

ДОКУМЕНТАЦИЈА ТЕХНИЧКОГ РЕШЕЊА

„Пречишћавање биогаса произведеног у централном постројењу за пречишћавање отпадних вода у циљу елиминисања водоник-сулфида (H₂S)“

Аутори техничког решења

- Др Милун Бабић, ред. проф,
- Др Милан Деспотовић, ван. проф.
- Др Рајко Чукић, асистент
- Др Небојша Јовичић, ван. проф.

Наручилац техничког решења

- Министарство за науку и заштиту животне средине

Корисник техничког решења

- Град Крагујевац, ЈКП „Водовод и канализација“

Година када је техничко решење урађено

- 2008-2010

Област технике на коју се техничко решење односи

- Процесна техника, Инжењерство заштите животне средине

1. Опис проблема који се решава техничким решењем

Као нуспроизвод процеса пречишћавања отпадних вода настаје биогаз, који представља значајан алтернативни извор енергије, који се може користити за производњу топлотне енергије, за производњу електричне енергије (слика 1), као гориво у транспорту, или се пак, може убацивати у постојећу гасоводну мрежу природног гаса. Састав биогаза варира од тренутних својстава отпадних вода које се прерађују и технолошког поступка. Произведни биогаз се састоји од горивих и негоривих компоненти, од којих су најприсутнији метан (CH_4) и угљендиоксид (CO_2), а у извесној мери су заступљени и водена пара (H_2O), азот (N_2), кисеоник (O_2), водоник (H_2), амонијак (NH_3), и водониксулфид (H_2S).



Слика 1. Комбинована производња топлотне и електричне енергије од биогаза у СНР постројењу

Водониксулфид је веома отровно једињење, чак и при веома ниским концентрацијама у ваздуху и има изразито корозивна својства. Има карактеристичан мирис на покварена јаја, а његова токсичност се пореди са токсичношћу цијанида. Сагоревањем водониксулфида настају сумпордиоксид (SO_2) и сумпортриоксид (SO_3), који такође представљају веома опасна једињења која нападају систем за дисање људи и животиња, а у додиру са водом доприносе стварању киселих киша, које представљају главни узрок изумирању шума, и изузетно су агресивне за металне конструкције и грађевине. Због тога водониксулфид представља непожељно једињење у саставу биогаза и потребно га је одговарајућим поступцима уклонити.

2. Стање решености проблема у свету – приказ и анализа постојећих решења

Постојећа решења која се користе за уклањање водониксулфида могу се сврстати у две основне категорије [9]: (а) биолошка десумпоризација, код које се користе микробиолошки процеси у којима микроорганизми уклањају водониксулфид, тако што га конвертују у сумпор, и (б) хемијска десумпоризација која у ту сврху користи соли различитих метала.

Најчешћи комерцијални методи за уклањање водониксулфида из биогаза су:

