

УДК 621.181.7

М. О. ГУРЕВИЧ, канд. техн. наук, провідний науковий співробітник

Інститут газу Національної Академії Наук, м. Київ

Ю. В. КУРІС, канд. техн. наук, член-кореспондент Академії інженерних наук України

Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, м. Київ

ВЛАСТИВОСТІ СПАЛЮВАННЯ БІОЕНЕРГЕТИЧНОГО ПАЛИВА ТА ВИЗНАЧЕННЯ РІВНОВАЖНИХ ПРОДУКТІВ ЗГОРЯННЯ

Предлагается алгоритм подготовительных операций для компьютерного расчета равновесных продуктов сгорания сухого и влажного биогаза с микропримесями сероводорода и аммиака.

Ключевые слова: биогаз, равновесные продукты сгорания, влияние микропримесей и влажности.

Запропоновано алгоритм підготовчих операцій для комп'ютерного розрахунку рівноважних продуктів згоряння сухого та вологого біогазу з домішками сірководню та амоніаку.

Ключові слова: біогаз, рівноважні продукти згоряння, вплив мікродомішок та вологості.

Основная часть

Розглянемо практично важливе питання впливу мікродомішок та вологості на термодинамічно рівноважні продукти згоряння реального біогазу. У біогазі анаеробного зброджування типовими мікродомішками є сірководень та амоніак. Характерний вміст мікродомішок у метантенковому біогазі: $H_2S = 500 \text{ ppm}$, $NH_3 = 100 \text{ ppm}$ [1]. Але завести вміст мікродомішок або водяної пари безпосередньо в Програму комп'ютерного розрахунку термодинамічних параметрів [2] неможливо. Така операція просто не передбачена у меню користувача. Тому термодинамічний аналіз продуктів згоряння реального біогазу, не зважаючи на наявність сучасних вхідних даних (табл. 1), є певною проблемою, для вирішення якої необхідні відповідні підготовчі операції.

Таблица 1

Термодинамічні параметри складових біогазу [3]

Речовини	Формула	Маса моля, кг/кмоль	Стандартна теплота утворення, ΔH_f	
			кДж/кмоль	кДж/кг
Головні складові, % об.				
Метан	CH_4	16,043	- 74 621	- 4 651,3
Диоксид вуглецю	CO_2	44,010	- 393 540	- 8 942,1
Водяна пара	H_2O	18,015	- 241 815	- 13 423,0
Мікродомішки, ppm				
Сірководень	H_2S	34,082	- 20 590	- 604,1
Амоніак	NH_3	17,031	- 45 947	- 2 697,8

Розкриємо алгоритм підготовчих операцій на конкретному прикладі. Розглянемо сухий чотирохкомпонентний біогаз наступного складу у об'ємних частках:

$$X_{CH_4} = X_1 = 0,5996, X_{CO_2} = X_2 = 0,3998, X_{H_2S} = X_3 = 0,0005 \text{ та } X_{NH_3} = X_4 = 0,0001.$$

Складаємо структурну формулу біогазу з домішками:

$$C (0,5996 + 0,3998) H (4 \cdot 0,5996 + 2 \cdot 0,0005 + 3 \cdot 0,0001) O (2 \cdot 0,3998) S (0,0005)$$

$$N(0,0001) = C 0,9994 H 2,3997 O 0,7996 S 0,0005 N 0,0001.$$

Як бачимо, структурна формула реального біогазу містить п'ять елементів С, Н, О, N та S у певній пропорції. Далі необхідно визначити теплоту утворення цього складного палива. Спочатку треба перейти від об'ємних часток компонентів $X_{1,2,3,4}$ до їх масових часток $Y_{1,2,3,4}$ за допомогою молекулярної ваги $M_{1,2,3,4}$, адже при атмосферному тиску всі компоненти можна вважати ідеальними газами, для яких густина $\rho_u \sim M_u$. Згідно правилу адитивності формула переходу від X_i до Y_i має вигляд

$$Y_i = X_i \cdot M_i / \sum_1^4 X_i \cdot M_i, \quad (1)$$

звідки отримуємо:

$$Y_1 = Y_{CH_4} = 0,35318, Y_2 = Y_{CO_2} = 0,64613, Y_3 = Y_{H_2S} = 0,00063 \text{ та } Y_4 = Y_{NH_3} = 0,00006.$$

