

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ  
Завідувач випускової кафедри  
\_\_\_\_\_ А. Кустовська  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
**(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих  
матеріалів»

**Тема: «Технології виробництва скрапленого біогазу»**

Виконавець: студент(ка) 501Бз групи Власюк Анна Іванівна \_\_\_\_\_

Керівник: доцент, к.х.н. Новоселов Є.Ф. \_\_\_\_\_

Нормоконтролер: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р. \_\_\_\_\_

Київ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ А. Кустовська

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021р.

### **ЗАВДАННЯ**

#### **на виконання кваліфікаційної роботи**

Власюк Анни Іванівни

1. Тема роботи: «Технології виробництва скрапленого біогазу», затверджена наказом ректора від 11.01.2021р. № 22/ст
2. Термін виконання роботи: з 04 січня 2021 р. по 28 лютого 2021 р.
3. Вихідні дані до роботи: біопаливо, схеми обладнання для виробництва біопалива, методи рафінування біометану, криогенне зрідження біогазу з одержанням біометану.
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Зміст пояснювальної записки: літературні та технічні дані по хімізму і методам одержання біогазу шляхом бродіння рослинних та біологічних залишків. Метод отримання біогазу. Розділ 2. Очистка та рафінування біогазу. Розділ 3. Криогенний метод зрідження біогазу. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу. графіки, таблиці, рисунки, технологічні схеми установок одержання скрапленого біогазу.

## 6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	04.01.21	
2.	Опрацювання літературних джерел з теми "технології виробництва скрапленого біогазу"	14.01.21	
3.	Проведення літературно-аналітичних досліджень з теми "технології виробництва скрапленого біогазу"	04.01.21	
4.	Обробка одержаних результатів	13.02.21	
5.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	13.02.21	
6.	Захист дипломної роботи	23.02.21	

Дата видачі завдання: « 04 » січня 2021 р.

Керівник дипломної роботи \_\_\_\_\_ к.х.н., доц. Новоселов Є.Ф.

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_ Власюк А.І.

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Технології виробництва скрапленого біогазу» містить 57 с., 16 рис., 5 табл., 36 літературних джерел.

**Мета роботи:** Опрацювати сучасні технології виробництва скрапленого біогазу.

**Об'єкт дослідження:** технології виробництва скрапленого біогазу отриманого на основі продуктів мікробіологічного розкладання метановими штамами біомаси та біовідходів

**Предмет дослідження:** оцінити схеми і технології виробництва скрапленого біогазу в залежності методів очищення і скраплення

Результати дипломної роботи можна використовувати при виборі проектів технологічних процесів скраплення в умовах України а також під час навчального процесу.

СКРАПЛЕНИЙ БІОГАЗ, ЗРІДЖЕНИЙ КАРБОН ДИОКСИД, БІОМЕТАН,  
БІОПАЛИВО , КРІОГЕННА ТЕХНОЛОГІЯ, СКРАПЛЕНИЙ БІОГАЗ, ЗБГ,

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1. РОЗДІЛ 1. МЕТОД ОТРИМАННЯ БІОГАЗУ.....	7
1.1. Попередня обробка субстрату бродінню.....	9
1.2.Склад біогазу.....	10
1.3.Приклад виробництва біогазу закордоном.....	16
1.4.Використання біогазу.....	18
1.5. Біогаз як паливо транспортного засобу.....	19
2. РОЗДІЛ 2. ОЧИЩЕННЯ ТА РАФІНУВАННЯ БІОГАЗУ.....	21
2.1.Технології очищення біогазу.....	22
2.2.Звичайні технології рафінування біогазу.....	23.
2.2.1.Процес рафінування компаній Linde BOC та Air Liquide.....	24
2.2.2Розподіл та доставка біогазу.....	28
2.2.3. Кріогенний контроль температури транспортування.....	32
РОЗДІЛ 3. КРІОГЕННИЙ МЕТОД ЗРІДЖЕННЯ БІОГАЗУ .....	34
3.1. Особливості кріогенної технології.....	36
3.1.1. Кріогенна методика Скандинавський GtS.....	37
3.1.2.Кріогенна методика Acrion Technologies .....	40
3.1.3. Кріогенна Методика Прометей-Енергія.....	41
3.1.4.Кріогенна Методика (Прометей-Енергія, 2008с).....	43
3.2.1. Кріогенна методика із замкнутим циклом.....	44
3.2.2.Кріогенна методика охолодження азотом / замкнутий цикл Брейтона.....	45
3.2.3. Кріогенний цикл змішаного холодоагенту (MRC).....	46
3.2.4. Кріогенна технологія відкритого циклу.....	47
3.3. Рідкий CO <sub>2</sub> як компонент біогазу.....	49
3.4. Доставка та транспортування ЗБГ.....	51
3.4.1. Контроль кріогенної температури транспортування ЗБГ.....	53

ВИСНОВКИ.....	54
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ .....	54

## ВСТУП

Актуальність теми полягає в тому що газове паливо основою якою є метан є одним з найпоширеніших видів палива в країні. Сукупний обсяг його споживання з кожним роком збільшується. Освоєння технології виробництва скрапленого біогазу та біометану дозволить Україні досягнути енергетичної незалежності. Біогаз - це назва газу, що утворюється при розкладанні органічного матеріалу в анаеробних умовах[1].

Ці процеси відбуваються природним чином, коли кількість органічного матеріалу є достатньою і там, де кисень не надходить, наприклад у заболочені ділянки. (Energimyndigheten, 2008) У наявній роботі біогаз згадується як газ для розпалу, газ, що виробляється в контрольованих умовах у камерах для випалу, та сміттєвий газ, газ, що спонтанно виробляється на звалищах.

Основними складовими біогазу є метан,  $\text{CH}_4$  та вуглекислий газ,  $\text{CO}_2$ , з невеликою кількістю сірководню,  $\text{H}_2\text{S}$  та водяної пари. Газ може використовуватися безпосередньо для виробництва тепла та електроенергії, або його наступна переробка до якості природного газу для використання в якості транспортного палива або для впорскування в газову мережу. (Persson & Wellinger, 2006) [2]

Метою даної роботи є оцінка енергетичного балансу для виробництва рідкого біогазу, ЗБГ. ЗБГ може вироблятися двома основними способами, і це за допомогою; криогенна технологія рафінування та традиційні технології, пов'язані з дрібномасштабною установкою зрідження. Третя альтернатива - впорскувати біогаз у газову мережу, а потім зріджувати частковий потік на станції зниження тиску.

Технологія рафінування кріогенів базується на різниці температур конденсації для різних сполук, і охолоджуючи біогаз, домішки та  $\text{CO}_2$  можна відокремити від  $\text{CH}_4$ . При використанні цієї технології також рідкий  $\text{CO}_2$ ,  $\text{LCO}_2$ , є побічним продуктом, який можна використовувати у зовнішніх застосуваннях.

Одним із двох основних способів для виробництва ЗБГ потрібно від 0,8-1,8 кВт-год / $\text{Nm}^3$  чистого біогазу. Якщо енергія виражається у первинній енергії, це споживання енергії відповідає 12-23% вмісту енергії у продукті. На чисте споживання енергії впливає використання відпрацьованого тепла та використання  $\text{LCO}_2$  у зовнішніх процесах, тоді як втрати  $\text{CH}_4$  мають незначний вплив.

Виробництво ЗБГ є більш енергоємним, ніж виробництво стисненого біогазу, але в деяких ситуаціях продукт є більш цінним, оскільки біогаз стає доступним для більшої кількості споживачів[3].

З точки зору практичного значення одержаних результатів показано ефективність та визначено методи оптимізації одержання скрапленого газу. В роботі розглянуті питання хімізму процесів одержання і фізико-хімічні процеси зрідження біогазу.

## **1. РОЗДІЛ 1. МЕТОД ОТРИМАННЯ БІОГАЗУ**

Біогаз утворюється, коли мікроорганізми в анаеробному середовищі розкладають органічний матеріал. Енергетичною сполукою є  $\text{CH}_4$ , а вища концентрація  $\text{CH}_4$  означає більший вміст енергії [4].

Існує два джерела біогазу, це сміттєзвалища та камери розварювання.

На звалищах газ виробляється стихійно, доки відбувається розкладання органічного матеріалу. Оскільки процес не контролюється і не оптимізований, він призводить до нижчого вмісту  $\text{CH}_4$ , приблизно на 50%, у

порівнянні з газом, що перетворюється в дигестер. Газ із звалища збирається водопроникними трубками шляхом незначного зниження тиску.

З січня 2005 р. в Європі заборонено висипати органічні матеріали на сміттєзвалища, що призведе до зменшення виробництва біогазу. Однак процес розкладання на звалищі відбувається повільно, тому вони, ймовірно, даватимуть газ ще протягом 30 - 50 років. (SBGF та ін., 2008) [5]

Газ дигенератора виробляється в контрольованих ситуаціях у камері дигенератора. Більша частина газу виробляється на очисних спорудах стічних вод, але виробництво в результаті спільного перебродіння постійно зростає.

На установках для спільного перебродіння різні субстрати, такі як гній, відходи бойні та промислові відходи, та відсортовані харчові відходи харчової промисловості, ресторанів та домогосподарств перетравлюються разом. (Energimyndigheten, 2008) Газ, що перетворюється, виробляється трьома основними етапами за допомогою ряду різних мікроорганізмів поетапно:

#### 1. Гідроліз

При гідролізі мікроорганізми використовують ферменти для розщеплення складного органічного матеріалу до більш простих сполук, таких як цукру та амінокислоти.

#### 2. Бродіння

Шляхом бродіння організми утворюють проміжні продукти, такі як жирні кислоти, спирти та водень.

#### 3. Виробництво метану

На цьому етапі унікальна група мікроорганізмів, звана метаногенами, виробляє метан з оцтової кислоти. Ці організми мають дуже специфічні вимоги до навколишнього середовища. Вони чутливі до коливань температури і рН, вони повільно ростуть і гинуть при контакті з киснем. (SBGF та ін., 2008) [6].

Тривалість перебування в камері варильного апарату становить 15-30 днів, залежно від основи та температури (Energimyndigheten, 2008). Процес є



мезофільним ( $\sim 37^\circ\text{C}$ ) або теплофільним ( $50\text{-}55^\circ\text{C}$ ), тобто температурою, при якій бактерії, що продукують  $\text{CH}_4$ , мають піки швидкості росту. Це означає, що до процесу необхідно додавати тепло. Змішувальний пристрій допомагає підтримувати стабільну температуру, і одночасно забезпечує кращий контакт між мікроорганізмами та субстратом та запобігає розшаруванню. (SBGF та ін., 2008) [7].

Газ витягується з верхньої частини резервуара, а вміст  $\text{CH}_4$  коливається в межах 60-70%, залежно від основи. Після перебродіння залишається залишок органічного матеріалу, який називається шлунком, який відкачується в резервуар. Залежно від походження субстрату та попередньої обробки, цей загін може працювати як чудове добриво. Крім того, його можна сертифікувати та використовувати як органічне добриво. (SBGF та співавт., 2008) Схему послідовності процесів бродіння можна побачити на малюнку 1.

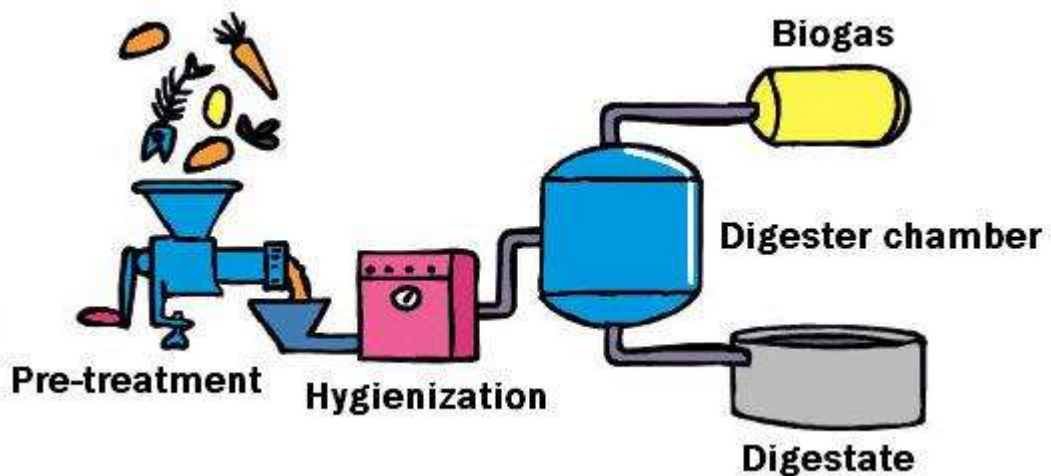


Рис. 1.1. Схема потоку процесу бродіння. (SGC, 2008a)

### 1.1. Попередня обробка субстрату бродіння

Якщо субстрат має анімалістичне походження, матеріал повинен бути гігієнізований для усунення патогенних бактерій. Матеріал нагрівають до  $70^\circ\text{C}$  щонайменше одну годину перед тим, як його вводять у камеру варочного котла. (SBGF та ін., 2008) [8].

Деякі субстрати, такі як харчові відходи з домогосподарств та ресторанів, необхідно сортувати та подрібнювати у тонкий однорідний матеріал, який називається суспензією, перед тим, як він вводиться в газову камеру. Метали видаляються з відходів за допомогою магніту. (SBGF та ін., 2008)

## 1.2. Склад біогазу

Типові властивості та склад газу для збору та звалища можна побачити в таблиці 1. Як зазначалося вище, основними складовими біогазу є  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}_2$ .

Газ також містить сліди інших речовин, таких як сірководень,  $\text{H}_2\text{S}$ , аміак, хлоровані сполуки, силосани та частинки пилу, і зазвичай він насичується водяною парою.

Сміттєвий газ також може містити сліди галогенованих сполук, вищих вуглеводнів та ароматичних сполук (не представлені в таблиці 1). (Persson & Wellinger, 2006) [8].

