

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ БИОГАЗА (МЕТАН-ДИОКСИД УГЛЕРОДА) ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ КОМПОНЕНТ

И.В. Ленин, В.Г. Колобродов, Э.И. Винокуров

ИФТТМТ Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт», г.Харьков, Украина; E-mail: e.vinokurov@kipt.kharkov.ua; тел. (057)700-24-98

Предложено уравнение состояния биогаза (смесь метана и диоксида углерода). Обосновано применение уравнения Бенедикта-Уэбба-Рубина (БУР) для смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ в интервале температур 10...250 °С и давлений до 100 атм. Построены изотермы, изохоры и изоплеты биогаза с концентрациями 20, 40, 60 и 80% в указанном интервале давлений и температур. Отклонение давления от давления идеальной смеси $\Delta P(T, V) = P - P_{ид}$ имеет отрицательное значение, что свидетельствует о преимущественном притяжении между молекулами в указанном интервале температур. Полученные результаты могут быть использованы при разработке таблиц справочных данных термодинамических величин для смеси различных составов.

ВВЕДЕНИЕ

Бинарная система метан-диоксид углерода в последнее время привлекает усиленный интерес физиков, технологов, энергетиков. Биогаз (смесь $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) образуется при анаэробном сбраживании органических отходов в сельском хозяйстве, на свалках бытовых отходов, на коммунальных очистительных сооружениях и предприятиях пищевой промышленности. В биогазе содержится 40...70% метана, что обеспечивает горючесть смеси. Поэтому биогаз является одним из видов альтернативных энергетических топлив по сравнению с традиционными, невозможными ископаемыми топливами, такими как уголь, природный газ и нефть.

Разработка и совершенствование технологии получения, сбора и утилизации биогаза в последнее время получили существенное развитие, основные результаты этих работ представлены в информационно-библиографическом справочнике [1]. Важным моментом являются вопросы очистки биогаза от вредных примесей, его осушки и разделения на основные компоненты CH_4 и CO_2 . Известно много методов разделения компонент биогаза, некоторые из них приведены в работах [2,3]. Разделенный биогаз может использоваться более эффективно, с минимальным отрицательным воздействием на окружающую среду, и позволит получать кроме энергетического эффекта от использования метана ценное сырье в виде чистого диоксида углерода. Изучение перечисленных выше вопросов в совокупности разрешит одновременно ряд энергетических и экологических проблем.

Для решения вышеперечисленных задач является целесообразно изучение физико-химических свойств системы $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, таких как условия фазовых равновесий в этой системе, разделение их в слое твердых адсорбентов за счет лучшей адсорбционной способности диоксида углерода, исследования уравнения состояния биогаза для различных составов компонент и других свойств. В этой работе анализируется уравнение состояния биогаза, на основе

которого могут быть разработаны таблицы справочных данных по свойствам газовых смесей, таких как энтальпия, энтропия, теплоемкость, сжимаемость и т.д.

1. УРАВНЕНИЕ БЕНЕДИКТА-УЭББА-РУБИНА

Из всех уравнений состояния, количество которых превышает 100 [4], только восьмиконстантное уравнение Бенедикта-Уэбба-Рубина (БУР) [5] проверено для смесей с достаточной полнотой. В [4,6,7] даны константы уравнения БУР для большого числа чистых веществ. Там же представлены комбинационные правила определения констант для смесей. Уравнение БУР с большой точностью используется для смесей легких углеводородов и смесей легких углеводородов с N_2 , CO_2 и SO_2 . Уравнение БУР является обобщением пятипараметрического уравнения Битти-Бриджмена, но имеет большую точность и более широкий диапазон применимости по температуре. Уравнение БУР имеет следующий вид [4,6,7]:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{1}{V^2} \left\{ \begin{aligned} &RT(B_0 + \frac{b}{V}) - (A_0 + \frac{a}{V} - \frac{a^2}{V^4}) - \\ &\frac{1}{T^2} \left[C_0 - \frac{c}{V} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2}\right) e^{-\frac{\gamma}{V^2}} \right] \end{aligned} \right\}. \quad (1)$$