- Дозирање ваздуха или кисеоника у дигестор, - најједноставнији начин десуморизације јесте додавање кисеоника или ваздуха у дигестор или у резервоар за складиштење биогаза. У зависности од температуре, времена реакције и количине додатог ваздуха, односно кисеоника, концентрација водониксулфида може се смањити до 95%. Код оваквих решења морају се предузети безбедносне мере да би се избегло предозирање ваздуха, како је биогаз у ваздуху експлозиван у зависности од садаја метана,
- Биолошки филтери, - код великих дигестора често се користи комбинована процедура абсорпције у воденим скруберима и биолошке десумпоризације. У овом случају се или сирова отпадна вода или муљ уводе у филтер, у који се такође уводи и биогаз са супротносмерним кретањем. Пре увођења биогаз у овакав филтер додаје му се 4-6% ваздуха. Површина слоја филтера обезбеђује неопходну површину скрубовања, као и за приањање одговарајућих микроорганизама. Овакав систем примењен је у неколико инсталација за третман индустријских отпадних вода и у многобројним пољопривредним дигесторима у Данској,
- Дозирање гвожђе-хлорида у дигесторски муљ, - гвожђе-хлорид се може директно убацивати у дигестор или додати муљу у таложницима. Гвожђе-хлорид реагује са водониксулфидом формирајући гвожђе-сулфид. Овај метод је врло ефикасан при редуковању великих концентрација водониксулфида, али је мање ефикасан у одржавању нижег и стабилног нивоа водониксулфида код захтева за коришћењем у средствима транспорта. Због тога се овај метод користи углавном као парцијални процес да би се избегла корозија у накнадној опреми за пречишћавање. Инвестициони трошкови овог метода су ниски јер они укључују само резервоар за складиштење гвожђе-хлорида и пумпу за дозирање. Али са друге стране оперативни трошкови су прилично високи због високе цене гвожђе-хлорида,
- Дозирање гвожђе-оксида, - водониксулфид лако реагује са гвожђе-хидроксидам или оксидима до гвожђесулфида. Ова реакција је благо ендотермна, па је неопходна минимална температура од отприлике 12°C да би се обезбедила неопходна енергија, а оптимални услови за одвијање реакције су између 25 и 50°C. Како реакција са гвожђе-оксидам захтева воду биогаз који се третира не би требало да буде исувише сув. Међутим требало би избећи кондензацију јер гвожђе-оксид (пелети, зрна итд.) се слећују у присуству воде што смањује површину реакције. Формирани гвожђесулфид може се оксидовати помоћу ваздуха, тако да се гвожђе-оксид регенерише. Добија се поново гвожђе-оксид и елементарни сумпор. Овај процес је веома егзотерман, тако да се приликом регенерације ослобађа велика количина топлоте. Због тога увек постоји опасност од самозапаљења. Формирани елементарни сумпор остаје на површини и прекрива површину активног гвожђе-оксида. После одређеног броја циклуса у зависности од концентрације гвожђе-оксида, или хидроксида, слој је потребно заменити новим. Уобичајено овакве инсталације имају два реакциона слоја. У првом се врши десумпоризација биогаза, а у другом регенерација помоћу ваздуха. Процес десумпоризације ради са стакленом вуном прекривеном рђом. Међутим, везивни капацитет је прилично мали због мале контактне површине,
- Дрвени чипс прекривен слојем гвожђе-оксида, - овакав материјал има већу контактну површину у односу на запремину. Такође, однос површине према тежини је веома добар захваљујући ниској густини дрвета. Отприлике 20г водониксулфида може се везати за 100г чипса гвожђе-оксида. Примена овог метода је веома популарна, нарочито у САД,

- Пелети гвожђеоксида, - највећи однос површине према запремини постиже се пелетима који су направљени од црвеног муља, који се добија као отпадни производ процеса производње алуминијума. Међутим, густина ових пелета је много већа него што је густина дрвеног чипса. При концентрацијама водониксулфида између 1000 ppm и 4000 ppm укупно 50г се може издвојити на 100г пелета. Већина постројења за пречишћавање отпадних вода у Немачкој и Швајцарској, које не поседују дозирање гвожђехлорида, опремљени су инсталацијама са пелетима гвожђеоксида,
- Пречишћавање у воденим скруберима, - пречишћавање у воденим скруберима је чисто физички апсорпциони процес, који се може користити за селективно уклањање водоник сулфида,
- Пречишћавање у скруберима са селексом, - овај вид пречишћавања је као и претходни чисто физички апсорпциони процес. Селексол је заштитно име раствора који се у највећој мери састоји од диметилетера полиетиленгликола,
- Пречишћавање у скруберима натријумхидроксидом, - раствор натријумхидроксида (NaOH) у води повећава апсорпциони процес, који сада више није чисто физичке, него је и хемијски. Натријумхидроксид реагује са водониксулфидом формирајући натријум-сулфид, или натријум-водониксулфид. Обе ове соли су нерастворљиве и процес није регенеративан. Пошто је апсорпциони капацитет воде побољшан, потребне су мање количине воде, и смањени су захтеви за рецикулацијом. Главни недостатак представља формирање великих количина воде која је контаминирана натријумсулфидом.

3. Суштина техничког решења

Суштина овог техничког решења је уклањање водониксулфида из биогаса који настаје у постројењу за пречишћавање отпадних вода. У ту сврху користи се уређај са барботажним контактом гасних мехурова кроз течност.