Тепер знаходимо теплоту утворення чотирохкомпонентного біогазу

$$\Delta H_F = \sum_1^4 \Delta H_{f_i} \cdot Y_i = -4\,651,3 \cdot 0,35318 - 8\,942,1 \cdot 0,64613 - 604,1 \cdot 0,00063 - 2\,697,8 \cdot 0,00006 = -1\,642,7(\text{CH}_4) - 5\,777,8(\text{CO}_2) - 0,38(\text{H}_2\text{S}) - 0,16(\text{NH}_3) = -7421,0 \text{ кДж/кг.}$$

Порівняємо цей результат з аналогічними параметрами модельного біогазу:

$$X_{CH_4} = 0,6, \quad X_{CO_2} = 0,4; \quad Y_{CH_4} = 0,3535, \quad Y_{CO_2} = 0,6465,$$

для якого теплота утворення складає

$$\Delta H_F = -4651,3 \cdot 0,3535 - 8942,1 \cdot 0,6465 = -1644,2 - 5781,1 = -7425,3 \text{ кДж/кг.}$$

Як бачимо, реальний та умовний біогаз мають практично однакову теплоту утворення і тому теоретична температура горіння теж буде однаковою. Таким чином, мікродомішки не впливають на теоретичну температуру горіння біогазу.

Водяна пара є малою домішкою, яка на відміну від мікродомішок суттєво впливає на горіння біогазу. У стандартних умовах (20 °C, атмосферний тиск) вміст водяної пари у стані насичення складає для природного газу $g(20\text{ °C}) = 17,3 \text{ г/м}^3$ або 2,3 % об. При збільшенні температури відповідно рівнянню Клайперона вологовміст газів стрімко зростає

$$g(t) = g(20\text{ °C}) \exp [(\Delta h/R)(t - 20)/293(273 + t)], \quad (2)$$

де $\Delta h = 43\,630 \text{ кДж/кмоль}$ – теплота випаровування води;

$R = 8,314 \text{ кДж/(кмоль}\cdot\text{K)}$ – універсальна газова стала.

Наприклад, насичений вологою метантенковий біогаз у мезофільному режимі роботи біореактора в діапазоні температур зброджування 25–38 °C [4] має відповідно (2) вологовміст у межах від $g(28\text{ °C}) = 23,4 \text{ г/м}^3$ (3,1% об.) до $g(38\text{ °C}) = 48,7 \text{ г/м}^3$ (6,5 % об.). Приймаючи, що типовий біогаз містить 4 % об. водяної пари, знаходимо структурну формулу вологого біогазу

$$\begin{aligned} & \text{C } (0,38 + 0,58) \text{ H } (4 \cdot 0,58 + 2 \cdot 0,0394) \text{ O } (2 \cdot 0,38 + 0,0394) \text{ N } (0,0001) \text{ S } (0,0005) \\ & = \text{C } 0,96 \text{ H } 2,3988 \text{ O } 0,7994 \text{ S } 0,0005 \text{ N } 0,0001 \end{aligned}$$

Оскільки мікродомішки, як було доведено вище, практично не впливають на теплоту утворення біогазу, у формулі (1) залишаються три ($X_{CH_4} = X_1 = 0,58$, $X_{CO_2} = X_2 = 0,38$, $X_{H_2O} = X_3 = 0,04$) з п'яти компонентів, для яких отримуємо:

$$Y_1 = Y_{CH_4} = 0,3479, \quad Y_2 = Y_{CO_2} = 0,6252 \text{ та } Y_3 = Y_{H_2O} = 0,0269.$$

Таблиця 2

Термодинамічні параметри продуктів згоряння умовного та реального біогазу
(стехіометрична суміш з повітрям)