**Таблиця 1.** Типові властивості та склад сміттєвого газу та газу, що переробляється.

(SGC, 2007)

Характер:	Одиниц я:	Сміттєви й газ:	Газ дигенера:
Калорійність, нижча	кВт- год / $\text{Nm}^3$	4.4	6.5
Густина	кг / $\text{Nm}^3$	1.3	1.2
Індекс Воббе, верхній	МДж / $\text{Nm}^3$	18	27
Метан	об. %	45	65

Метан, діапазон	об.%	35-65	60-70
Вуглеводні з довгими ланцюгами	об.%	0	0
Гідроген	об.%	0-3	0
Вуглекислий газ	об.%	40	35
Азот	об.%	15	0,2
Азот, діапазон	об.%	5-40	-
Кисень	об.%	1	0
Кисень, діапазон	об.%	0-5	-
Сірководень	ppm	<100	<500
Сірководень, діапазон	ppm	0-100	0-4000
Аміак	ppm	5	100
Загальний хлор як Cl-	мг / Нм <sup>3</sup>	20-200	0-5
	мкг / г		
Силоксан *	СТ	12.9	-

\* Середнє значення для зразків шведського муніципального мулу (Kaj et al., 2005) [9]

Діапазон, в якому знаходяться різні сполуки, залежить від багатьох факторів, таких як походження субстрату та конструкція процесу. Зазвичай газ, що перебуває в камері, має вищий вміст СН<sub>4</sub>, ніж газ на звалищах, через контрольований та оптимізований процес.

Особливістю звалищного газу є те, що він, як правило, має високий вміст N<sub>2</sub>. Коли газ висмоктується зі звалища, це робить повітря, що надходить у порожній простір. Кисень витрачається в процесах розкладання, але N<sub>2</sub> слідує за газом.

Сміттєвий газ також містить більшу кількість хлорованих сполук та силоксанів (органічні сполуки діоксиду кремнію), тоді як газ, що перетворюється, має більший вміст  $\text{H}_2\text{S}$  та аміаку. (SGC, 2007) [10].

Біогаз виробляється, коли органічний матеріал розкладається в анаеробних умовах, наприклад, на звалищі або в контрольованих умовах в камері варочного котла. Продукт в основному складається з вуглекислого газу ( $\text{CO}_2$ ) та енергетичної сполуки метану ( $\text{CH}_4$ ), як правило, з більшою частиною останнього. Інтерес до використання біогазу як транспортного палива в світі зростає, але, щоб мати змогу це зробити, біогаз потрібно очистити та рафінування, а це означає, що домішки та  $\text{CO}_2$  видаляються. Для цього існує цілий ряд технологій, і найпоширеніші технології рафінування у Європі - це очищення водою та PSA. Рафінований біогаз має вміст  $\text{CH}_4$  приблизно 97% і перед подачею на паливо стискається до 200 бар.

Однією з альтернатив традиційним технологіям є рафінування біогазу кріогенною технологією, що означає, що газ охолоджується, а різниця в температурі конденсації для різних сполук використовується для відокремлення домішок та  $\text{CO}_2$  від  $\text{CH}_4$ .  $\text{CO}_2$  конденсується при  $-78,5^\circ\text{C}$  при атмосферному тиску[11].

Ця технологія може бути використана для рафінування необробленого біогазу шляхом охолодження його до температури конденсації для  $\text{CO}_2$  або його подальшого охолодження до  $-161^\circ\text{C}$  (температури конденсації для  $\text{CH}_4$  при атмосферному тиску) для отримання рідкого біогазу, ЗБГ. Охолодження газу до  $-161^\circ\text{C}$  є більш енергоємним, але в деяких ситуаціях це дає більш цінний продукт, оскільки ЗБГ в 600 разів ефективніший у порівнянні з біогазом у його газовій фазі при атмосферному тиску (приблизно в 3 рази більше простору) ефективний порівняно зі стисненим біогазом, 200 бар).

Це робить біогаз доступним для більшої кількості споживачів, оскільки вироблений ЗБГ можна транспортувати по дорозі у напівпричепках із

вакуумною ізоляцією до віддалених заправних станцій. Потім на багатофункціональній паливній станції він зберігається як ЗБГ і заправляється як ЗБГ або CBG (стиснений біогаз, 200 бар) [12].

ЗБГ також може вироблятися з використанням однієї із традиційних технологій рафінування, пов'язаної з маломасштабною установкою зрідження. Ці дрібнозріджені установки є або замкнутим циклом азоту, або замкнутим циклом змішаного холодоагенту. Перший має низьку ефективність, але він не такий складний, як другий, оскільки використовує лише один холодоагент (азот).

Третьою альтернативою є закачування модернізованого біогазу в газову мережу, а потім його скраплення на станції зниження тиску. Тут перепад тиску використовується для виробництва електроенергії в турборозширювачі, а потім електроенергія використовується для приводу компресора. Частковий потік газового потоку може зріджуватися без будь-якого додавання енергії.

Це енергоефективний спосіб отримання ЗГГ, але до біогазу потрібно додати 7-9% пропану, щоб задовольнити теплову цінність природного газу.

Для використання криогенної технології рафінування або звичайної технології рафінування, пов'язаної з маломасштабною установкою зрідження, для отримання ЗГГ потрібно приблизно 0,8-1,8 кВт-год електроенергії (і тепла) / чистого біогазу Нм<sup>3</sup>. Найбільш енергоефективні способи - це використання скрубера для води, методи PSA або Сооаб (включаючи рекуперацію тепла) [13], пов'язаного зі змішаним циклом холодоагенту, або використання скандинавського процесу GtS (криогенна технологія).

Використовуючи концепцію первинної енергії, де вихідні дані перетворюються на первинну енергію (енергію, необхідну для виробництва однієї одиниці корисної енергії, наприклад, електрики чи тепла), різні технічні рішення можна порівняти та оцінити в енергетичних балансах. Введена первинна енергія для виробництва ЗБГ становить від 12 до 23% від вмісту енергії в продукті.

Важливим аспектом при оцінці технологій рафінування біогазу є втрати  $\text{CH}_4$ , і вони коливаються від нуля до 2%. Через низькі цифри втрати  $\text{CH}_4$  мають незначний вплив на чисте споживання енергії. Однак це призводить до втрати доходу, а також до викидів парникових газів, ефективніших у 20 разів, ніж  $\text{CO}_2$ . Одним із параметрів, який впливає на чисте споживання енергії, є використання відпрацьованого тепла під час зовнішніх процесів. Однак ця можливість є дуже специфічною для сайту, оскільки користувач низької вартості тепла не завжди доступний[14].

При використанні криогенної технології рафінування чистий рідкий  $\text{CO}_2$  ( $\text{LCO}_2$ ), є побічним продуктом. Цей  $\text{LCO}_2$  може бути використаний у зовнішніх процесах, що замінюють викопну енергію та приносять додатковий прибуток на виробництві біогазу. Двома можливими застосуваннями є криогенний контроль температури та підживлення теплиць.  $\text{LCO}_2$ , мабуть, доводиться продавати безпосередньо користувачеві, і можливість отримання доходу від цього продукту також дуже залежить від місця[15].

Цікавою альтернативою може бути розміщення теплиці поблизу заводу з виробництва та рафінування біогазу. Таким чином теплиця могла отримувати органічне добриво з камери варильного апарату та тепло та  $\text{CO}_2$  в процесі рафінування.

Сьогодні існує великий інтерес до використання відновлюваного пального для автомобілів, і одним із варіантів є використання біогазу. Біогаз виробляється, коли органічний матеріал розкладається в анаеробних умовах, і в цьому звіті біогаз згадується як сміттєвий газ та газ для переробки[16]. Основними складовими є метан,  $\text{CH}_4$  та вуглекислий газ,  $\text{CO}_2$ , як правило, з більшою часткою  $\text{CH}_4$  (близько 60-70%).

Щоб мати змогу використовувати сирий біогаз як транспортне паливо, його слід очистити та рафінувати, що означає, що домішки та  $\text{CO}_2$  відповідно видаляються.

Існує ряд доступних технологій рафінування, і дві найбільш часто використовувані в світі - це очищення води та PSA. Вироблений біогаз можна впорскувати в газову мережу або стискати до приблизно 200 бар для використання як транспортне паливо. [17]

Однак наприклад у Швеції газові мережі обмежені південно-західним узбережжям, а установки з виробництва біогазу часто розташовані далеко від кінцевих споживачів. Отже, стислий біогаз (CBG) розподіляється по мобільних сховищах CBG, що є дуже неефективним способом доставки газу, оскільки транспортується величезна частка сталі порівняно з кількістю газу.

Одним із вирішень цієї проблеми є використання криогенної технології, тобто використання низькотемпературних процесів ( $<-150^{\circ}\text{C}$ ) та обладнання для виробництва рідкого біогазу, ЗБГ. ЗБГ в 600 разів ефективніший у порівнянні з біогазом при атмосферному тиску (приблизно в 3 рази більше в порівнянні з CBG[18]).

Існує два основних способи отримання ЗБГ, це технологія криогенної рафінування та традиційна технологія рафінування, пов'язана з маломасштабною установкою зрідження. У технології рафінування криогенних речовин різниця температур конденсації використовується для відділення домішок та  $\text{CO}_2$  від  $\text{CH}_4$ . Використання цієї технології також призводить до отримання чистого рідкого продукту  $\text{CO}_2$ ,  $\text{LCO}_2$ , який можна використовувати у зовнішніх застосуваннях.

У нашій роботі представлені та проаналізовані різні технічні рішення для виробництва ЗБГ. Основна увага приділяється споживанню енергії, але іншими важливими факторами є екологічні аспекти та технічні рішення. Аналіз базується на енергетичних балансах, а концепція первинної енергії використовується для порівняння між різними енергоносіями. До енергетичного балансу входить відновлення відпрацьованого тепла, втрати  $\text{CH}_4$  та використання  $\text{LCO}_2$  у зовнішніх процесах.

Кріогенна технологія та виробництво ЗБГ ще не є щоденним явищем, але ця технологія знаходиться на шляху до комерціалізації. Оскільки досвіду технології мало, про неї не так багато пишуть.

Однак є три звіти Шведського газового центру (SGC), які стосуються криогенних технологій та СПГ як варіанту для Швеції[19]. Ці звіти були відправною точкою у роботі з цією роботою, але всі три мають більш економічний підхід.

Ранні роботи були зосереджені на пошуку відповідних постачальників криогенних технологій, що працюють у галузі біогазу. У цьому пошуку звіти SGC були дуже корисними. Потім робота була передана збору даних від постачальників, знайдених на першому кроці. Таким чином, дані, представлені у цьому звіті, в основному походять від цих постачальників.

Дані щодо впровадження біогазу та більш традиційних технологій походять із різних звітів визнаних шведських та міжнародних організацій, інститутів та компаній.

Для полегшення читання звіту у всьому тексті використовуються скорочення загальноновживаних виразів. Пояснення цих скорочень можна знайти після резюме.

### **1.3 Приклад виробництва біогазу за кордоном**

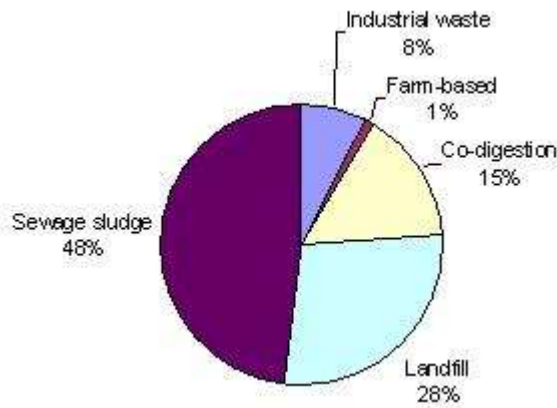
У 2006 р. у Швеції працювало 223 заводи з виробництва біогазу, 60 з них були звалищами, а решта камери розварювання. Різні типи біогазових установок, разом із середнім вмістом метану та виробництвом біогазу, можна побачити в таблиці 2. Більшість камер зброджувача - це очисні споруди стічних вод, які нараховують 138 установок загальною кількістю 163. Цікаво відзначити високу частину теплофільних процесів і вищій середній вміст метану в установках для спільного перебродіння. (Energimyndigheten, 2008)



**Таблиця 2.** Кількість різних заводів з виробництва біогазу та їх середній вміст метану та виробництво біогазу у 2006 році у Швеції (Energimyndigheten, 2008) [20]

Тип:	Число	Число	Число	Вміст метану,	Виробництво біогазу,
	рослин и:	мезофіл ьний:	теплолю бний:	Середнє (%):	(ГВт-год):
Промислові відходи	3	3	0	71.2	91.20
На фермі	8	7	1	64,9	13,88
Спільне бродіння	14	6	6	67.4	183,90
Звалище	60	-	-	50	342,37
Осад стічних вод	138	130	4	64,5	581,83
Разом	223	146	11	-	1213,18

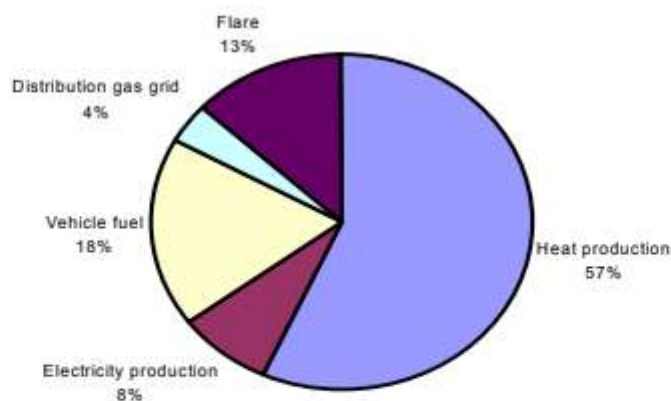
Загальне виробництво біогазу за 2006 рік становило 1,2 ТВт-год. Очікується, що вона буде вищою у 2007 та 2008 роках, оскільки за ці роки потужність спільного перебродіння зростає. Однак видобуток звалищного газу, ймовірно, зменшився за той самий проміжок часу через заборону складування органічного матеріалу, але не такими ж темпами. (Energimyndigheten, 2008) На малюнку 2 видно процентний внесок від кожного типу установки з виробництва біогазу. Майже 50% походить з очисних споруд стічних вод, тоді як 28% виробляється на звалищах та 15% у камерах спільного перебродіння.