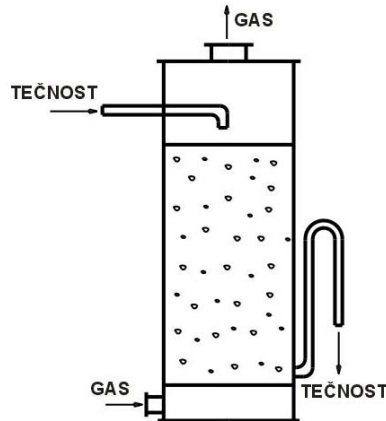
Заједничко својство ових уређаја је то да се гас доводи испод течности и да у виду мехурова пролази кроз течност. Према томе, овде је течност континуална а гас дисконтинуална фаза. Начин дисперговања гаса зависи од његовог протока. При малом протоку формирају се мехурови исте величине и откидају у подједнаким размацама. При повећању протока мехурови су све ближи један другом и при неком критичном протоку формира се ланац мехурова. Изнад критичног протока мехурови се повећавају, деформишу а затим долази до интензивног ковитлања гасно – течне смеше, формирајући пену која се коначно на површини распрскава у капи. Да би се добила што већа контактна површина гас – течност, користе се механичке мешалице или циркулационе пумпе, у циљу добијања што ситнијих мехурова.

4. Детаљан опис техничког решења (укључујући и пратеће илустрације и техничке цртеже)

Уређаји са барботажним контактом гасних мехурова кроз течност могу се класификовати у три категорије:

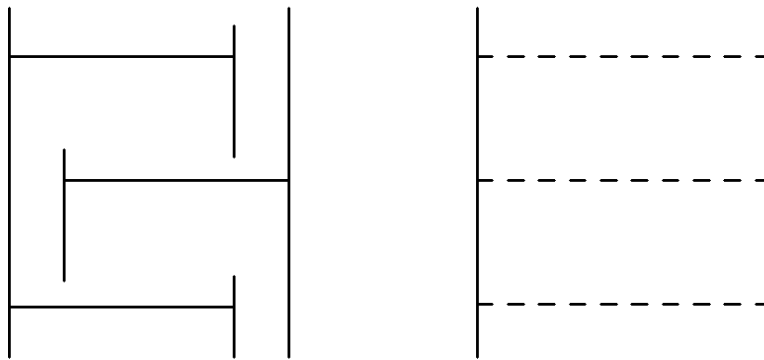
- Барботажна колона,
- Колоне са подовима, и
- Аератор са мешањем.

Barbotажna kolona (слика 2) predstavlja uređaj kod kojeg se gas kroz porozno dno uvodi u kolonu, u kojoj se nalazi течност која protiče suprotnosmerno или istosmerno sa gasom.



Слика 2. Приказ начина пречишћавања биогаса у барботажној колони

Код колоне са подовима течност или хоризонтално протиче преко пода од доводног до одводног сливника, остварујући унакрсан ток са гасом који пролази кроз под одоздо навише (слика 3а), или гас и течност супротносмерно пролазе кроз исте отворе на поду (слика 3б). Код ових уређаја користе се звонасти, ситасти и вентилски подови.



а)

б)

Слика 3. Шематски приказ колоне са подовима

Звонасти подови су најстарији и најчешће коришћени у апсорпцији и ректификацији. Погодни су због приличне флексибилности протока фаза. гас долази одоздо, пролази кроз камин испод звона, затим кроз ануларни простор звона и прорезе. прорези могу бити трапезни, троугаони или правоугаони (најчешће коришћени).

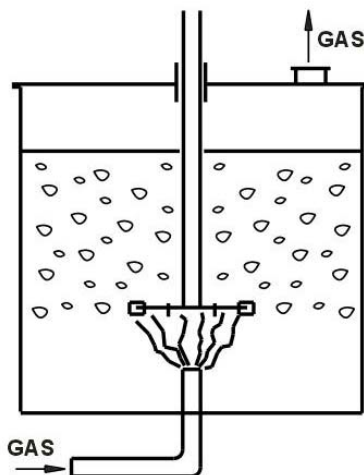
Ситасти подови су, једноставно, подови са избушеним рупама, нешто мањим при проласку гаса а нешто већим при проласку паре. Ниво течности на поду одржава се притиском гасне

фазе одоздо. Отвори су најчешће округле рупе пречника 3-12 мм, најчешће око 6 мм. Алтернативно решење су решеткасти подови са отворима у виду прореза, што је врло јефтина конструкција.

Вентилски подови представљају везу између звонастих и ситастих подова. У избушене отворе у поду вертикално се постављају поклопци који се издижу или спуштају, у зависности од протока фаза, пре свега гасне фазе. Теже да замене звонасте подове. Постоји више конструктивних типова вентилских подова:

- лебдећи вентил,
- балансни вентил,
- флеху-трау итд.