Параметри	Умовний біогаз	Реальний біогаз	
		сухий	вологий
Склад біогазу, % об.			
Метан	60	59,96	58
Діоксид вуглецю	40	39,98	38
Мікродомішки, ppm			
Сірководень	0	500	500
Амоніак	0	100	100
Визначальні вхідні та вихідні параметри			
Структурна формула	C1 H 2,4 O 0,8	C 0,9994 H 2,3997 O 0,7996 S 0,0005 N 0,0001	C 0,96 H 2,3988 O 0,7994 S 0,0005 N 0,0001
Теплота утворення, кДж /кг	- 7421,0	- 7425,3	-7 569,9
Теоретична температура горіння, К	2104,4	2103,8	2096,8
Рівноважні (дисоційовані) продукти згоряння, % об.			
H ₂ O	17,5	17,5	18,0
CO ₂	14,1	14,1	14,0
CO	0,72	0,72	0,68
O ₂	0,35	0,35	0,33
Рівноважні активні частинки, ppm			
H	134	134	128
OH	1567	1567	1526
O	84	84	78
Рівноважні оксиди азоту, ppm			
NO	1191	1192	1146
NO ₂	0,23	0,23	0,22
N ₂ O	0,06	0,06	0,06
Рівноважні оксиди сірки, ppm			
SO ₂	0	74	76
SO ₃	0	0,2	0,2

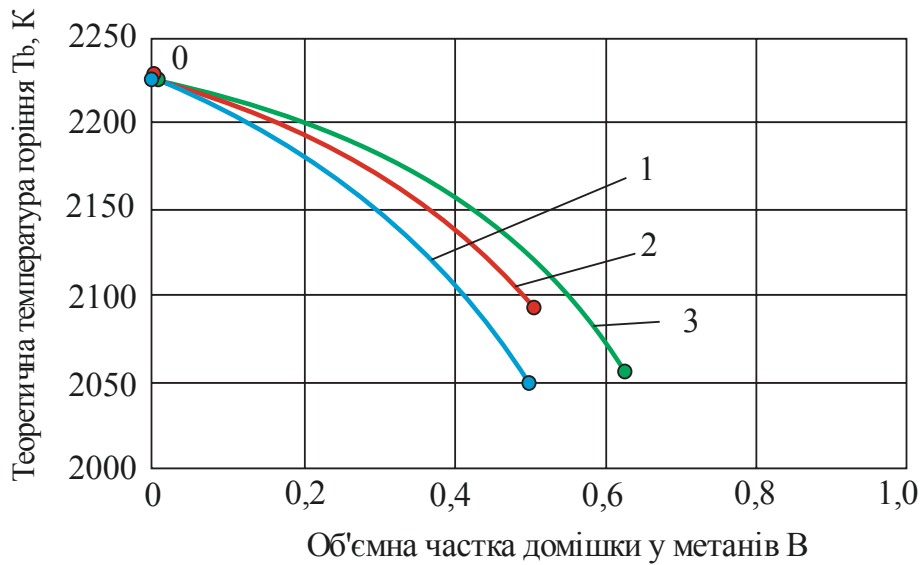
Цим часткам відповідає теплота утворення вологого біогазу

$$\Delta H_F = \sum_1^3 \Delta H_{f_i} \cdot Y_i = -4\,651,3 \cdot 0,3479 - 8\,942,1 \cdot 0,6252 - 13\,423 \cdot 0,0269 =$$

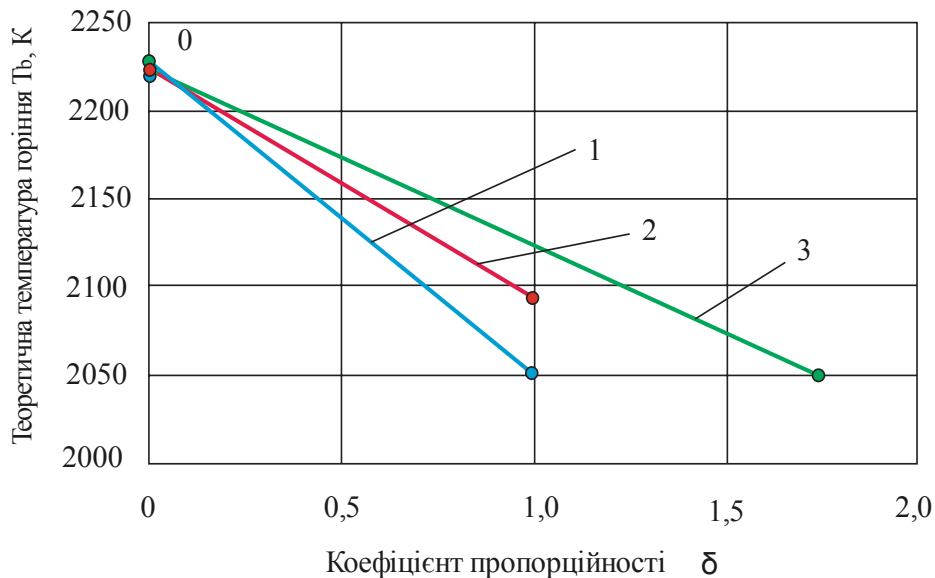
$$= -1\,618,2 - 5\,590,6 - 361,1 = -7\,569,9 \text{ кДж /кг.}$$