**Рис. 1.1.** Процентний розподіл виробництва біогазу з різних типів установок, Швеція, 2006 рік. (Energimyndigheten, 2008) [21]

#### 1.4. Використання біогазу

Основним використанням біогазу на прикладі Швеції було внутрішнє виробництво тепла та / або електроенергії. Особливо це стосується звалищного газу, оскільки він містить сліди багатьох різних забруднень та  $N_2$ , які важко відокремити від  $CH_4$ . При використанні для виробництва тепла та / або електроенергії газ не потребує подальшої переробки. (SBGF та ін., 2008) На малюнку 3 видно, що понад 50% біогазу, виробленого в Швеції в 2006 р., використовувалось для виробництва тепла та 8% для виробництва електроенергії. (Energimyndigheten, 2006) [22]



**Figure 3** Percental distributions for the biogas utilization in Sweden year 2006. (Energimyndigheten, 2008)

### **Рис.3** Процентний розподілення використання біогазу в країні Європи

Проблема виробництва тепла з біогазу полягає в тому, що потреба в теплі змінюється залежно від сезону, а влітку невикористаний біогаз спалюється. У 2006 році ця сума становила цілих 13%.

Альтернативою, яка стає все більш поширеною, є очищення та вдосконалення біогазу до якості природного газу для використання у природних газах, таких як транспортне паливо. У 2006 р. 18% виробленого біогазу було використано як транспортне паливо, а 4% закачано в газову мережу. [23]

Більша частина цього газу, пізніше, використовувалася як транспортне паливо. (Energimyndigheten, 2008) В нашій роботі передбачається, що кінцеве використання виробленого ЗПГ є таким же паливом для транспортних засобів.

### **1.5. Біогаз як паливо транспортного засобу**

Біогаз, що використовується як транспортне паливо, повинен відповідати наприклад «шведському стандарту на біогаз як транспортне паливо, SS 15 54 38». Цей стандарт містить два типи, А та В. Існують лише невеликі варіації між ними та стосуються транспортних засобів без і з лямбда-регулюванням. (SGC, 2007) Оскільки АЗС повинна мати можливість

подавати газ на всі види транспортних засобів, тут представлені лише деталі для типу А (типу з найсуворішими вимогами), таблиця 3.

**Таблиця 1.3. Стандарт на біогаз як паливо для автомобілів**

**Table 3** The Swedish Standard for biogas as vehicle fuel, SS 15 54 38, type A. (SGC, 2007)

Property:	Unit:	Value:
Wobbe index	MJ/Nm <sup>3</sup>	44.7 – 46.4
Methane content	vol-%*	97 ± 1
Water dew point at the highest storage pressure (t = lowest average daily temperature on a monthly basis)	°C	t – 5
Water content, maximum	mg/Nm <sup>3</sup>	32
Maximum carbon dioxide + oxygen + nitrogen gas content, of which oxygen, maximum	vol-%	4.0
Total sulphur content, maximum	mg/Nm <sup>3</sup>	1.0
Total content of nitrogen compounds (excluding N <sub>2</sub> ) counted as NH <sub>3</sub> , max.	mg/Nm <sup>3</sup>	10
Maximum size of particles	µm	20
		1

Різні параметри стандарту визначають вміст енергії в газі та максимальну концентрацію різних мікроелементів.

Індекс вобе - параметр, який використовується для визначення взаємозамінності різних паливних газів. Це важливий параметр, оскільки як біогаз, так і природний газ використовуються як транспортне паливо в одних і тих самих застосуваннях. Концентрація CH<sub>4</sub> визначає вміст енергії в газі, оскільки ні CO<sub>2</sub>, ні N<sub>2</sub> (у звичайному газі) не містять енергії. (Näslund, 2003)

Перелічені мікроелементи можуть спричинити корозію, відкладення та знос у компресорах, сховищі та двигунах, якщо концентрації занадто високі. (Persson & Wellinger, 2006) [24]

Щоб мати змогу відповідати міжнародним стандартам, необроблений біогаз потрібно очистити та рафінування. Це буде розглянуто в наступному розділі. Одним із параметрів, який не представлений у стандарті, є вміст силоксану, однак очищений газ також не повинен містити жодної з цих сполук. (Persson & Wellinger, 2006)

## 2. Розділ 2. Очищення та рафінування біогазу

Спочатку біогаз, що використовується як транспортне паливо, слід очистити та рафінування. Очищення означає, що забруднення видаляються з потоку газу, а рафінування означає, що вміст енергії підвищується за рахунок видалення CO<sub>2</sub>. У наступному розділі коротко описані традиційні технології очищення та рафінування біогазу.

### 2.1. Технології очищення біогазу

На стадії очищення видаляються пошкоджуючі сполуки, такі як H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S та частинки, а також, якщо вони є, силікساني та галогеновані сполуки. В іншому випадку це може спричинити проблеми з корозією, відкладеннями та механічним зносом обладнання та двигунів, що перебувають нижче. (Persson & Wellinger, 2006) Нижче наведено опис найбільш часто використовуваних технологій видалення кожного компонента.

Сірководень – H<sub>2</sub>S

H<sub>2</sub>S утворюється, коли органічний матеріал, що містить сірку, розкладається в анаеробних умовах. Він дуже їдкий для більшості металів, а реакційна здатність зростає із концентрацією та тиском, підвищеною температурою та у присутності води. Крім того, H<sub>2</sub>S може спричинити проблеми з неприємним запахом від модернізуючого заводу. (Перссон, 2003)

H<sub>2</sub>S можна видалити в реакції каталітичного окислення на активованому вугіллі, утворюючи елементарну сірку, S і H<sub>2</sub>O. Просочуючи вуглець йодидом калію або сірчаною кислотою, швидкість реакції може бути збільшена[26].

При насиченні активоване вугілля можна регенерувати або замінити новим вуглецем. Ця технологія зазвичай використовується, коли для рафінування використовується система PSA. (Persson & Wellinger, 2006)

Іншою альтернативою видалення H<sub>2</sub>S є хімічне поглинання твердого матеріалу, що містить оксид металу. Загальноживаними оксидами металів є

гідроксид заліза та оксид. Деякі матеріали можна регенерувати, тоді як інші потребують заміни, коли вони вже насичені. (Перссон, 2003)

Водяна пара -  $H_2O$

Газ бродіння, і газ для звалищ зазвичай насичуються водяною парою. Концентрація збільшується при підвищеній температурі і при температурі  $35^{\circ}C$  вміст води становить близько 5%. Вода утворює їдкі кислоти в реакції з  $CO_2$  та  $H_2S$ , які можуть пошкодити обладнання, якщо його не видалити. (Перссон, 2003) [27].

Найпоширенішою технологією видалення води є адсорбція на поверхні сушильного агента. Цим сушильним агентом можуть бути цеоліти, силікагель, оксид алюмінію або оксид магнію. Сушильний агент упакований у дві посудини, і коли одна знаходиться в робочому режимі, інша регенерується. (Перссон, 2003)

Інші компоненти

*Силоксани*

Силоксани - це органічні сполуки діоксиду кремнію, які іноді трапляються в звалищному газі та газі з відходів, що виробляються із шламу стічних вод. Під час горіння він перетворюється в неорганічний кремнезем сполуки, утворюючи білий порошок. Відкладення цього порошку в обладнання, що знаходиться нижче за течією, спричиняє значні пошкодження внаслідок ерозії та закупорки.

Силоксани можуть бути видалені з потоку газу шляхом поглинання в рідкій суміші вуглеводнів або з активованим вугіллям. Витрачене активоване вугілля не можна регенерувати. (Persson & Wellinger, 2006)

## **2.2 Звичайні технології рафінування біогазу**

Існує ряд різних технологій для відділення  $\text{CO}_2$  від  $\text{CH}_4$ , і найпоширенішими є такі рішення; поглинання, адсорбція та розділення мембрани. Ці три технології будуть коротко представлені нижче.

#### Поглинання

Технологія поглинання використовує різницю в силах зв'язування для різних молекул, щоб відокремити  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$  від  $\text{CH}_4$ .  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$  є більш полярними і, отже, більш розчинними в полярній абсорбційній рідині, ніж неполярні  $\text{CH}_4$ . Прикладами абсорбційних рідин є вода та органічні розчинники. (Persson & Wellinger, 2006)

#### **Промивання водою**

Найпоширенішою технологією рафінування у Швеції є очищення води, якщо вода є абсорбційною рідиною. Газ стискається і подається в колону, якщо він зустрічає зустрічний потік води. Колону заповнюють пакувальним матеріалом, щоб створити велику поверхню між газом і рідиною. Як  $\text{CO}_2$ , так і  $\text{H}_2\text{S}$  більш розчинні, ніж  $\text{CH}_4$ , і, таким чином, можуть бути відокремлені від потоку газу. Однак  $\text{H}_2\text{S}$  накопичується у воді і може спричинити корозію та закупорювання трубопроводів. Крім того, це може спричинити проблеми з неприємним запахом, якщо він надходить у атмосферу. Тому рекомендується видалити його перед абсорбційною колонкою. Рафінований газ, що виходить з колони, має вміст метану близько 97% і насичений водою. (Persson & Wellinger, 2006) [28].

Вода, що виходить із колони, збагачується  $\text{CO}_2$ , але також невеликою кількістю розчиненого  $\text{CH}_4$ . Проведення води через миготливий резервуар, якщо тиск знижується, змушує цей  $\text{CH}_4$  виходити. Потім вентиляційний отвір від проблиску направляється назад у впорскувач газу, зменшуючи втрати  $\text{CH}_4$  в процесах. (Persson & Wellinger, 2006)

Процес може циркулювати у воді або використовувати постійно прісну воду. Останнє поширене в місцях з великим водопостачанням, наприклад, на очисних спорудах. (Persson & Wellinger, 2006) Якщо вода рециркулює, її

обробляють у відстійниковій колонії для видалення  $\text{CO}_2$  та інших забруднень. Приклад схеми технологічного процесу очищення води з рециркуляційною водою можна побачити на малюнку 4.

### **2.2.1. Процес рафінування компаній Linde BOC та Air Liquide**

Як Linde BOC, так і Air Liquide розробили процес виробництва ЗБГ із необробленого біогазу, проте Linde не хоче розкривати свою технологію, і Air Liquide не може залишити жодних цифр щодо споживання енергії. Однак обидві компанії є великими і добре зарекомендували себе у всьому світі, і це є однією з причин, чому вони описані в цьому звіті. Linde також виробляє ЗБГ на одному комерційному заводі на полігоні Олбері.

Як Linde, так і Air Liquide розробили процес із низьким рівнем відновлення  $\text{CH}_4$ ; 85% (Carsson, 2008) та 90% відповідно (Rouaud, 2008). Пан Карсон з Linde Group каже, що їх більше турбує економічний підхід, і вони вважають занадто вимогливим витягувати останній  $\text{CH}_4$ . Він додає, що отримання додаткового  $\text{CH}_4$  також може коштувати більше енергії, ніж ви отримувате, і якщо це економічно ефективно, залежить від вартості додаткового  $\text{CH}_4$  (2008) [29].

#### *Особливості біогазу сміттєвоно походження*

Газ на звалищах часто містить значну кількість  $\text{N}_2$ , що знижує теплоту, оскільки він не містить енергії.  $\text{N}_2$  важко відокремити за допомогою звичайних технологій, описаних у главі 3, але цей  $\text{N}_2$  можна розділити в процесі зрідження, оскільки він має нижчу температуру конденсації, ніж  $\text{CH}_4$ . Однак частина  $\text{N}_2$  розчиняється у зрідженому  $\text{CH}_4$ . Цей  $\text{N}_2$  відокремлюється проблісковим способом, якщо зниження тиску змушує розчинений  $\text{N}_2$  піти.

Проблема полягає в тому, що також буде виділено трохи  $\text{CH}_4$ . Отже, відновлення  $\text{CH}_4$  тісно пов'язане з концентрацією  $\text{N}_2$  у звалищному газі. При



високій концентрації  $N_2$  потрібні додаткові пробіски, які зменшують відновлення  $CH_4$ . (Barclay, 2008) Щоб утримати втрати  $CH_4$  на низькому рівні, дуже важливо, як обробляється вентиляційний отвір з пробіскової системи.

Сміттєвий газ на заводі з випуску ЗБГ на полігоні Боурман (Prometheus-Energy) має вміст  $N_2$  10%, тоді як продукт містить 3%. Вентиляційне отвір з блимаючої системи містить до 50%  $CH_4$  і використовується як паливо в газовому двигуні. (Монтег, 2008). Газ  $N_2$  і  $CH_4$  виводиться пізніше в процесі як менш цінний продукт у порівнянні зі ЗПГ. Це призводить до більш високого споживання енергії на одиницю ЗБГ порівняно з тим, якщо концентрація  $N_2$  в сировинному газі низька. Тому важливо збирати сміттєвий газ таким чином, щоб мінімізувати концентрації  $N_2$ . Однак тоді є ризик, що більше  $CH_4$  залишатиметься на звалищі, що врешті призведе до викидів в атмосферу.

### 2.3. Розподіл та доставка біогазу

ЗБГ розподіляється у вакуумних ізольованих посудинах під тиском, а напівпричіп, представлений в нашій роботі (поставляється Cryo AB), має ємність для зберігання 27 500  $Nm^3$ . Посудина заповнюється до 83,7% при атмосферному тиску, щоб запобігти видаленню в атмосферу при підвищенні тиску через витік тепла. Якщо тиск перевищує 7 бар, запобіжні клапани відкриваються і  $CH_4$  відводиться в атмосферу. (Cryo AB, 2008) Зображення транспортного засобу ЗБГ від Hardstaff Group можна побачити на рисунку 21.



**Рис. 21** Вантажівка Hardstaff Groups для розподілу ЗБГ.

CBG також транспортується в дорозі. AGA використовує систему, коли газ під тиском (200 бар) зберігається у пересувних сховищах. Кожне сховище містить 147 газових пляшок на 50 л, виготовлених із сталі. Сховища встановлені на сталевому каркасі та покриті вогнетривкою кришкою. Зображення мобільного сховища CBG від AGA можна побачити на малюнку 22. Ця система розподілу призводить до транспортування величезної частки матеріалу порівняно з часткою біогазу. Тільки 5% від загальної ваги транспорту становить біогаз, і система є дуже неефективним способом доставки газу. (Шредер, 2008) [30].