Посебан тип барботажног уређаја представља уређај са механичким мешањем гаса у течности - аератор са мешањем (слика 4). Овај уређај користи се када је потребно провести велику количину гаса кроз течност и да се, при томе, оствари велика контактна површина.



Слика 4. Шематски приказ аератора са мешањем

Ово техничко решење представља барботажну колону са звонастим подовима код које се степен апсорбовања креће око 0.9 за разлику од колоне без подова код које је степен апсорбовања 0.3 – 0.5.

У циљу повећања ефикасности и смањењу габарита по колони овај апсорбер састављен је од више сукцесивно постављених колона.

Довођење гаса у апсорбер врши се компресором док се мешање апсорбента обавља циркулационом пумпом. Број, проток и снага пумпи и компресора утврђени су након детаљног прорачуна.

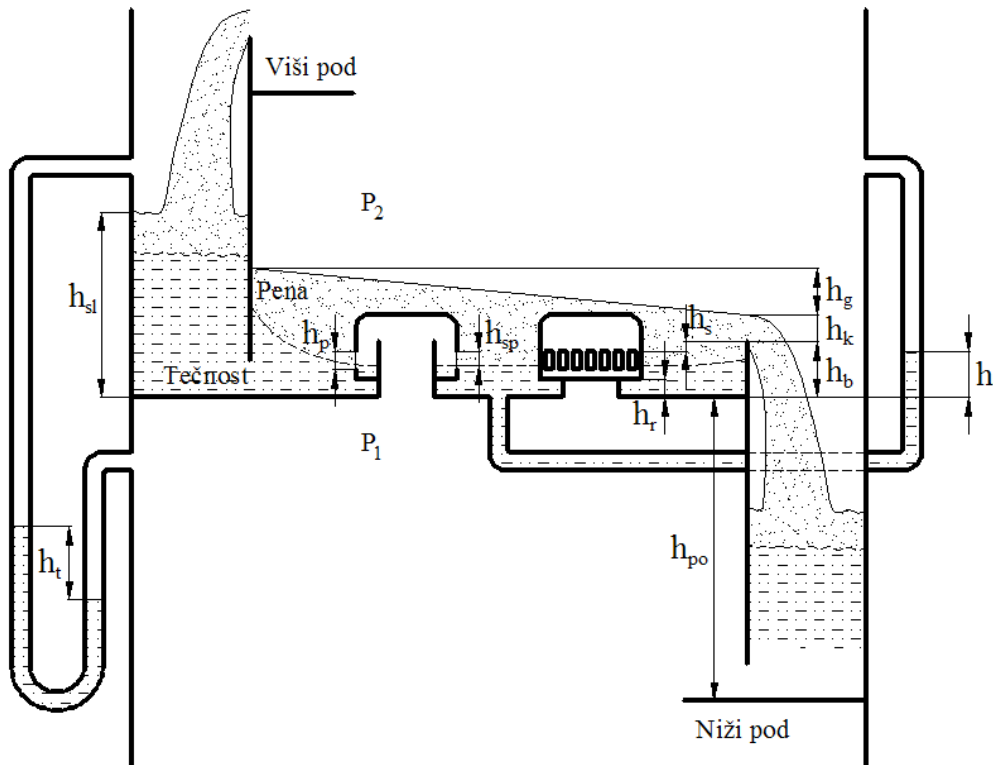
Као додатна опрема на овом техничком решењу пожељно је присуство мерача притиска као и мерача процентуалне концентрације метана у биогазу, који се постављају на улазу и излазу из апсорбера.

Као апсорбент користи се раствор калцијумхидроксида (200 г/л) због његове ниске цене и велике ефикасности.

Апсорпциони суд (апсорбер) за пречишћавање биога састоји се од колоне (кућиште апсорбера) и већег броја подова који повећавају контактну површину између течне и гасовите фазе.

Основне димензије колоне су пречник основе и висина. Пречник основе колоне одређен је на основу пречника доводне цеви гаса у апсорбер, док је висина одређена у зависности од броја подова и њиховог међусобно растојања.

Полазни параметри који су служили за добијање основних димензија пода и његових саставних делова су: проток течне фазе кроз апсорбер, проток гасовите фазе кроз апсорбер и брзина кретања гаса кроз апсорбер. Шематски приказ пода апсорбера приказан је на слици 5, а изглед самог пода на слици 6.