На цьому підготовчі операції завершені і можна скористуватися Програмою ASTRA-4/pc для визначення термодинамічних параметрів продуктів згоряння сухого та вологого біогазу (табл. 2). Видно, що мікродомішки не впливають на теоретичну температуру горіння через дуже малий вміст (ppm) сірководню та амоніаку. Різниця полягає тільки у появі оксидів сірки ($SO_2 = 76 \text{ ppm} \approx 200 \text{ мг/м}^3$) у складі продуктів згоряння. Теоретична

температура горіння вологого біогазу знижується (~ на 7 градусів). Зміни у складі продуктів згоряння також незначні і не потребують коментарів.



а) нелінійна залежність T_b від $V = \delta/(1+\delta)$



б) лінійна залежність T_b від $\delta = V/(1-V)$

Рис.1 Вплив домішок CO_2 , H_2O та N_2 на теоретичну температуру горіння біогазу T_b
Реперні точки: 0 (2225 К), 1 ($\Delta T_{\text{CO}_2}=176$ К), 2 ($\Delta T_{\text{H}_2\text{O}}=130$ К), 3 ($\Delta T_{\text{N}_2}=101$ К).

Теоретична температура горіння T_b є визначальним параметром, що експоненціально впливає на швидкість горіння, вихід оксидів азоту та інші найважливіші характеристики біогазу. Тому бажано знайти аналітичний зв'язок між температурою T_b та вмістом головних баластних домішок, а саме CO_2 , H_2O та N_2 . Поставлену задачу доцільно формалізувати за допомогою простих структурних формул. Для суміші метану з різними домішками $D \equiv \text{CO}_2$, H_2O або N_2 маємо: для диоксида вуглецю – $\text{C}1\text{H}4(1-\text{V})\text{O}2\text{V}$, для водяної пари – $\text{C}(1-\text{V})\text{H}(4-2\text{V})\text{O}\text{V}$, для азоту – $\text{C}(1-\text{V})\text{H}4(1-\text{V})\text{N}2\text{V}$, де V – об'ємна частка домішки у метані, яка може змінюватися від 0 (усі формули дають CH_4) до 1 (маємо формулу відповідної домішки).

Частка маси метану Y_{CH_4} у суміші з домішкою D

$$Y_{\text{CH}_4} = [1 + M_D V / (1 - V) M_{\text{CH}_4}]^{-1}. \quad (3)$$

Ентальпія утворення палива ΔH_F пов'язана з ентальпіями чистих речовин, метану $\Delta H_{f,CH_4}$ та домішки $\Delta H_{f,D}$, рівнянням

$$\Delta H_F = Y_{CH_4} \Delta H_{f,CH_4} + (1 - Y_{CH_4}) \Delta H_{f,D} \quad (4)$$

У даному випадку можна брати стандартні ентальпії (таблиця 1). Користуючись структурними формулами, рівняннями (3,4) та Програмою ASTRA-4/ps, визначаємо вплив домішок CO_2 , H_2O , N_2 на теоретичну температуру горіння стехіометричної суміші метану (рис. 1). Залежність температури T_b від частки домішки у метані є нелінійною (рис. 1a). Але для будь якої домішки D існує лінійна залежність між T_b та співвідношенням об'ємів $\delta = D/CH_4$ (рис. 1б)

$$T_b(D) = T_b(CH_4) - \Delta T_D \delta = T_b(CH_4) - \Delta T_D V/(1 - V), \quad (5)$$

адже за визначенням $V = \delta/(1 + \delta)$. Залежний від типу домішки D коефіцієнт пропорційності ΔT_D зберігає постійне значення у достатньо вузьких межах, позначених на (рис. 1a) реперними точками 0 ($T_b = 2225$ К – стехіометрична суміш метану з повітрям) та 1, 2, 3 відповідно $D \equiv CO_2$, H_2O , N_2 . За межами позначеного діапазону коефіцієнт пропорційності ΔT_D дещо зменшується, але ця тенденція однакова у всіх домішок. Тому співвідношення

$$\Delta T_{CO_2} V_{CO_2}/(1 - V_{CO_2}) = \Delta T_{N_2} V_{N_2}/(1 - V_{N_2}) = \Delta T_{H_2O} V_{H_2O}/(1 - V_{H_2O}), \quad (6)$$

$$\text{де } \Delta T_{CO_2} = 176 \text{ К}, \quad \Delta T_{H_2O} = 130 \text{ К}, \quad \Delta T_{N_2} = 101 \text{ К},$$