Рис. 2. Ліворуч; мобільний сховище CBG з вогнезахисною кришкою праворуч; газові пляшки, розташовані в сховищі. (Шредер, 2008)

Одна вантажівка, яка перевозить CBG, може приймати 3 мобільних сховища CBG за кожну поїздку, в результаті чого завантаження газу становить 5160 Нм<sup>3</sup>. (Шредер) Це більш ніж у 5 разів менше навантаження на напівпричіп ЗБГ.

Охолодження до дуже низьких температур є енергоємним. Тому цікаво з'ясувати, коли енергія для виробництва ЗГГ окупляється завдяки більш ефективному розподілу. Передбачається, що як розподільний автомобіль ЗБГ, так і CBG працює на дизелі, а показники споживання пального надходять від

кожного розподільника (див. Додаток 3, Таблиця А3 20). ЗБГ виробляється за технологіями SGtS та Acríon, тоді як CBG виробляється за допомогою водяного скрубера, PSA та Cooab, і до цих процесів додається потреба в енергії для перекачування або стиснення до 250 бар. У число для процесу Куаба включена рекуперація тепла. Розрахунок показує, що ЗБГ необхідно розподілити 500 - 2100 км, залежно від технології, перш ніж вкладена енергія повернеться. Витрачений дизель паливо на кілометр ділиться на завантажений Нм<sup>3</sup> газу та додається до споживання енергії для виробництво CBG (200 бар) та ЗБГ відповідно.

Якщо вкладену енергію слід повернути, через більш ефективний розподіл ЗБГ повинен розподілятися на великі відстані. Однак, щоб доставити ті самі суми, потрібно більше п'яти транспортних засобів CBG на один напівпричіп ЗБГ. Тому економічно ефективніше розподіляти біогаз як ЗБГ.

Ми розглянули два застосування рідкого LCO<sub>2</sub>, і це криогенний контроль температури транспортування та вирощування в теплицях.

### **2.3.1. Криогенний контроль температури транспортування**

Є багато переваг використання криогенного регулювання температури транспорту замість системи контролю температури, яка генерується на дизелі. По-перше, уникають використання викопного палива та фторованих холодоагентів. Крім того, він дуже тихий, що робить його придатним для міських районів з жорстким регулюванням шуму, і нарешті, ефект охолодження дуже хороший, що дозволяє швидко знижувати температуру та відновлювати її (Thermo King, 2003) [31].

Через дуже хороший охолоджуючий ефект доцільно використовувати CO<sub>2</sub> як холодоагент при транспортуванні невеликих упаковок по маршрутах з частими зупинками, а також при транспортуванні заморожених товарів. Для охолоджених товарів необхідний ефект є нижчим, що призводить до мінімального споживання CO<sub>2</sub>, що перевищує необхідне (Rydström, 2008).

Використання систем охолодження CO<sub>2</sub> - це можливість для компаній, які хочуть визнати себе екологічно чистими. Однак проблемою може бути обмежений доступ до громадських заправних станцій. Водій транспортного засобу заправляється дизельним паливом (або газом) в одному місці і повинен їхати в інше місце, щоб заправити LCO<sub>2</sub>, що займає додатковий час. Найкраще було б, якби водій міг палити як дизель, так і LCO<sub>2</sub> одночасно. (Ларссон, 2008)

Ще одним негативним досвідом є велике споживання CO<sub>2</sub>, що робить його дуже дорогим у порівнянні з системами охолодження з дизельним приводом. Фактичне споживання CO<sub>2</sub> істотно відрізняється від даних постачальника. Споживання також дуже залежить від сезону. Влітку водіям доводиться заправлятися щодня, тоді як частота - це кожен третій день восени. Споживання частково залежить від водія. Дуже важливо повертати систему охолодження під час завантаження, інакше система охолодження працює на повну силу. Споживання також можна зменшити завдяки розробці кращої системи рульового управління та управління (Rydström, 2008).

Оскільки споживання CO<sub>2</sub> є великою вартістю, може бути привабливо купувати його з іншого джерела, можливо, до половини ринкової ціни. Оскільки CO<sub>2</sub> не потрапляє у вантажний простір, якість харчових продуктів не потрібна. Однак виробничий завод ЗБГ, ймовірно, повинен інвестувати у власний розподільчий автомобіль LCO<sub>2</sub>, щоб мати можливість доставити його покупцеві.

**Таблиця 3** Міжнародний стандарт на біогаз як транспортне паливо, SS 15 54 38, тип А. (SGC, 2007)

	Одиниц	
Власність:	я:	Значення:
<hr/>		

Індекс Воббе	МДж / Нм <sup>3</sup>	44,7 - 46,4
Вміст метану	об'єм - % *	97±1
Точка роси води при найвищому тиску накопичення (t = найнижча середньодобова температура щомісяця)	° С	t - 5
Вміст води, максимум	мг / Нм <sup>3</sup>	32
Максимальний вміст вуглекислого газу + кисень + вміст азоту,	об. %	4.0
з яких кисень, максимум	об. %	1.0
Загальний вміст сірки, максимум	мг / Нм <sup>3</sup>	10
Загальний вміст сполук азоту (крім N <sub>2</sub> ), що враховується як NH <sub>3</sub> , макс.	мг / Нм <sup>3</sup>	20
Максимальний розмір частинок	мкм	1

Різні параметри стандарту визначають вміст енергії в газі та максимальну концентрацію різних мікроелементів. Індекс вобе - параметр, який використовується для визначення взаємозамінності різних паливних газів. Це важливий параметр, оскільки як біогаз, так і природний газ використовуються як транспортне паливо в одних і тих самих застосуваннях. Концентрація CH<sub>4</sub> визначає вміст енергії в газі, оскільки ні CO<sub>2</sub>, ні N<sub>2</sub> (у звичайному газі) не містять енергії. (Näslund, 2003) Перелічені мікроелементи можуть спричинити корозію, відкладення та знос у компресорах, сховищі та двигунах, якщо концентрації занадто високі. (Persson & Wellinger, 2006) [32].

Щоб мати змогу відповідати міжнародним стандартам, необроблений біогаз потрібно очистити та рафінування. Одним із параметрів, який не

представлений у стандарті, є вміст силоксану, однак очищений газ також не повинен містити жодної з цих сполук. (Persson & Wellinger, 2006)

Існує ряд різних технологій для відділення  $\text{CO}_2$  від  $\text{CH}_4$ , і найпоширенішими є такі рішення; поглинання, адсорбція та розділення мембрани. Ці три технології будуть коротко представлені нижче.

#### *Поглинання*

Технологія поглинання використовує різницю в силах зв'язування для різних молекул, щоб відокремити  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$  від  $\text{CH}_4$ .  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$  є більш полярними і, отже, більш розчинними в полярній абсорбційній рідині, ніж неполярні  $\text{CH}_4$ . Прикладами абсорбційних рідин є вода та органічні розчинники. (Persson & Wellinger, 2006)

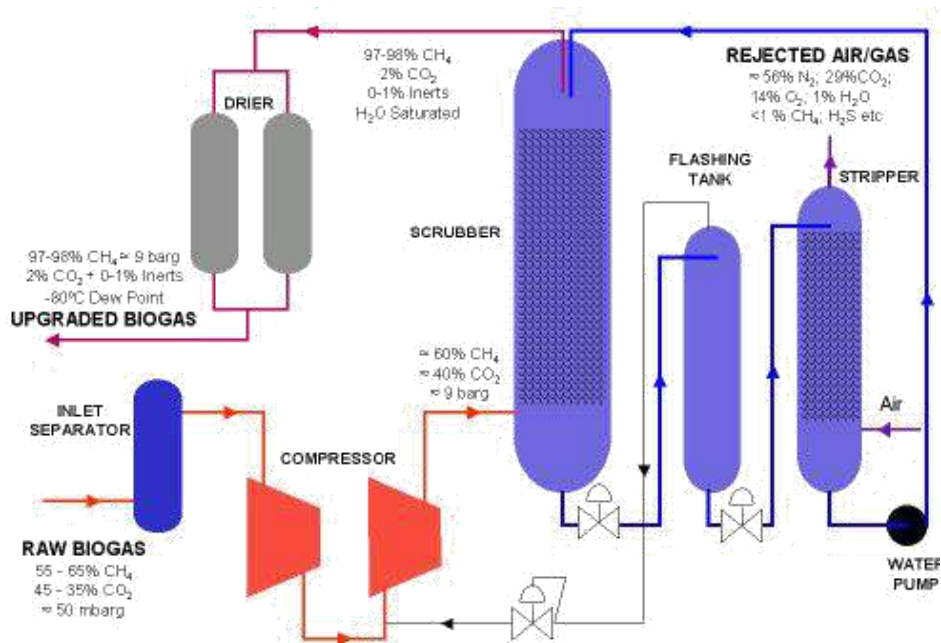
#### *Промивання водою*

Найпоширенішою технологією рафінування у Швеції є очищення води, якщо вода є абсорбційною рідиною. Газ стискається і подається в колону, якщо він зустрічає зустрічний потік води. Колону заповнюють пакувальним матеріалом, щоб створити велику поверхню між газом і рідиною. Як  $\text{CO}_2$ , так і  $\text{H}_2\text{S}$  більш розчинні, ніж  $\text{CH}_4$ , і, таким чином, можуть бути відокремлені від потоку газу. Однак  $\text{H}_2\text{S}$  накопичується у воді і може спричинити корозію та закупорювання трубопроводів. Крім того, це може спричинити проблеми з неприємним запахом, якщо він надходить у атмосферу. Тому рекомендується видалити його перед абсорбційною колонкою. Рафінований газ, що виходить з колони, має вміст метану близько 97% і насичений водою. (Persson & Wellinger, 2006)

Вода, що виходить із колони, збагачується  $\text{CO}_2$ , але також невеликою кількістю розчиненого  $\text{CH}_4$ . Проведення води через миготливий резервуар, якщо тиск знижується, змушує цей  $\text{CH}_4$  виходити. Потім вентиляційний отвір від пробліску направляється назад у вприскувач газу, зменшуючи втрати  $\text{CH}_4$  в процесах. (Persson & Wellinger, 2006)



Процес може циркулювати у воді або використовувати постійно прісну воду. Останнє поширене в місцях з великим водопостачанням, наприклад, на очисних спорудах. (Persson & Wellinger, 2006) Якщо вода рециркулює, її обробляють у відстійниковій колоні для видалення CO<sub>2</sub> та інших забруднень. Приклад схеми технологічного процесу очищення води з рециркуляційною водою можна побачити на рисунку 2.4.



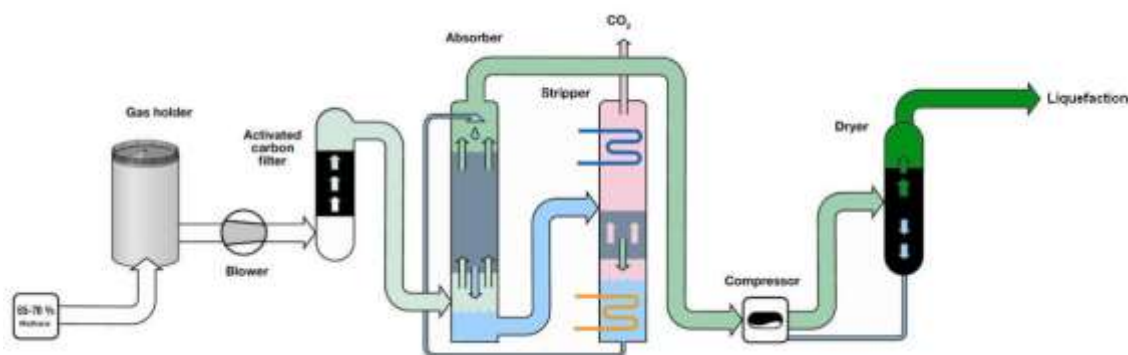
**Рис.2. 4** Схема процесу над водяним скруббером з рециркуляційною водою, розроблена Flotech. (Flotech, 2006) [32].

### *Використання органічного розчинника*

Інший тип процесу поглинання - використання органічних розчинників як абсорбційних рідин. Цими органічними розчинниками можуть бути поліетиленгліколь або алканоліміни, наприклад Selexol® та Genosorb® є прикладами першого, а LP Coaab® є прикладом останнього. Причиною використання органічного розчинника є те, що CO<sub>2</sub> у ньому більш розчинний, що призводить до менших установок з однаковим потоком газу. Розчинник регенерується в процесі регенерації. (Persson & Wellinger, 2006)

В нашій роботі ця технологія представлена процесом LP Cooab®, розробленим Purac / Läckeby Water Group, оскільки вона представлена на модернізаційному заводі в Гетеборзі. LP Cooab - це назва технології, а також назва абсорбційної рідини, спеціально складеного аміну. (Purac, 2008)

Ескіз процесу LP Cooab показан побачити на малюнку 5. Насичений Cooab регенерується у відпарювачі CO<sub>2</sub>, якщо нагрівання абсорбційної рідини змушує CO<sub>2</sub> виходити. Процес є повністю оборотним процесом хімічного поглинання. (Purac, 2008)



**Рис. 2.5** Схема технологічного процесу над LP Cooab. (Карлссон, 2008)

### *Адсорбція*

В процесі адсорбції CO<sub>2</sub> адсорбується на такому матеріалі, як активоване вугілля або молекулярні сита. Молекули потрапляють в пористі простори адсорбенту, і поділ відбувається через різний розмір осередків різних молекул. Найпоширенішим процесом адсорбції та другим найпоширенішим процесом рафінування у Швеції є адсорбція під тиском (PSA), якщо адсорбція відбувається при підвищеному тиску. Інший тип - це адсорбція температурних коливань, TSA, і в цьому процесі адсорбція відбувається при підвищеній температурі. (Перссон, 2003)

### *Адсорбція коливанням тиску - PSA*



Як зазначалося вище, адсорбція відбувається при підвищеному тиску, і поділ можливий завдяки різному розміру осередків  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}_2$ . Система складається з ряду колон послідовно для безперервної роботи. Коли адсорбційний матеріал насичується в одній колонці, потік газу направляється в наступну, при цьому зниження тиску регенерує насичену колону. Зниження тиску змушує адсорбовані молекули піти.