Слика 5. Шематски приказ звонастог пода

Ознаке на слици 5 имају следећа значења:

h_{po} – растојање између подова

h_p – висина прореза на звону

h_{sp} – висина слободног дела прореза на звону

h_r – размак између ивице звона и пода

h_b – висина бране

h_s – висина статичког слоја течности (изнад прореза на звонима)

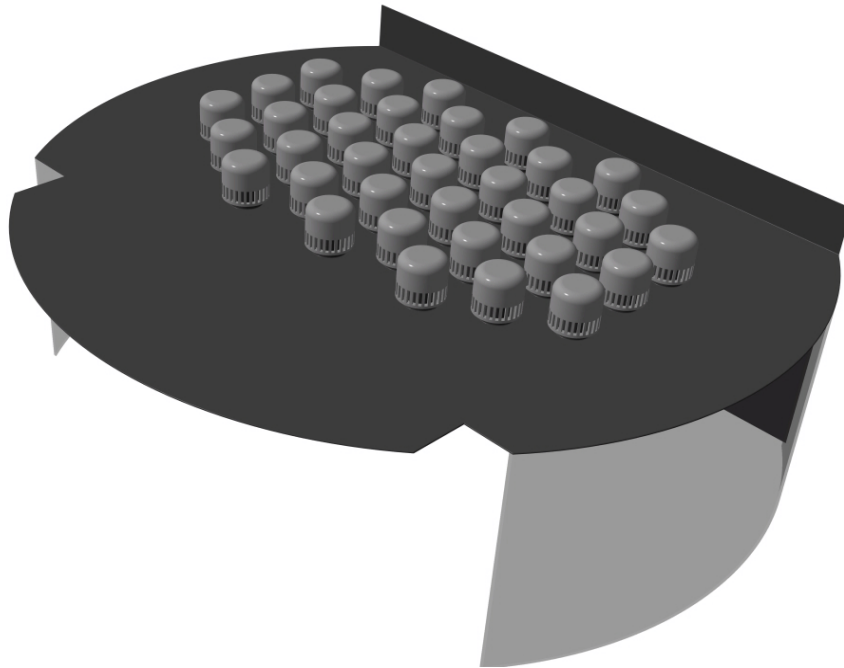
h_k – висина преливне течности изнад бране

