

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГАЗА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Асп. Статкевич С.А., асп. Шестопалова О.Е.,
доц. Андреева Р.А., проф. Абаев Г.Н.,
инж. Моисеенко Л.П. (ПГУ)

В Полоцком государственном университете разрабатывается новая технология комплексной переработки органосодержащих отходов. Технология включает биотехнологические и химические принципы рекуперации органики отходов в целевой продукт - калорийный топливный газ [1]. Принципиальная схема состоит из следующих стадий (рис.1): предобработка отходов (1), анаэробное сбраживание (2), газоразделение (биогаза и пирогаза) (3), термодеструкция сброженных отходов (4). Кроме того, она предусматривает рекуперацию CO_2 и тепла в процессе фотобиосинтеза (выращивание растений в теплицах закрытого грунта).

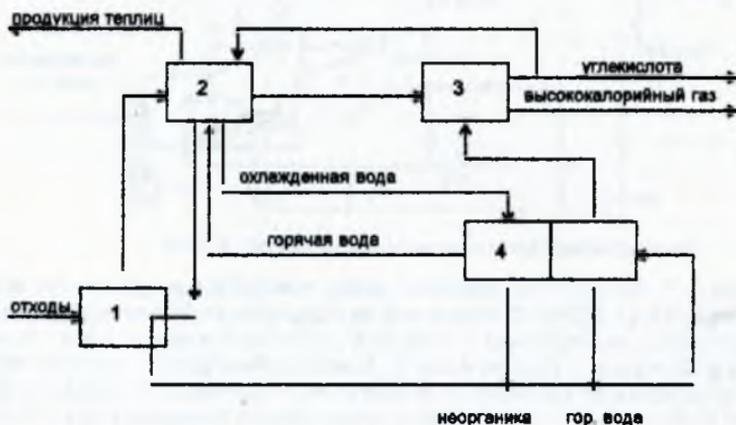


Рис.1. Принципиальная схема комплексной переработки органосодержащих отходов

На всех основных стадиях переработки образуются газообразные компоненты - биогаз (анаэробное сбраживание); пирогаз (пиролиз сброженных отходов) и газы регенерации (термоокислительная деструкция непиролизуемого остатка отходов - "кокса"). При этом состав газов и характер их образования отражает закономерности тех процессов, где они формируются, а сами газы являются основным, целевым продуктом переработки отходов. Поэтому изучение кинетики и математическое моделирование отдельных стадий комплексной переработки отходов неразрывно связаны с анализом закономерностей газовой выделенности и состава образующихся газообразных продуктов.

Наиболее воспроизводимые, информативные и оперативные результаты по составу газов получают хроматографическими методами. Особенностью наших исследований является то, что все газы на различных стадиях значительно различаются не только составом компонентов, но и их концентрациями. Поэтому целью данной работы была отработка методов хроматографического анализа для контроля и управления процессами комплексной переработки отходов.

Известно, что биогаз - преимущественно бинарная смесь, состоящая из CO_2 и CH_4 , при их соотношении (в среднем) 25-30 % и 65-70 % об. соответственно [2]. Кроме того, присутствует азот 5-10 % об. При этом состав и выход биогаза на разложившую органику во многом определяются режимом сбраживания и составом отходов.

Методику хроматографического контроля биогаза осуществляли при использовании двух хроматографов - "Газохром" и "ЛХМ". Исследования начали с идентификации хроматографических пиков хроматограммы биогаза, полученной на "Газохроме". Время выхода пиков индивидуальных соединений контролировали по газам из баллонов (азот и диоксид углерода) и метан-водородной фракции (ПО "Полимир", г. Новополоцк).

Установлено, что на активированном угле (при комнатной температуре) биогаз делится на H_2 , N_2 и CH_4 . Изменение режимов хроматографирования не позволило выделить из смеси CO_2 , что в первую очередь, связано с исключительно низкой чувствительностью детектора при использовании в качестве газа-носителя воздуха. Поэтому для анализа CO_2 была использована другая методика и хроматограф "ЛХМ". Количественный анализ указанных компонентов биогаза проводили по методу абсолютной калибровки. (см. табл.2)

Калибрование CO_2 осуществляли по биогазу, который отбирался ежедневно из лабораторной системы по сбраживанию отходов по мере развития процесса. Эта проба биогаза анализировалась на содержание CO_2 и O_2 (волюмометрически, ГХЛ) при поглощении их растворами щелочи и пирогаллола, и в определенной дозе вводилась в хроматограф. По экспериментальным данным был построен калибровочный график на CO_2 по высоте и площадям хроматографических пиков. Моделирование биогаза с высокой (более 30% об.) концентрацией CO_2 проводили при введении в состав биогаза баллонной CO_2 .

Калибрование азота (избытка против его концентрации в воздухе) делали на искусственных смесях баллонного азота и воздуха в аспираторах. После чего смесь анализировалась на содержание O_2 "ГХЛ", а концентрация азота была разницей суммы двух газов (100%). Проба газовой смеси с известным количеством азота и кислорода вводилась в различной дозировке в "Газохром".

Калибрование хроматографических пиков CH_4 и H_2 осуществляли по метан-водородной фракции состава: H_2 -29,44%, CH_4 -69,04% об.

Анализ состава биогаза в лабораторной установке (загрузка около 1 кг по сырой массе) показал, что он закономерно изменяется во времени. Концентрация CH_4 и CO_2 увеличивается, проходя через максимум. Соотношение CH_4/CO_2 изменяется от 1 (первые сутки) до 5-6 (конец третьей недели). Помимо CH_4 и CO_2 в составе биогаза изменяется содержание азота и водорода. Концентрация азота (избыточного) нарастает, а водорода уменьшается. Количество водорода составляет величины менее 0,1% об.