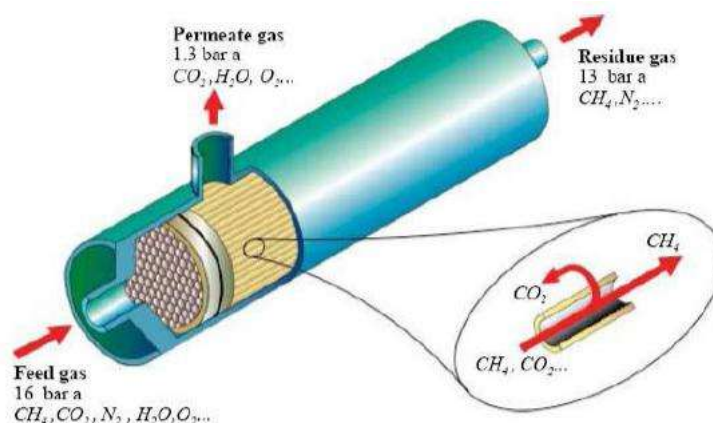
Спочатку тиск знижується до атмосферного, а потім до легкого вакууму. Вентиляційний отвір з першої стадії містить значну кількість  $\text{CH}_4$ , і тому він направляється назад на вхід газу, щоб утримати низькі втрати  $\text{CH}_4$ . На другій стадії вентиляційний отвір в основному складається з  $\text{CO}_2$  і подається в атмосферу. (Persson & Wellinger, 2006)

Перед тим, як потрапити в адсорбційну колону, газ повинен бути сухим та вільним від  $\text{H}_2\text{S}$ .  $\text{H}_2\text{S}$  видаляється додаванням додаткової колонки з активованим вугіллям. Коли адсорбційний матеріал насичений, він обмінюється. (Persson & Wellinger, 2006)

### *Мембранний метод*

Існує два типи мембран; сухі мембрани та газорідні мембрани. Нижче буде розглянуто лише перше. В останньому  $\text{CO}_2$  дифундує через мембрану і поглинається абсорбційною рідиною.

Сухі мембрани - це мембрани з газовою фазою з обох сторін, і рушійною силою є різниця в парціальному тиску. Молекули з різними розмірами мають різну проникність, і коли потік газу, що знаходиться під тиском, потрапляє в мембрану,  $\text{CO}_2$  проникає в сторону низького тиску, тоді як  $\text{CH}_4$  залишається під тиском. (Persson & Wellinger, 2006) Приклад мембрани можна побачити на малюнку 6.



**Рис. 2.6.** Принциповий ескіз мембрани MEDAL, сухій мембрани від Air Liquide. (Pyo, 2008)

В такому вигляді частина  $\text{CH}_4$  проходить через мембрани. Це призводить до конфлікту між високим рівнем  $\text{CH}_4$  у газі та одночасно високим відновленням  $\text{CH}_4$ . Більший розмір мембрани забезпечує більш високий рівень  $\text{CH}_4$  у вихідному потоці газу, але більше  $\text{CH}_4$  проникає через мембрану. Послідовне використання мембран може зменшити цю проблему. Вентиляційний отвір з першої мембрани багатий на  $\text{CO}_2$  і направляється до спалаху, тоді як пронизаний газ з другої мембрани складається із значної кількості  $\text{CH}_4$  і направляється назад до поданого газу. (Браун, 2008) [33].

Мембрани відокремлюють деякі  $\text{H}_2\text{S}$ , але оскільки  $\text{H}_2\text{S}$  є корозійним, рекомендується видалити його перед процесом. Крім того, газ потрібно стиснути і висушити. (Persson & Wellinger, 2006)

Одним з постачальників мембран є MEDAL, є пірозділ Air Liquide. Нещодавно компанія Air Liquide Advanced Technology представила загальну систему виробництва ЗПГ із звалищного газу, використовуючи ці мембрани для розділення  $\text{CO}_2$  та  $\text{CH}_4$ .

### РОЗДІЛ 3. КРІОГЕННИЙ МЕТОД ЗРІДЖЕННЯ БІОГАЗУ

Кріогенна технологія називається розробкою та використанням низьких температур (Barron, 2005). Цю технологію можна використовувати для очищення та рафінування біогазу. Теорія базується на різних температурах конденсації для включених сполук у біогаз, що видно з таблиці 4. (Benjaminsson, 2006)

**Таблиця 3.1.** Температури конденсації при атмосферному тиску для різних сполук у біогазі. (Бенджамінссон, 2006)

Сполука	Температура конденсації (° C):
CO <sub>2</sub>	-78,5
CH <sub>4</sub>	-161
N <sub>2</sub>	-196

Ця технологія може бути використана для рафінування біогазу шляхом охолодження газу приблизно до -80 ° C (атмосферний тиск), але, як правило, кріогенна технологія пов'язана з виробництвом рідкого біогазу, ЗБГ. Для цього газ додатково охолоджується до -162 ° C. Іншим продуктом, який часто згадується при обговоренні технології кріогенної рафінування, є рідкий CO<sub>2</sub>, LCO<sub>2</sub>, який використовується у багатьох комерційних цілях.

Ще однією альтернативою виробництва ЗБГ є використання традиційної технології рафінування, подібної до описаної в розділі 2, пов'язаної з дрібномасштабною установкою зрідження.

Виробництво рідкого біогазу є відповідною технологією рафінування звалищного газу. Газ для звалищ зазвичай складається із значної кількості N<sub>2</sub>, який важко відокремити від CH<sub>4</sub> за допомогою звичайних технологій. Однак,

коли  $\text{CH}_4$  розріджується на стадії зрідження,  $\text{N}_2$  може відокремлюватися через нижчу температуру конденсації. (Бенджамінссон, 2006)

Охолодження біогазу до дуже низьких температур є енергоємним, але в деяких випадках продукт є більш цінним. Якщо установка з виробництва біогазу розташована в сільській місцевості, далеко від кінцевих споживачів, ефективніше транспортувати біогаз у рідкому стані.

Сьогодні газ під тиском (200 бар) доставляється в газові судини, що зберігаються у пересувному сховищі CBG, що веде до транспортування величезної частки сталі порівняно з газом. (Петтерссон та ін., 2006) [33].

Виробництво ЗБГ також призводить до відновлюваного палива, доступного для важчих транспортних засобів. Паливо можна зберігати на транспортному засобі як ЗБГ, що збільшує відстань проїзду на один бак. Вимога полягає в тому, що транспортний засіб часто працює, інакше ЗБГ випаровуватиметься, а  $\text{CH}_4$  буде видалятися в атмосферу. ЗБГ - це лише те, як газ зберігається на транспортному засобі. Коли він потрапляє до двигуна, він знаходиться у своїй газовій фазі. (Сторрар, 2008)

Варіантом криогенної технології є виробництво ЗБГ на станціях зниження тиску в мережі природного газу. Тут зниження тиску використовується для зрідження часткового потоку газового потоку (близько 20-30%). (Pettersson et al, 2007) Цю альтернативу буде коротко обговорено.

### **3.2. Особливості криогенної технології**

Криогенна технологія означає, що домішки, але головним чином  $\text{CO}_2$ , відокремлюються від потоку газу через конденсацію. В нашій роботі визначено трьох основних відомих постачальників криогенних технологій. Ці три постачальники:

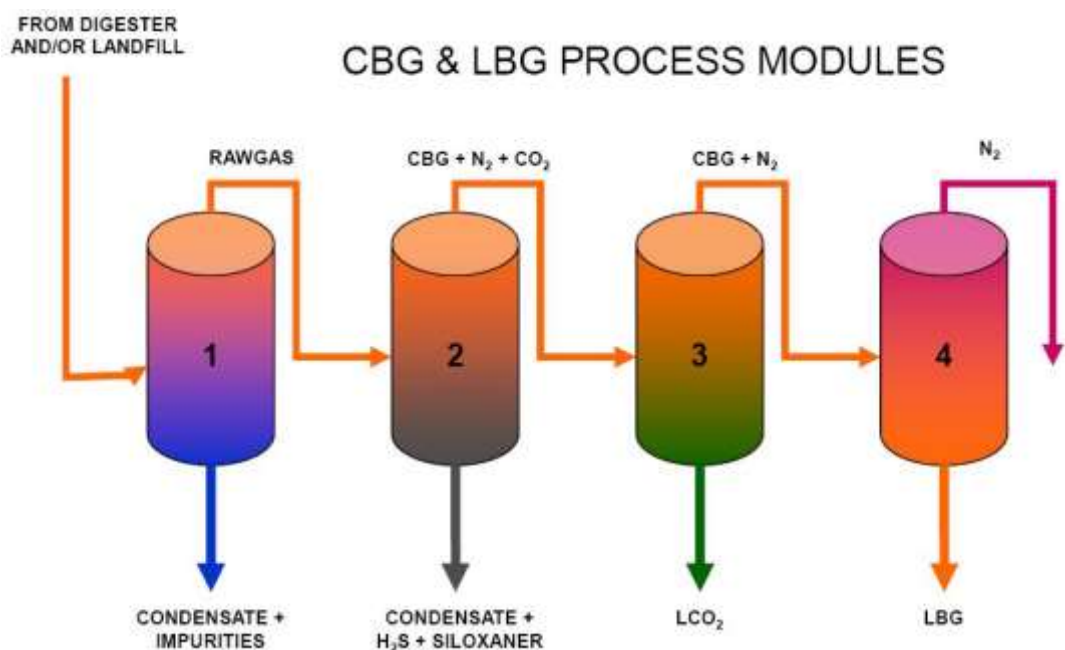
- Скандинавські GtS
- Acrion Technologies / Terracastus Technologies
- Прометей-Енергія

Нижче подається коротка презентація цих компаній разом з описом їх технологій. Дві з трьох технологій, розроблені скандинавськими GtS та Prometheus-Energy, є криогенними технологіями. Третя технологія, розроблена Acgion, являє собою поєднання криогенної технології та комерційної технології, пов'язаної з розріджувачем, оскільки вона лише відокремлює невелику частину вмісту CO<sub>2</sub> шляхом конденсації (на думку авторів).

### 3.1.1. Криогенна методика Скандинавський GtS

Scandinavian GtS (SGtS) працює над розробкою технології отримання ЗБГ із звалищного газу та газу, що переробляється. (Scandinavian GtS, 2008)

Скандинавський GtS використовує концепцію з чотирма модулями послідовно, що видно на рисунку 7.



**Рис. 3.1.** Скандинавський GtS використовує концепцію з чотирма модулями для виробництва ЗБГ із необробленого біогазу. (Scandinavian GtS, 2008)

У 1-му модулі газ охолоджується до  $+6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Це робить вологу конденсованою разом з більшістю забруднень. Багато забруднень, що залишилися, розчиняються у конденсованій волозі, і все зливається. У модулі 2  $\text{H}_2\text{S}$  і силосани видаляються з чистого газу.

Далі газ охолоджують приблизно до  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  для вимерзання залишку води та конденсації силосанів. Потім  $\text{H}_2\text{S}$  та залишки силосанів видаляють SOXSIA®-фільтром. SOXSIA® - це каталізатор, який адсорбує силосани одночасно з  $\text{H}_2\text{S}$ , перетворюючись на елементарну сірку S в результаті регенеруючої хімічної реакції з оксидом заліза,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

У третьому модулі  $\text{CO}_2$  відокремлюється від потоку газу, охолоджуючи газ до  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а потім заморожує  $\text{CO}_2$ . Рідкий  $\text{CO}_2$ ,  $\text{LCO}_2$ , вихідний модуль 3 направляється в резервуар для зберігання і буде використовуватися як холодоагент у процесі або як цінний побічний продукт. Модуль 3, що виходить з газу, є сухим і чистим, і після стиснення його можна використовувати як CBG або додатково обробляти в модулі 4 для отримання ЗБГ.

При охолодженні газу приблизно до  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\text{CH}_4$  конденсується і відділяється від  $\text{N}_2$ , який має нижчу температуру конденсації. Продукт - ЗБГ із вмістом  $\text{CH}_4$  понад 99%. (Kättström, 2008)

Комбінації модулів 1 і 2 комерційно використовуються протягом трьох років приблизно на десяти існуючих заводах. Пілот модуля 1-3 працював на звалищі в Гельсінкі влітку 2008 року.

Компанія, яка використовувала пілот, не хоче розкривати результати, але, за словами пана Кеттстрема, генерального директора скандинавської GtS, спроби "досягнути мета" (2008).

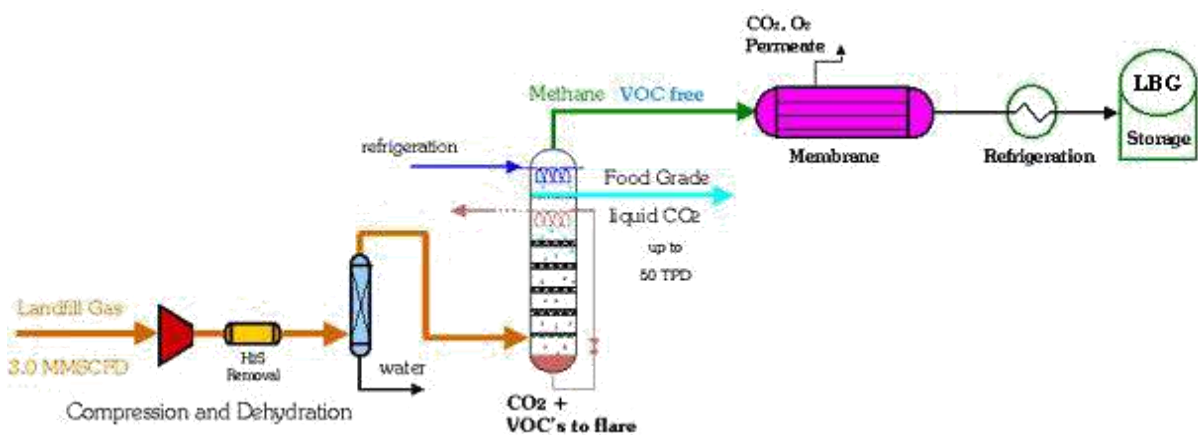
Зараз цей пілот знаходиться в Нідерландах, і модуль 4 був доданий до процесу. Пілот готовий до демонстрації, і перший комерційний завод вилетить протягом другого кварталу 2009 р. (Kättström, 2008)

### 3.1.2. Кріогенна методика Acrion Technologies / Terracastus Technologies

Acrlon Technologies - невелика американська компанія, основною сферою якої є розділення та очищення газів, багатих на CO<sub>2</sub> (> 10%), та використання CO<sub>2</sub> як робочої рідини для досягнення поділу та очищення. У 1998 році вони отримали грант на дослідження інновацій для малого бізнесу від Міністерства енергетики США.