h_g – висина хидрауличног градијента

h_{sl} – висина дисперзије у сливнику

h_e – ефективна висина течности

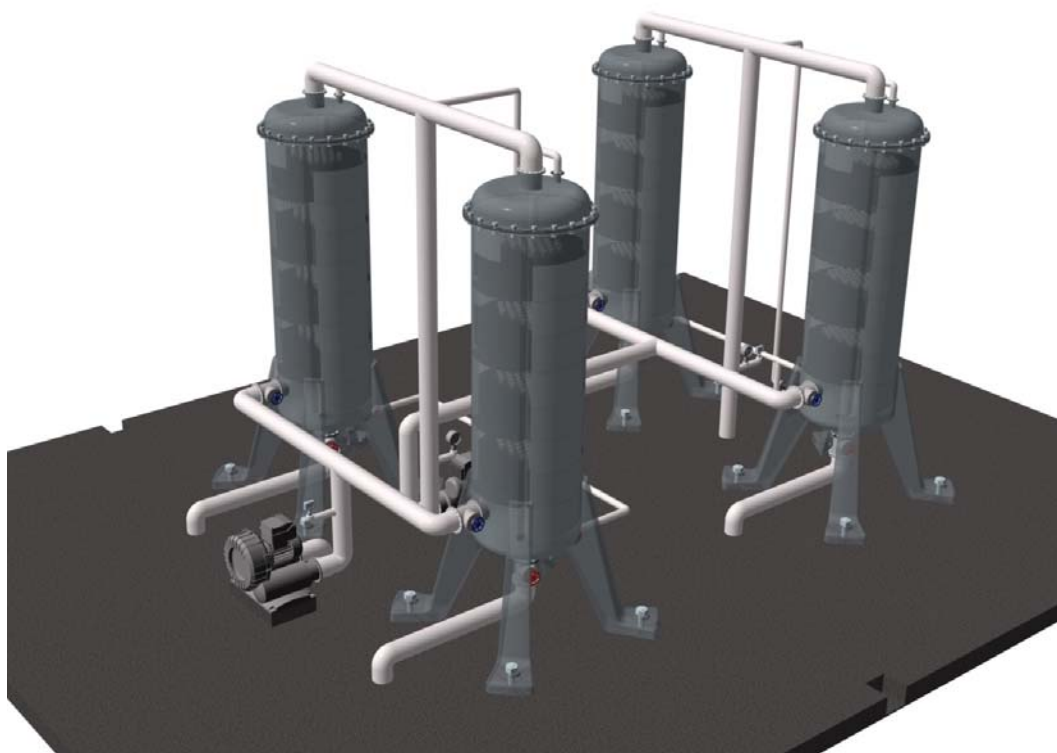
l_b – дужина бране на поду



Слика 6. Изглед пода апсорбера у 3Д моделу

Свака колона састоји се од 8 подова, на сваком поду уграђено је 37 звона, а пад притиска на поду је 0.15 bar.

На слици 7 дат је приказ 3Д модела постројења за пречишћавање биогаз од водониксулфида, а на слици 8 3Д приказ овог техничког решења у оквиру самог постројења за пречишћавање отпадних вода.



Слика 7. 3Д приказ модела постројења за пречишћавање биогаз од водониксулфида



Слика 8. 3Д приказ модела постројења за пречишћавање биогаз од водониксулфида у оквиру постројења за пречишћавање отпадних вода

5 Литература

1. Steven McKinsey Zicari, Removal Of Hydrogen Sulfide From Biogas Using Cow-Manure Compost, Cornell University, 2003.
2. Jerry Hughes Martin, A New Method to Evaluate Hydrogen Sulfide Removal from Biogas, Raleigh, North Carolina, 2008.
3. D N Subbukrishna, S Dasappa, P J Paul and NKS Rajan, Hydrogen Sulfide Removal From Biogas By Iset Process, Combustion Gasification Propulsion Laboratory, Department of Aerospace Engineering, Indian Institute of Science
4. M.S. Horikowa, R. Rossi, M.L. Gimenes, C.M.M., Costa, and M.G.C da Silva; Chemical Absorption of H₂S for Biogas purification; Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 21, No.03, pp 415 – 422, July – September 2004.
5. Hao, J., P Rice and S. Stern. 2002. Upgrading low-quality natural gas with H₂S - and CO₂ - selective polymer membranes-part I. process design and economics of membrane stages without recycle streams. *Journal of Membrane Science* 209(1):177–206.
6. Chiang, A. S. T. and Y.-W. Chen (1987). "Selective Removal of Hydrogen Sulfide Pollutant with Zinc oxide." National Taiwan University, Taipei: 199-206.
7. Wubs H.J and Beenackers A.A.C.M; Kinetics of h₂S Absorption into Aqueous Ferric Solutions of EDTA and HEDTA, AIChE Journal, Vol. 40, No. 3, pp 433 – 444, 1994.
8. Gas Technology Products, Meeting Today's Challenges For Sulfur Removal/Recovery, <http://www.gtp-merichem.com>
9. Renewable Energy Concepts, Desulfurization - Biogas treatment, <http://www.renewable-energy-concepts.com/biomass-bioenergy/anaerobic-methane-digester/biological-desulfurization.html>

Одлуком Наставно-научног већа Машинског факултета у Крагујевцу број 01-1/1128-14 од 22. 04. 2010. године именовани смо за рецензенте предлога техничког решења:

„Пречишћавање биогаса произведеног у централном постројењу за пречишћавање отпадних вода у циљу елиминисања водоник-сулфида (H₂S)“
аутора: Милун Бабић, Милан Деспотовић, Рајко Чукић, Небојша Јовичић. На основу предлога овог техничког решења подносимо следећи

04 JUN 2010

ИЗВЕШТАЈ

01-1/1687

Техничко решење **„Пречишћавање биогаса произведеног у централном постројењу за пречишћавање отпадних вода у циљу елиминисања водоник-сулфида (H₂S)“** аутора: Милун Бабић, Милан Деспотовић, Рајко Чукић, Небојша Јовичић, реализован 2008-2010 године, приказано је на 10 страница формата А4, писаних 11 фонтом, проредом 1, садржи 8 слика. Састављено је од следећих поглавља:

1. Опис проблема који се решава техничким решењем
2. Стање решености проблема у свету – приказ и анализа постојећих решења
3. Суштина техничког решења
4. Детаљан опис техничког решења (укључујући и пратеће илустрације и техничке цртеже)
5. Литература

Техничко решење припада области научно-технолошких услуга, услуге индустријске анализе и истраживања (класа 42).