Исследования общих закономерностей процесса пиролиза (термо-деструкция органического вещества без доступа кислорода - вторая стадия комплексной переработки отходов) проводили на лабораторной установке. Образующийся пирогаз анализировали на содержание оксидов углерода, водорода, кислорода, азота, парафиновых и олефиновых углеводородов (C_1 - C_6). Количественный анализ пирогаза проводили по методу абсолютной калибровки, используя стандартные калибровочные смеси.

В табл.1 представлены составы пирогазов в зависимости от способа предварительной обработки и вида отхода. Из табл.1 видно преимущество комплексной переработки отходов, включающей первую стадию - метаногенез и вторую - пиролиз сброженных отходов. При пиролизе после метаногенеза увеличивается скорость газовыделения, глубина разложения органического вещества и существенно меняется состав пирогаза. В составе газов пиролиза уменьшается содержание легкой части (H_2 , CO_2 и CH_4) в сравнении с пирогазами несброженных отходов, и увеличи-

вается доля углеводородной фракции C_2-C_5 . (см. табл.2) Объем пирогаза за отдельные интервалы времени и состав его позволяет рассчитать материальный баланс процесса и затем с использованием специальной программы на ЭВМ найти кинетические константы пиролиза в неизотермическом реакторе (энергию активации, константу скорости, непиролизуемую часть органики).

Таблица 1. Состав пирогаза отходов очистных сооружений до (1) и после (2) метаногенеза, % об. (Режим пиролиза: 400-450 °С; продолжительность - 3 часа)

Пиролизуемый объект (отходы очистных сооружений)	Методы переработки (конверсия метаногенеза)	Компоненты пирогаза									
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	ΣC ₄	
Завод БВК	1	21,39	4,99	24,33	17,77	10,3	6,97	6,35	7,91	—	
	2(25%)	11,42	0,54	3,39	9,23	23,89	16,88	16,62	11,05	7,0	
ПО "Нафтан"	1	2,74	1,43	7,79	22,70	15,28	18,04	14,47	7,77	9,79	
	2(7%)	2,51	0,05	0,35	9,28	12,44	18,41	12,47	17,55	26,96	
ПО "Полимир"	1	3,73	0,03	1,95	15,99	21,53	10,06	28,35	9,87	8,45	
	2(40%)	0,91	0,02	0,49	6,07	11,15	23,38	9,38	32,22	16,38	

Следующей стадией комплексной переработки отходов является окислительная термодеструкция анаэробно сброженных отходов. Для исследования общих закономерностей данного процесса использовали также специальную лабораторную установку.

Известно, что скорость выгорания органических соединений в процессе окислительной термодеструкции осуществляется по регистрации CO₂, образующегося в газах регенерации [3]. Поэтому возникла необходимость в отработке методики хроматографического определения CO₂. Калибрование хроматограмм газов осуществляли по газам дыхания, поскольку по предварительным расчетам доля CO₂ в них составляла не более 3-4% об. (см. табл.2) На основании экспериментальных кривых изменения CO₂ во времени для образцов отходов, обработанных различными способами был рассчитан материальный баланс и кинетические константы процесса (константы скоростей и энергии активации процессов горения и адсорбции термоокислительной деструкции).

Таким образом, аналитический контроль состава образующихся газов всех стадий комплексной переработки возможно осуществить хроматографически, с использованием широкодоступных приборов и методик хроматографического анализа. Без анализа состава газов всех стадий комплексной переработки органосодержащих отходов невозможно осуществить как текущий контроль процесса, так и установить основные закономерности процесса комплексной переработки органосодержащих отходов.

Таблица 2. Объекты и методы хроматографического анализа процессов комплексной переработки отходов

Наименование газов комплексной переработки	Приборы и методы хроматографического анализа
1. Биогаз (анаэробное сбраживание) а) H_2 ; N_2 ; CH_4 б) CO_2	а) "Газохром"; катарометр; активированный уголь; газ-носитель - воздух; комнатная температура. б) "ЛХМ-8МД"; катарометр; силикагель (АСМ), обработанный 35%-ым раствором HCl ; газ-носитель - гелий; температура колонки - 50 °С
2. Пирогоз (пиролиз) а) H_2 ; O_2 ; N_2 ; CO б) CO_2 ; CH_4 в) УГВ (C_2 - C_6)	а) "Модель 3700"; катарометр; цеолит СаА; газ-носитель - H_2 . б) "Модель 3700"; катарометр; активированный уголь; газ-носитель - аргон. в) "Модель 3700"; ДИП; окись алюминия, обработанная 5%-ым раствором $NaOH$; газ-носитель - каталитически очищенный воздух.
3. Газы регенерации (термоокислительная деструкция) CO_2	"ЛХМ-8МД"; катарометр; силикагель (АСМ), обработанный 35%-ым раствором HCl ; газ-носитель - гелий; температура колонки - 50 °С

Литература:

1. Абаев Г.Н., Андреева Р.А., Бурая И.В., Статкевич С.А. Комплексная переработка органосодержащих отходов. Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии. Труды научно-технической конференции, часть 1 - Гродно, 1995.
2. Гюнтер Л.И., Гольдфарб Л.Л. Метантенки, М.: Стройиздат, 1981, с. 63.
3. Кунин Д., Левеншпиль О. Промышленное псевдоожожение. Пер. с англ. М.: Химия, 1976.