Метою було розробити технологію виробництва товарного ЗПГ та рідкого CO<sub>2</sub> із звалищного газу, в результаті чого вийшов CO<sub>2</sub> Wash®. (DOE, 2001) АВ Volvo має ліцензію на виробництво СПГ за технологією Acrlon. Mack Trucks Inc. та Volvo Technology Transfer (VTT), які є частиною організації АВ Volvo, несуть відповідальність за комерціалізацію цієї технології. Mack Trucks Inc. та VTT нещодавно запустили Terracastus Technologies, які працюватимуть із конкретним виробництвом ЗБГ із джерел біогазу. (Браун, 2008) [33].

Технологія Acrlon - це поєднання криогенної та звичайної технологій. Вони використовують дистиляційну колону (CO<sub>2</sub> Wash®) для очищення необробленого газу, а потім дві мембрани та етап скраплення для отримання ЗБГ. Перед тим, як потрапити в CO<sub>2</sub> Wash®, газ стискають, десульфурують і сушать. H<sub>2</sub>S видаляється за допомогою сульфатної обробки, в якій він реагує з оксидом заліза в процесі, що не підлягає відновленню. Ескіз усього процесу можна побачити на рисунку 8. (Браун, 2008)





**Рис. 3.3.** Схема технологічного процесу над процесом Acrion для виробництва ЗБГ з необробленого газу. На малюнку відсутній етап рафінування CO<sub>2</sub>.

У CO<sub>2</sub> Wash® частина вмісту CO<sub>2</sub> у газовому потоці конденсується, і більша частина цього виноситься у верхню частину як LCO<sub>2</sub>. Решта використовується як абсорбційна рідина в процесі, яка ефективно видаляє такі забруднення, як силосани, галогеновані сполуки та неметанові органічні сполуки.

Адсорбент та забруднюючі речовини виймаються на дно та направляються у факел. Зверху з колони виходить потік чистого газу, що містить CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> і N<sub>2</sub> із вмістом CO<sub>2</sub> приблизно 25%.

Потім CO<sub>2</sub> та будь-який існуючий O<sub>2</sub> відокремлюють від потоку газу двома мембранами MEDAL. (Acrion, 2008a) Пермеат з першої мембрани багатий на CO<sub>2</sub> і використовується як паливо або направляється на спалювання, тоді як другий пермеат має високу концентрацію CH<sub>4</sub> і відправляється назад до подаваного газу.

Газ, що виходить з мембран, має вміст CO<sub>2</sub> близько 1-2%, і перед тим, як потрапити в холодильний модуль, останній CO<sub>2</sub> видаляється моль-ситом (не наведений на малюнку 8). Будь-який існуючий N<sub>2</sub> відокремлюється та мигає в холодильній установці. (Браун, 2008)

У 2005 році Acrion виробляв ЗБГ із звалищного газу, обробленого CO<sub>2</sub> Wash®, у демонстраційному проекті на полігоні округу Берлінгтон, штат Нью-Джерсі, США. Завод виробив понад 37 850 літрів (дорівнює ~ 22 300 Нм<sup>3</sup>) ЗБГ, і, за даними VTT, випробування мало "величезний успіх". (Elmqvist, 2008) Вони змогли виробляти газ із вмістом метану понад 99,2%, а чистоту метану та рідкого CO<sub>2</sub> постійно аналізували третьою частиною (результати можна знайти в Додатку 1). (Acrion, 2008b)



Цей пілотний проект був лише дрібномасштабний проект, що виробляє близько 650–1 100 Нм<sup>3</sup> / день, і найважливішим досвідом з ним було те, що вони змогли показати, що весь ланцюг працює. Компанія VTT щойно закінчила роботу з проектування великомасштабних заводів, здатних виробляти 230, 465 та 930 Нм<sup>3</sup> / год (перераховано з галонів). Ця технологія ще не випробувана в повномасштабних комерційних програмах, але дискусії проводяться з низкою різних компаній, серед інших у Швеції та США. (Ельмвіст, 2008)

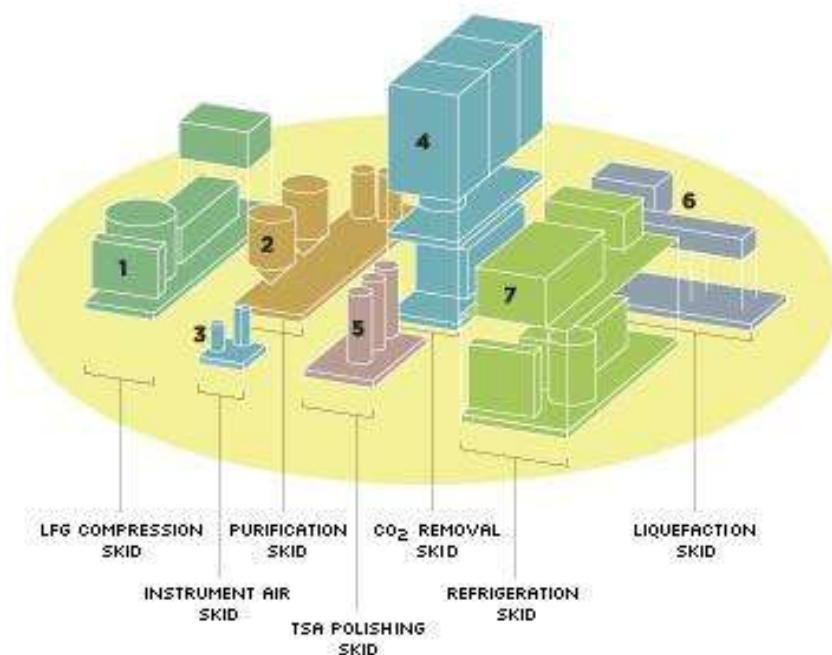
### 3.1.3. Кріогенна Методика Прометей-Енергія

Prometheus-Energy - американська паливна компанія, яка виробляє, продає та розповсюджує СПГ. ЗПГ виробляється з невеликих, недооцінених джерел метану, таких як сміттєзвалища, багатожильні газові свердловини, очисні споруди та вугільні шахти. (Prometheus-Energy, 2008a) [33].

За словами пана Баркляя, головного директора з питань технологій в Prometheus-Energy, важливо, щоб це не були індексні джерела, такі як трубопровідний газ, оскільки вони не хочуть зосереджуватись на цінах на запаси кормів (2008) . Їх ідея полягає у виробництві СПГ з невеликих потужностей, розташованих поруч із споживачів. Компанія була зареєстрована в 2003 році "Прометей-Енергія" (Прометей-Енергія, 2008b)

Ідея "Прометей-Енергія" полягає у використанні комерційних технологій в інтегрованих системах очищення та зрідження газу для виробництва ЗПГ із вмістом СН<sub>4</sub> понад 97%. Використовуючи базове обладнання, вони мінімізують витрати та час виготовлення, а інтегруючи різні технології, можна підвищити загальну ефективність. Вони не хочуть розкривати свої технічні характеристики, але вони будують свої системи за допомогою модульного підходу, що видно на малюнку 9. З цієї

роботи можна вивести агальні технології. (Барклай, 2008)



**Рис. 3.4.** Схема модульного підходу Prometheus-Energy. (Прометей-Енергія, 2008с)

У модулі попереднього очищення (модулі 1 та 2) відбувається стиснення газу та видалення води, сполук сірки та низьких концентрацій неметанорганічних сполук, включаючи силоксани.

У наступному модулі масового очищення (модуль 4) CO<sub>2</sub> видаляється з потоку газу за допомогою патентованої кріогенної техніки заморожування, яка вимерзає CO<sub>2</sub> і одночасно попередньо охолоджує метан та будь-який N<sub>2</sub>. Відділений CO<sub>2</sub> викидається в атмосферу.

Після модуля масового очищення сухий і чистий газ направляється в модуль для зрідження та післяочищення (модулі 5 і 6). CH<sub>4</sub> розріджується, а після зрідження концентрація CH<sub>4</sub> підвищується за рахунок динамічного випаровування N<sub>2</sub>. Модуль холодоагенту (модуль 7) забезпечує охолодження процесу через замкнутий цикл Brayton N<sub>2</sub>.

Для підвищення термодинамічної ефективності загального процесу цикл холодоагенту призначений для максимального попереднього охолодження потоку газу зрідженого газу.

#### 3.1.4. Кріогенна Методика (Прометей-Енергія, 2008с) [33].

Установка на полігоні Хартленд була розроблена для піклування про виділений  $\text{CO}_2$ . Причиною того, що вони виключили це в теперішньому проекті, за словами пана Барлі, є те, що ризик судових розглядів у США занадто високий, а страхівка дуже дорога. Однак вони могли б справедливо виробляти газ із 99%  $\text{CO}_2$  "легко" і додає, що це може бути гарною та цікавою альтернативою для проектів в інших країнах.



**Рис. 3.5.** Фотографія виробництвом ЗБГ на полігоні Боуерман. (Прометей-Енергія, 2008)

Наприкінці 2006 року на полігоні Френка Р. Бауермана в Каліфорнії було встановлено комерційне спорудження для виробництва ЗБГ із LFG. Були деякі технічні проблеми, головним чином щодо економічного очищення звалищного газу. Наразі ці проблеми вирішені, і комерційне виробництво установки складає  $6700 \text{ Nm}^3 / \text{день}$  (перераховане з галонів / день), повільно рухаючись вперед до проектної потужності  $11\,150 \text{ Nm}^3 / \text{день}$ . Вони продають увесь вироблений ЗБГ, а частина використовується для заправки парку з понад 200 автобусів у окрузі Оріндж, штат Каліфорнія. (Монтег, 2008)

### 3.2. Дрібномасштабної технології зрідження біогазу

Другим основним способом отримання ЗГГ є рафінування необробленого газу традиційними технологіями, описаними в главі 3, а потім зрідження  $\text{CH}_4$  за допомогою дрібномасштабної технології зрідження. Для запобігання утворенню сухого льоду та корозії на етапі зрідження нижче за течією компоненти модернізованого біогазу повинні відповідати концентраціям, наведеним у таблиці 5. (Pettersson et al, 2007)

**Таблиця 3.2.** Максимальна концентрація компонентів для зрідження біогазу.  
(Петтерссон та ін., 2007)

Компонент: Вимога:	
$\text{CO}_2$	<25 ppmv
$\text{H}_2\text{S}$	<4 ppmv
$\text{H}_2\text{O}$	<1 ppmv

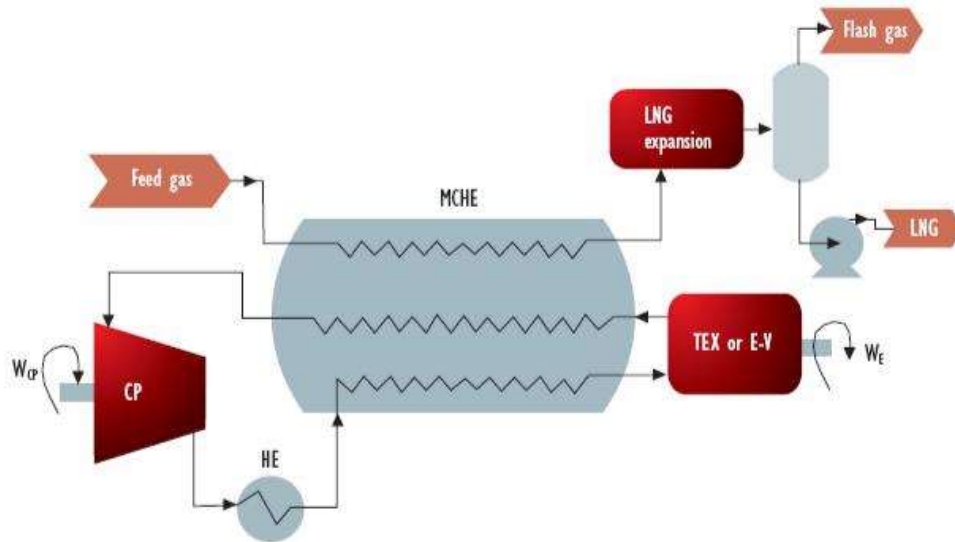
Якщо процес рафінування не відповідає цим вимогам, перед зрідженням необхідний додатковий етап рафінування.

Існує кілька видів зрідження, але тут будуть представлені лише ті, що використовуються для зрідження біогазу. Ці типи зріджувачів є або циклами із замкнутим циклом, або із замкнутим циклом. У циклах із замкнутим циклом використовується зовнішній холодоагент, тоді як у циклах із відкритим контуром холодоагент є частиною потоку газу. (Pettersson et al, 2007)

Представлені методики зрідження добре відомі і використовуються протягом декількох років у технічній газовій промисловості, наприклад для зрідження природного газу, але в набагато більших масштабах. [34].

#### 3.2.1. Кріогенна методика із замкнутим циклом

У замкнутому циклі холодоагент і потік газу розділяються. Охолодження можна виконати з одним або декількома циклами охолодження, а схему системи із замкнутим циклом можна побачити на малюнку 11.



**Рис. 3.8.** цикл із замкнутим циклом. (Петтерссон та ін., 2007)

Холодоагент стискається в компресорі (CP) і охолоджується до кімнатної температури в теплообміннику (HE) перед тим, як потрапити в криогенний теплообмінник (MCHE), якщо він додатково охолоджується.

Після першого проходження криогенного теплообмінника холодоагент охолоджується через розширення в розширювальному клапані (EV) або в турборозширювачі (TEX).

У турборозширювачі холодоагент розширюється в турбіні, що забезпечує роботу компресора. Оскільки енергія забирається, це призводить до різкого перепаду температури. Після розширення холодоагент вдруге надходить у криогенний теплообмінник, охолоджуючи надходить потік біогазу. Цикл закривається, коли холодоагент повертається до компресора. (Петтерссон та ін., 2007) [34].

