.** Limestone and dolomite as sulfur absorbents under pressurized gasification conditions // *Fuel*. 1996. Vol. 75, Iss. 1. P. 89–95.
14. **Álvarez-Rodríguez R., Clemente-Jul C.** Hot gas desulphurisation with dolomite sorbent in coal gasification // *Fuel*. 2008. Vol. 87, Iss. 17-18. P. 3513–3521.
15. **Sedmale G., Sperberga I., Sedmalis U., Valancius Z.** Formation of high-temperature crystalline phases in ceramic from illite clay and dolomite // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. P. 3351–3355.
16. **Färm C.** Metal sorption to natural filter substrates for storm water treatment – column studies // *Sci. Total Environ.* 2002. Vol. 298, Iss. 1–3, 21. P. 17–24.

V. Makarevičienė, E. Sendžikienė, R. Čiutelytė, A. Blažonis

REMOVAL OF HYDROGEN SULPHIDE FROM BIOGAS USING AQUEOUS ABSORBENTS

S u m m a r y

The possibilities of trace hydrogen sulphide (H₂S) absorption were investigated using different aqueous absorbents. In this study, 1–15% aqueous solutions of monoethanolamine (MEA) and 1–2% aqueous solutions of dolomite and opoka as well as distilled water were used. Absorption using MEA solutions was carried out at 20, 30, 40 °C with solutions of dolomite and opoka at 20 °C.

Increasing the temperature above 20 °C did not lead to a better H₂S absorption; thus, it is not advisable to raise the temperature of the sorption process. H₂S absorption results using MEA solutions of different concentrations showed that the most effective was 5% MEA solution. The aqueous solution of opoka (1–2%) showed the lowest absorption ability. The experimental results revealed the advantage of aqueous solution of dolomite over other studied solutions in H₂S absorption at ambient temperature. Even 1% dolomite solution absorbed all the H₂S from the studied gaseous samples; therefore, the usage of neither chemical absorbents (MEA) nor higher concentrations of dolomite solution are advisable.