Наручилац техничког решења је **Министарство за науку и заштиту животне средине**, реализовано је у оквиру рада на пројекту: **Унапређење енергетске и еколошке ефикасности централног постројења за пречишћавање отпадних вода за град Крагујевац – Цветојевац.**

Основне идеје као и резултати за ово техничко решење још нису објављени у часописима. Примена предложеног техничког решења предвиђена је у централном постројењу за пречишћавање отпадних вода за град Крагујевац у Цветојевцу.

МИШЉЕЊЕ

Аутори техничког решења „Пречишћавање биогаза произведеног у централном постројењу за пречишћавање отпадних вода у циљу елиминисања водоник-сулфида (H₂S)“, су јасно приказали, теоријски обрадили и имплементирали комплетну структуру техничког решења.

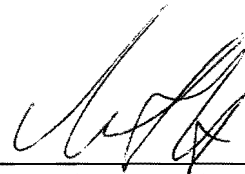
Предложено техничко решење написано је на основу потребе за пречишћавањем биогаза који се добија процесом прераде отпадних вода, у циљу побољшања његових својстава, односно калоричне моћи, као и рад унапређења заштите животне средине.

На основу описа техничког решења могу се донети следећи закључци:

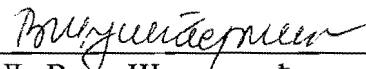
1. Ово техничко решење састоји се од колоне (кућиште апсорбера) и већег броја подова који повећавају контактну површину између течне и гасовите фазе.
2. У циљу повећања ефикасности и смањења габарита по колони овај апсорбер састављен је од више сукцесивно постављених колона.
3. Свака колона састоји се од 8 подова, на сваком поду уграђено је 37 звона, а пад притиска на поду је 0.15 bar.
4. Довођење гаса у апсорбер врши се компресором док се мешање апсорбента обавља циркулационом пумпом.
5. Као апсорбент користи се раствор калцијумхидроксида (200 г/л) због његове ниске цене и велике ефикасности.
6. Полазни параметри који су служили за добијање основних димензија пода и његових саставних делова су: проток течне фазе кроз апсорбер, проток гасовите фазе кроз апсорбер и брзина кретања гаса кроз апсорбер.
7. Ово техничко решење представља ефикасан начин за уклањање непожељног водонисулфида из биогаза који се добија пречишћавањем комуналних отпадних вода.

Дакле, „Пречишћавање биогаса произведеног у централном постројењу за пречишћавање отпадних вода у циљу елиминисања водоник-сулфида (H₂S)“ има значајно место као ефикасан начин пречишћавања произведеног биогаса, у циљу побољшања његових горивих карактеристика и у складу са тим повећања енергетске и еколошке ефикасности постројења за пречишћавање отпадних вода. Са задовољством предлагемо да се „Пречишћавање биогаса произведеног у централном постројењу за пречишћавање отпадних вода у циљу елиминисања водоник-сулфида (H₂S)“ прихвати као ново техничко решење.

04.06.2010., у Крагујевцу



Др Небојша Лукић, ред. проф.



Др Вања Шустерчић, ван. проф.



Универзитет у Крагујевцу
Машински факултет у Крагујевцу
Број : ТР-36/2010
10. 06. 2010. године
Крагујевац

Наставно-научно веће Машинског факултета у Крагујевцу на својој седници од 10. 06. 2010. године на основу члана 200. Статута Машинског факултета, донело је

ОДЛУКУ

Усвајају се позитивне рецензије техничког решења **„Пречишћавање биогаса произведеног у централном постројењу за пречишћавање отпадних вода у циљу елиминисања водоник-сулфида (H₂S)“**, аутора Др Милуна Бабића, др Милана Деспотовића, др Рајка Чукића и др Небојше Јовичића.

Решење припада класи **M85**, према класификацији из Правилника о поступку и начину вредновања, и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача, ("Сл. гласник РС", бр. 38/2008).

Рецензенти су:

1. Др Небојша Лукић, ред. проф., Машински факултет у Крагујевцу
2. Др Вања Шуштершич, ванредни проф., Машински факултет у Крагујевцу

Достављено:
Ауторима
Архиви



ДЕКАН МАШИНСКОГ ФАКУЛТЕТА

Др Мирослав Бабић, ред. проф.