Вхідний біогаз (вихідний газ) охолоджується і частково конденсується в криогенному теплообміннику. Залишок газу конденсується через розширення.

Будь-який газ, який розчинений у рідині, відділяється у наступному резервуарі для спалаху. (Петтерссон та ін., 2007)

### **3.2.2.Кріогенна методика охолодження азотом / замкнутий цикл**

#### **Брейтона**

У циклі охолодження азоту, який також називають замкнутим циклом Брейтона,  $N_2$  є робочою рідиною.

Система складається з компресора, турбодетандера та теплообмінника, а біогаз згодом зріджується. Система проста і надійна, але має низький ККД, оскільки крива охолодження для  $N_2$  не відповідає кривій охолодження для  $CH_4$ . (GTI, 2008a)

Одним з постачальників цього типу холодоагенту є Cryostar. Вони розробили систему, яку вони називають EcoRel для повторного зрідження викидів газу, БОГ, на суднах, що працюють на СПГ. Система EcoRel розроблена для боротьби з великими варіаціями потоків газу, вона міцна, проста в експлуатації і дозволяє швидко розпочати процес. (Кріостар, 2007) Ця система також застосовується для малих проектів на суші.

Система складається з одного компресора та одного турбодетандера у замкнутому циклі азоту, з одним електродвигуном, що приводить у рух компресор. Витягнута енергія в турборозширювачі використовується для керування стороною стиснення машини. Ця технологія не використовується в жодному проекті на материку, але вони мають 14 систем EcoRel на замовлення, які оснащать найбільші коли-небудь побудовані носії СПГ. (Рівольє, 2008)

Вимоги до зрідженого газу - вміст  $H_2O < 0,1 - 0,2$  ppmv та  $CO_2 < 25-50$  ppmv. Cryostar не має власної технології очищення, але вони переглядають різні технології, які можуть бути використані для видалення останнього  $CO_2$ . Вони хочуть мати можливість включити його в повний пакет. (Рівольє, 2008)



Іншим постачальником замкнутого циклу  $N_2$  є Air Liquide, і вони використовують цю технологію у своєму нещодавно представленому процесі виробництва ЗПГ із звалищного газу

### 3.2.3. Кріогенний цикл змішаного холодоагенту (MRC) [34].

Цикл змішаного холодоагенту складається з декількох ступенів розширювальних клапанів, фазових сепараторів та теплообмінників. (GTI, 2008a) Система має одну робочу рідину, яка є сумішшю  $N_2$ ,  $CH_4$  та інших вуглеводнів. Суміш холодоагентів розроблена так, щоб відповідати кривій охолодження для  $CH_4$ , що призводить до постійно охолоджуваного потоку газу і тим самим знижує потребу в енергії. Однак цей процес набагато складніший, ніж використання одного холодоагенту, і тому його важче зменшити. (Петтерссон та ін., 2007).

Постачальником цієї технології є Hamworthy. Вони володіють ліцензійними правами на запатентовану технологію MiniLNG™ для виробництва 7000 - 70000  $Nm^3$ ЗБГ / день (переведено з t ЗБГ / день), розроблену SINTEF. Вони використовують енергоефективний цикл змішаних холодоагентів із замкнутим циклом, побудований лише на стандартному обладнанні, що зменшує інвестиційні витрати. (Hamworthy, 2008) Унікальність завдяки їх технологіям, за словами пана Якобсена з Hamworthy, полягає в тому, що вони можуть використовувати пластинчасті реберні теплообмінники у своїй системі, що забезпечує низькі потреби в енергії для установки зрідження в таких масштабах (2008).

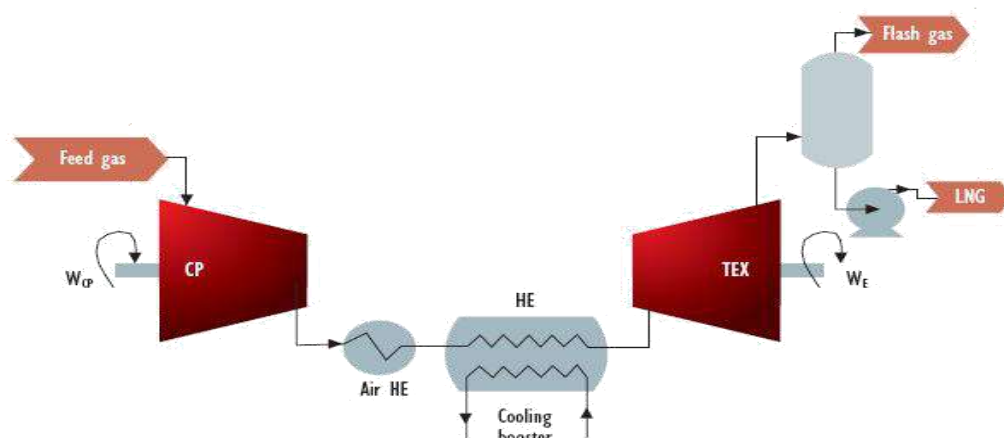
Перед зрідженням газ потрібно очистити та попередньо охолодити до  $-10^\circ C$ . Це відбувається в окремих контейнерах за звичайною технологією (PSA або TSA). (Якобсен, 2008)

Повністю оснащена пілотна установка, в п'ять разів менша за повномасштабну, працює з жовтня 2003 року, виробляючи 1400  $Nm^3$  ЗПГ / день. Ця технологія не використовується в жодних комерційних проектах, і вони не мають письмових контрактів, але зараз проводиться багато цікавих проектів. (Якобсен, 2008)

Іншим розробником малого циклу змішаного холодоагенту є GTI. Система подібна до системи, розробленої SINTEF. Linde BOC має ліцензію на цю технологію, а докомерційний прототип виробляє 2200 Нм<sup>3</sup> ЗБГ / день (перерахований з галонів / день) протягом більш тривалих періодів часу. (GTI, 2008с)

### 3.2.4. Кріогенна технологія відкритого циклу

У циклі з відкритим циклом холодоагент є частиною газового потоку. Загальний ескіз системи можна побачити на малюнку 12. Біогаз (подавальний газ) стискається (CP), а потім охолоджується до кімнатної температури в теплообмінниках (HE). Потім ЗБГ виробляється в турборозширювачі одночасно з вилученням роботи. Нарешті, будь-який N<sub>2</sub> відокремлюється від рідкого метану у резервуарі для спалаху. (Петтерссон та ін., 2007) [34].



**Рис. 3.7.** Схема із відкритим циклом. (Петтерссон та ін., 2007)

#### *Турбодетандер при падінні тиску газу*

Особливим застосуванням циклу з відкритою петлею є станції зниження тиску в газовій мережі, куди надходить газ високого тиску, а газ низького тиску відправляється. Тут розширення газу може відбуватися за допомогою турборозширювача. Частина потоку газу можна потім зріджувати, не



витрачаючи чи зовсім не витрачаючи електроенергію, оскільки робота, проведена в турборозширювачі, приводить у рух компресор. Цей процес є дуже високоефективним. (GTI, 2008a)

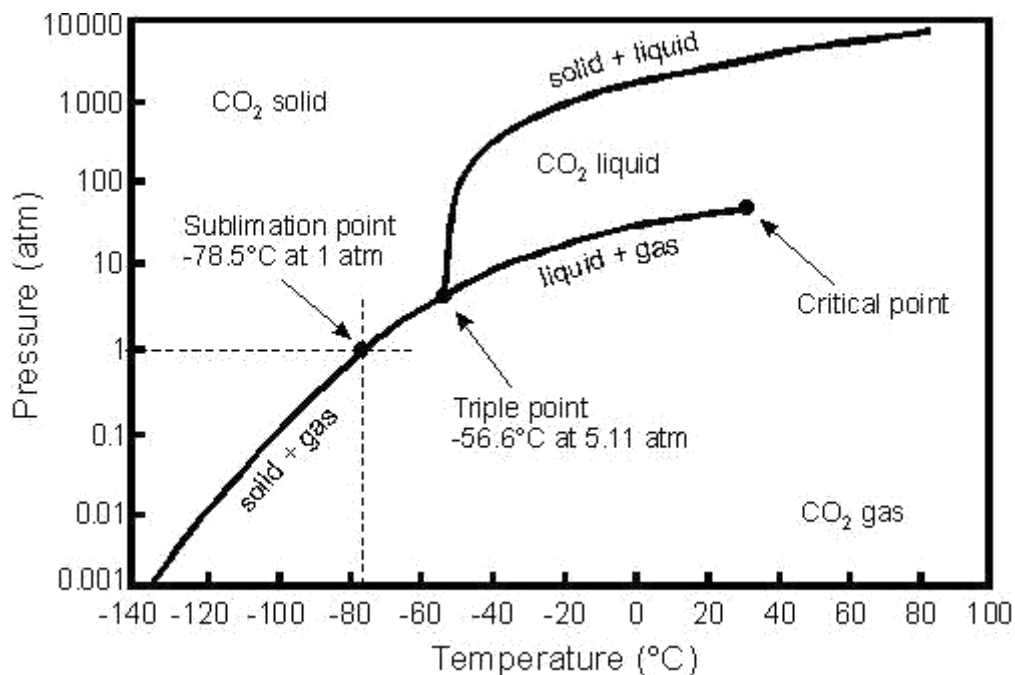
В подальшому біогаз зріджується на станціях, що скидають тиск, використовуючи падіння тиску для виробництва електроенергії, що рухає процес, повністю або частково. Чим більший перепад тиску, тим більше енергії можна витягнути. (Pettersson et al, 2007) Одним з розробників цієї технології є Айдахоська національна лабораторія, INL.

### **3.3. Рідкий CO<sub>2</sub> як компонент біогазу**

CO<sub>2</sub> часто називають парниковим газом, спричиняючи кліматичні зміни на землі через спалювання викопного палива, але CO<sub>2</sub> у рідкій або твердій фазі може використовуватися в багатьох комерційних цілях. З деякими методами рафінування біогазу, описаними в главі 4.1, чистий рідкий вуглекислий газ LCO<sub>2</sub> є побічним продуктом[34].

При атмосферному тиску CO<sub>2</sub> - це невидимий газ без запаху і смаку, важчий за повітря. Фазова діаграма на малюнку 15 показує, при яких температурах і тисках CO<sub>2</sub> знаходиться у твердій, рідкій та газовій фазі.

Цікавим спостереженням є те, що CO<sub>2</sub> не може існувати у рідкому стані під тиском 5,1 атм (~ 5,2 бар). Коли твердий CO<sub>2</sub> нагрівається, при атмосферному тиску, до -78,5 ° C, він сублімується безпосередньо до своєї газової фази, замість плавлення. Через цю властивість тверда фаза зазвичай називається сухим льодом, вона не тане. (Зміна, 2003)



**Рис. 3.8.** Діаграма фази тиск-температура для CO<sub>2</sub>. (Бенджамінссон, 2006)

Сухий лід використовується в комерційних цілях як холодоагент. Іншими прикладами можливого використання є карбонізація газуючих напоїв, як добриво в теплицях, при очищенні стічних вод та в вогнегасниках, якщо це знешкоджує повітря. (Air Liquide, 2008) [35].

В нашій роботі було визначено двох найбільших постачальників CO<sub>2</sub> у Швеції, а саме AGA та Air Liquide. Пан Люнгквіст з AGA каже, що було б цікаво видобувати CO<sub>2</sub> з установок, що модернізують криогенний біогаз, якщо обсяги достатньо великі, а об'єкт не дуже далеко. Він зазначає, що CO<sub>2</sub> є побічним продуктом у багатьох промислових процесах і що його надлишок. Багато компаній хочуть позбутися цього, щоб уникнути податків на CO<sub>2</sub>. AGA платить близько 0,1-0,5 шведських крон / кг CO<sub>2</sub> за необроблений газ залежно від необхідної обробки.

Сьогодні більшу частину CO<sub>2</sub> вони отримують із хімічної промисловості у Фінляндії, якщо вони мають власну очисну станцію та очищають газ до харчової якості. (Ljungkvist, 2008) AGA має 9 громадських заправних станцій для CO<sub>2</sub> (листопад 2008 р.) Та ще дві заплановані (AGA, 2008 р.).

Компанія Air Liquide отримує весь свій CO<sub>2</sub> від компанії Absolut у Крістіанстаді. Вони відносяться до якості харчових продуктів, і, як AGA, вони не платять багато за сирий газ. Вони отримували запити від установ з рафінування біогазу, але ці установки були занадто далеко, щоб представляти економічний інтерес. (Петтерссон, 2008)

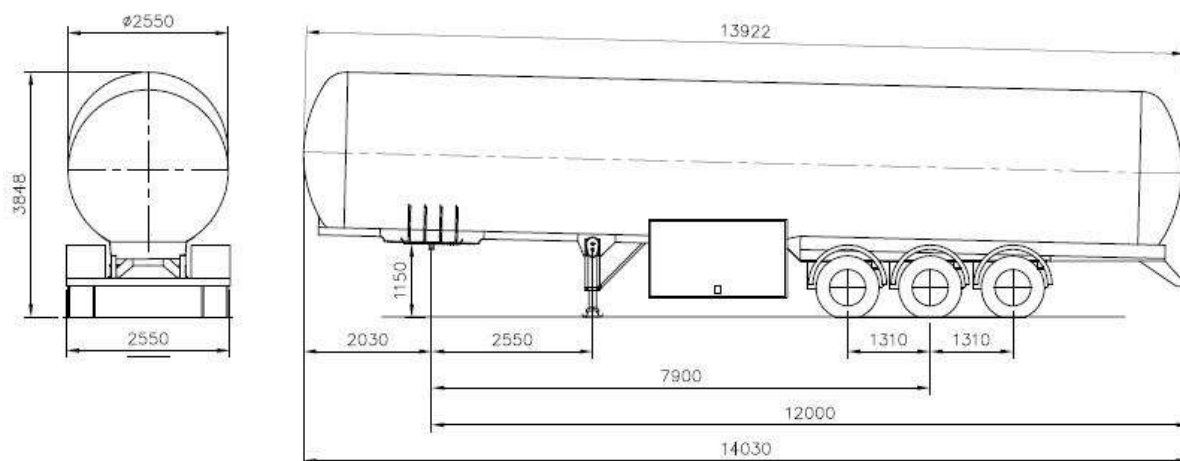
У багатьох випадках застосування CO<sub>2</sub> не обов'язково з якістю харчових продуктів, якщо газ не пахне, не має поганого смаку або не містить токсичних сполук. Однак проблема полягає в тому, що AGA і Air Liquid не можуть транспортувати та зберігати харчовий та нехарчовий якісний газ в одних цистернах, що означає, що їм доведеться інвестувати в більше обладнання.