залишається достатньо точним практично у всьому діапазоні практично важливих V . Таким чином зниження теоретичної температури горіння у вологому біогазі ($BG \equiv biogas$) можна визначити аналітично

$$\Delta T_b(BG_{H_2O}) = \Delta T_{H_2O} V_{H_2O}/(1 - V_{H_2O}) = 130 \cdot 0,04/(1 - 0,04) = 7,5 \text{ К},$$

що співпадає з даними комп'ютерних розрахунків (табл. 2), звідки маємо $\Delta T_b(BG) = T_b(BG, dry) - T_b(BG, wet) = 2103,8 - 2096,8 = 7,0$ К. У випадку, коли біогаз одночасно містить певні частки CO_2 , H_2O та N_2 , у формулі (5) замість $\Delta T_D V/(1 - V)$ слід користуватись сумою $\sum \Delta T_D V_D/(1 - V_D)$.

На останок зупинимось на деяких суто практичних питаннях використання біогазу. Через високий вміст сірководню біогаз не можна транспортувати у мережах природного газу. Вміст сірководню [5] не повинен перевищувати у товарному газі 20 мг/м^3 (13 ppm), а у магістральному газі 7 мг/м^3 (4 ppm). Сірководень за наявності вологи призводить до розвитку корозії газопроводів, арматури та приладів, а також забруднює атмосферу токсичним SO_2 (ГДК = $0,5 \text{ мг/м}^3$), що утворюється під час спалювання біогазу. Відповідно ДСТУ 4516: 2006 [4] у типовому біогазовому блоці треба передбачити устаткування для очищення біогазу від шкідливих домішок.

У процесі зброджування не допускають викиди в атмосферу біогазу та його шкідливих складників (сірководню, амоніаку тощо). Надлишки або аварійні скиди біогазу спалюють на факельній установці. Для надійної роботи елементів факельної установки взимку потрібно вилучення надлишкової вологи з біогазу.

Висновки

1. Розкрито алгоритм підготовчих операцій комп'ютерного розрахунку термодинамічно рівноважних продуктів згоряння сухого та вологого біогазу з домішками сірководню та амоніаку.

2. Показано, що мікродомішки не впливають на теоретичну температуру горіння біогазу.

Водяна пара є малою домішкою, яка на відміну від мікродомішок впливає на температуру горіння біогазу.

3. Знайдено аналітичний зв'язок між теоретичною температурою горіння біогазу та вмістом головних баластних домішок, а саме CO_2 , H_2O та N_2 .

Список літератури

1. Досвід використання альтернативних енергоносіїв у двигунах внутрішнього згорання. // Новини енергетики. – 2009. – № 8. – С. 19–28.

2. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах (ASTRA-4/pc). – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1994. – 50 с.

3. Трусов Б. Г. Программа термодинамического расчета состава произвольных гетерогенных систем, а также их термодинамических и транспортных свойств (TERRA), файл INFO, Редакция 2.6, 2003.

4. Поновлювані джерела енергії. Установки біогазові. ДСТУ 4516: 2006. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 8 с.

5. Топільницький П. І. Первинна переробка природних і нафтових газів та газоконденсатів: Навч. посібник. – Львів: Видавництво Національного університету „Львівська політехніка”, 2005. – 260 с.

PROPERTIES OF INCINERATION OF BIOWATER FUEL AND CALCULATION OF EQUILIBRIUM PRODUCTS OF COMBUSTION

M. A. GUREVICH, Cand. Tech. Scie, Ju. V. KURIS, Cand. Tech. Scie

It is proposed an algorithm of preliminary operations to calculation of the equilibrium combustion products in dry and wet biogas with hydrogen sulfide and ammonia impurities.

Key words: *biogas, thermodynamic combustion products, influence of impurities content and moisture content.*

Поступила в редакцію 31.10 2011 г.