Якщо джерело CO<sub>2</sub> недостатньо велике, це не є економічно стійким. (Ljungkvist, 2008; Pettersson, 2008) Кріогенні рафінуючі заводи, мабуть, були б невеликим джерелом CO<sub>2</sub>, і тому можна припустити, що потенціал продати продукт AGA або Air Liquide невеликий[36].

Однак існує можливість продати газ безпосередньо кінцевому споживачу. Перевага LCO<sub>2</sub> від кріогенного оновлення полягає в тому, що він дуже чистий з самого початку і не потребує особливого лікування. Це означає, що його, мабуть, можна продати набагато дешевше, ніж CO<sub>2</sub> від AGA та Air Liquide. Наша робота зосереджена на застосуванні, де CO<sub>2</sub> використовується як альтернатива викопному паливі. CO<sub>2</sub> вважається кращою альтернативою, якщо він походить як побічний продукт і якщо виробництво CO<sub>2</sub> не впливає на виробництво основного продукту. Таким чином він врешті-решт викидається в атмосферу, але, використовуючи його на додатковому етапі, можна замінити інше джерело викопного палива. (Thermo King,

### **3.4. Доставка та транспортування ЗБГ**

Коли ЗБГ доставляється на віддалені заправні станції або сховища, він транспортується у вакуумних ізольованих посудинах під тиском. Одним виробником цих напівпричепів є Cryo AB, а розміри стандартно обладнаного напівпричепа, придатного для нордичних логістичних умов, можна побачити на малюнку 13.



**Рис. 3.9.** Стандартно обладнаний напівпричіп / повний причіп для перевезення СПГ / ЗПГ. (Кріо А.Б., 2008)

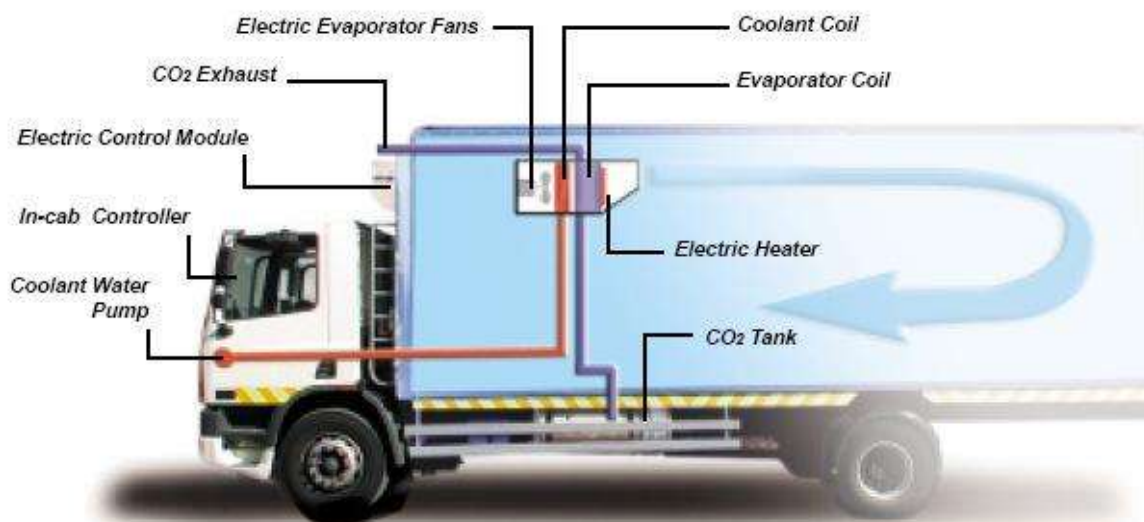
Цей причіп оптимізований для перевезення ЗПГ / ЗПГ і має ємність резервуара 56000 літрів (~ 33000 Нм<sup>3</sup> ЗПГ). Він має вакуумну ізоляцію, а витік тепла становить менше 0,9% від максимального корисного навантаження ЗБГ за 24 години. Максимальне корисне навантаження становить 83,7% швидкості заповнення при 0 бар (г) (= 19 730 кг).

Джерелом тепла є навколишнє повітря, і тепло, яке витікає, підвищує тиск ЗБГ. Максимальний робочий тиск - 7,0 бар (г). Якщо цей тиск перевищено, газ подається в атмосферу через запобіжний клапан. (Кріо А.Б., 2008)

### **3.4.1. Контроль кріогенної температури транспортування ЗБГ**

Звичайним способом охолодження контрольованих за температурою товарів під час транспортування є використання дизельної системи охолодження з фторованими холодоагентами. Сьогодні багато компаній хочуть зарекомендувати себе як екологічно безпечні, і використання

криогенних систем з контролем температури є однією з альтернатив. Постачальником таких систем у Швеції є Ingersoll-Rand (відомий як NO Nilsson Service AB). Вони постачають запатентовані системи від Thermo King. (Петтерссон та ін., 2007) схему над вантажівкою, обладнаною системою охолодження CO<sub>2</sub>, можна побачити на малюнку [36].



**Рис. 3.10.** Повна криогенна система, встановлена у вантажівці, використовує 100% CO<sub>2</sub> для контролю температури транспорту. (Thermo King, 2003)

Рідкий CO<sub>2</sub> з накопичувального бака випаровується в котушці випарника. Котушка випарника герметична, щоб CO<sub>2</sub> не потрапляв у вантажний простір. Випарений CO<sub>2</sub> поглинає тепло з регульованою температурою повітря, яке циркулює над котушкою та через вантажний простір. Коли витягується вся енергія, CO<sub>2</sub> викидається над дахом. Тепло для розморожування береться з охолоджуючої рідини двигуна автомобіля. Це джерело тепла також використовується, якщо вантажівка розподіляє інші товари, а температура на вулиці низька. (Thermo King, 2003)

Представлена вище система використовується декількома постачальниками охолоджених та заморожених товарів, а NO Nilsson доставила близько 150 штук. (Smedbro, 2008)

## ВИСНОВКИ

1. Зріджений біогаз газ (ЗБГ) – це не тільки джерело імпорту, але й засіб збільшення внутрішнього виробництва В Україні цей напрям наразі не розвинено.
2. ЛБГ дає можливість: - віртуального трубопроводу  
- заміни імпортованому паливу на транспорті
3. ЗБГ це еко-дружнє низьковуглецеве паливо (на один атом вуглецю чотири атоми водню)
4. В країнах ЕС і світу ЗБГ та біометан розвиваються швидкими темпами (10% зростання)
5. Біогаз із гною тварин та / або зелених відходів є прекрасним джерелом для виробництва зрідженого паливного газу.  
Перед зрідженням біогаз потрібно висушити та видалити домішки, як CO, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, тощо. Це відбувається за допомогою криогенних методів
6. На основі попиту українських споживачів, фірми наприклад Cryoport може постачати установку з рафінування біогазу, а також установки зрідження.

## СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Альтернативні палива: підручник : підручник / А. Д. Кустовська, С. В. Іванов, Є. О. Бережний. — К. : НАУ, 2014. — 624 с.
2. Сжиженный метан как транспортное топливо. – [Электронный ресурс].
3. Режим доступа: <http://lngas.ru/natural-gas-lng/szhizhennyj-metantransportnoe-toplivo.html>.
4. Салич В.Л. Использование природного газа а технологическом цикле испытаний ракетных двигателей малой тяги для основных отечественных и международных космических программ // Gas word. – 2017. –

№ 39. – С. 28-29.

5. Ашихмина Т.В., Сармин Д.В., Угланов Д.А., Использование ёмкости высокого давления с криогенной заправкой как хранилища-регазификатора для автономных комплексов газоснабжения и железнодорожного транспорта // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. – 2011. – № 5 (29). – С. 16-22.

6. BP Statistical Review of World Energy. Acknowledgements Data compilation Centre for Energy Economics Research and Policy. – Heriot-Watt University. – 2016. – 45 p.

7. Высоцкий В.И., Фельдман С.Л. Нефтегазовая промышленность мира. Справочно-информационный обзор. □ 2014. □ 63 с. – [Электронный ресурс].

8. Режим доступа: <http://docplayer.ru/26111723-eftegazovayapromyshlennost-mira-spravочно-informacionnyy-obzor.html>

9. Некоммерческая организация GIIGNL. – [Электронный ресурс]. Режим доступа: [www.giignl.com](http://www.giignl.com).

10. Баррон Р.Ф. Криогенные системы / Р.Ф. Баррон. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 408 с.

11. Герш С.Я. Глубокое охлаждение / С.Я. Герш. – М.: Госэнергоиздат, 1957. – Ч.1. – 392 с.

12. Дорожкин В.Ю., Мастобаев Б.Н. Северные и южные заводы по сжижению природного газа. Сравнение технологий подготовки газа // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20. – № 1. – С. 123-134.

13. Barron, R., F. (2005) *Cryogenic technology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

14. Benjaminsson, J. (2006) *Nya renings- och uppgraderingstekniker för biogas*. Report SGC163. Svenskt Gastekniskt Center.

15. Berglund, M. and Borjesson, P. (2003) *Energianalys av biogassystem*. Report nr Lunds Tekniska Hogskola. Institutionen for teknik och samhalle. Avdelningen for miljo- och energisystem.



16. Chang, R. (2003) *General chemistry – the essential concept*. 3rd ed. International ed. The McGraw-Hill Companies.
17. Cryo AB (2008) *Technical specification 600113879-0 for LNG cryogenic transport vessel – optimized for liquid natural gas*. Cryo AB. Gothenburg. Sweden.
18. Cryostar (2007) *Special report – reliquefaction system EcoRel*. The Cryostar magazine. No 10. Information material from Rivollier, C., Key account manager, Clean Energy, Cryostar SAS, 2008-07-04
19. Cryostar (2008) *LCNG refuelling station equipment*. Information material from Heisch, P., Sales engineering, Filling & refuelling stations, Cryostar, 2008-07-07
20. Energimyndigheten (2006) *Effektivare primärenergianvändning - En uppföljning av måluppfyllelse avseende EG-direktivet om effektivare slutanvändning av energi och om energitjänster mellan åren 1991 till 2004*.
21. Report ER 2006:32. Statens Energimyndighet. Energimyndigheten. (2008). *Produktion och användning av biogas år 2006*.
22. Report ER 2008:02. Sweden:Statens Energimyndighet.Gasakademin (2006) *Energigas och miljö*. 2nd ed. Svenskt Gastekniskt Center.
23. Kaj, L., Andersson, J., Palm, Cousins, A., Remberger, M., Brorstrom-Lunden,E. and Cato, I. (2005) *Results from the Swedish national screening programme 2004, Subreport 4: Siloxanes*. Report B1643. IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.
24. Naslund, M. (2003) *Energigasteknik*. 2nd ed. Svenska Gasforeningen and svenskt Gastekniskt Center. Svenska Gasforeningens Service AB
25. Persson, A. Rydstrand, C. and Hedenskog, P. (2005) *Allt eller inget – Systemgränser för byggnaders uppvärmning*, AF-Energi & Miljo AB, Statens Energimyndighet
26. Persson, M. (2003) *Utvärdering av uppgraderingstekniker för biogas*. Rapport: SGC 142. Svenskt Gastekniskt Center.
27. Persson, M. and Wellinger, A. (2006) *Biogas upgrading and utilisation*. IEA Bioenergy.



28. Pettersson, A., Losciale, M. and Liljemark, S. (2006) *LCNG-stuide – möjligheter med LNG i fordonsgasförsörjningen i Sverige*. Report SGC 167. Vattenfall Power Consultant. Svenskt Gastekniskt Center.
29. Pettersson, A., Losciale, M. and Liljemark, S. (2007) *LCMG – Pilotprojekt för LMG som fordonbränsle i Sverige*. Report SGC 177. Vattenfall Power Consultant. Svenskt Gastekniskt Center.
30. Prometheus-Energy (2008) *The World's first commercial LFG-to-LNG project at the Frank R. Bowerman Landfill*. Information material from Barclay, J., Chief Technology Officer, Prometheus-Energy, 2008-07-08
31. SBUF (Svenska Biogasforeningen), SGC (Swedish Gas Centre) and Gasforeningen (2008) *Rapport: Biogas urgödsel, avfall och restprodukter – goda svenska exempel*. Svenska Biogasforeningen, Swedish Gas Centre and Svenska gasforeningen.
32. Scandinavian GtS (2008) *GPP-unit®, GTP-filter and TCR-unit*. Information material from Kattstrom, H., Scandinavian GtS AB, 2008-06-16 SGC (Swedish Gas Centre) (2007)
33. *BIOGAS: Basic data on biogas – Sweden 2007*. Malmo: GLN Reklambyrå AB. Thermo King (2008) *CO2 aggregat för frys-, kyl- och värmetransporter*. Thermo King Corporation. Ingersoll-Rand Company.
34. Uppenberg, S., Almemark, M., Brandel, M., Lindfors, L-G., Marcus, H-O., Stripple, H., Wachtmeister, A. and Zetterberg, L. (2001) *Miljöfaktabok för bränslen – del 1. Huvudrapport – Resursförbrukning och emissioner från hela livscykeln*. IVL report B 1334A-2. IVL
35. Svenska Miljöinstitutet AB. Vanzetti Engineering (2008a) *Focus on Vanzetti Engineering technology and expertise in the LNG business*. Information material from Griglio, V., Vanzetti Engineering, 2008-07-14
36. Vanzetti Engineering (2008b) *LNG applications, Cryogenic reciprocating pumps: VT-1 and VT-2 series, LNGsubmerged pump: ARTIKA series*. Information material from Griglio, V., Vanzetti Engineering, 2008-07-14