Размерности величин, входящих в уравнение:

$$[P]_{\text{атм}}; [V] = \frac{\text{дм}^3}{\text{моль}}; [T] = \text{град } K; ;$$

$$R = 0,08207 \frac{\text{дм}^3 \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

Постоянные $A_0, B_0, C_0, a, b, c, a$ и γ - безразмерные константы. Эти величины для смесей определяются следующими комбинационными правилами [4]:

$$\begin{aligned}
 A_0 &= \left[\sum_i x_i A_{0i}^2 \right]^2, & a &= \left[\sum_i x_i a_i^3 \right]^3; \\
 B_0 &= \sum_i x_i B_{0i}, & c &= \left[\sum_i x_i c_i^3 \right]^3; \\
 C_0 &= \left[\sum_i x_i C_{0i}^2 \right]^2, & \gamma &= \left[\sum_i x_i \gamma_i^2 \right]^2; \\
 b &= \left[\sum_i x_i b_i^3 \right]^3, & \alpha &= \left[\sum_i x_i \alpha_i^3 \right]^3.
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

где i -номер компонента смеси; x_i - молярные доли различных компонент; A_{0i}, B_{0i}, \dots - величины, относящиеся к i чистому компоненту.

Для компонентов биогаза (CH_4 и CO_2) константы, входящие в уравнение БУР имеют различные значения для разных интервалов температур [4]. Величины постоянных для чистых компонентов CH_4 и CO_2 в интервалах температур 10...150 и 150...250 °C представлены в таблице.

Величины постоянных для чистых компонент CH_4 и CO_2

Постоянные	CH_4		CO_2	
	10...150 °C	150...250 °C	10...150 °C	150...250 °C
A_0	1,855	1,79894	2,7374	2,51604
B_0	$4,26 \cdot 10^{-2}$	$4,54625 \cdot 10^{-2}$	$4,9909 \cdot 10^{-2}$	$4,48842 \cdot 10^{-2}$
C_0	22570	31838,2	138564	147440,5
a	$4,94 \cdot 10^{-2}$	$4,352 \cdot 10^{-2}$	0,13681	0,13681
b	$3,38004 \cdot 10^{-3}$	$2,52033 \cdot 10^{-3}$	$7,2105 \cdot 10^{-3}$	$4,12381 \cdot 10^{-3}$
c	2545	3587,8	14918,3	14918,3
α	$1,24359 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$8,466 \cdot 10^{-5}$	$8,4658 \cdot 10^{-5}$
γ	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$5,393 \cdot 10^{-3}$	$5,253 \cdot 10^{-3}$

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Использование математической программы для ЭВМ по формуле (1) с учетом таблицы дало возможность найти P-V-T-соотношения для чистых компонент CH_4 и CO_2 . Вычисленные значения P,V,T сравнивались с [8]. Рассчитанные значения P,V,T в интервалах температур, указанных в таблице, и давлений до 100 атм согласуются с данными [8] с относительной погрешностью менее 2,5 % для CH_4 и менее 2,6 % для CO_2 .

Для смесей с концентрациями компонент 20, 40, 60 и 80 % по комбинационным правилам (2) можно построить изотермы, изохоры и изоплеты (диаграммы P-T для постоянного состава) в интервале температур 10...250 °C. Причем, несмотря на то, что значения коэффициентов, входящих в уравнение состо-

яния, в различных температурных интервалах для CH_4 и CO_2 различны (см. таблицу), погрешность сшивки P,V-данных при T=150 °C для всех значений составов смеси не более 6 %. Эта погрешность увеличивается при уменьшении молярного объема V и возрастании давления.

Существенный интерес представляет не абсолютное значение P(T,V), а отклонение от идеальности газа $\Delta P = P - P_{ид}$. Причем, для всех составов смеси в рассматриваемом интервале температур ΔP имеет отрицательное значение, что свидетельствует о преимущественном притяжении между молекулами. Исключение составляет чистый метан (100 % CH_4) при температурах T ≥ 250 °C, для которого $\Delta P > 0$ (отталкивание при высоких температурах). Изотермы, изохоры и изоплеты в качестве примеров изображены на рис. 1-3.

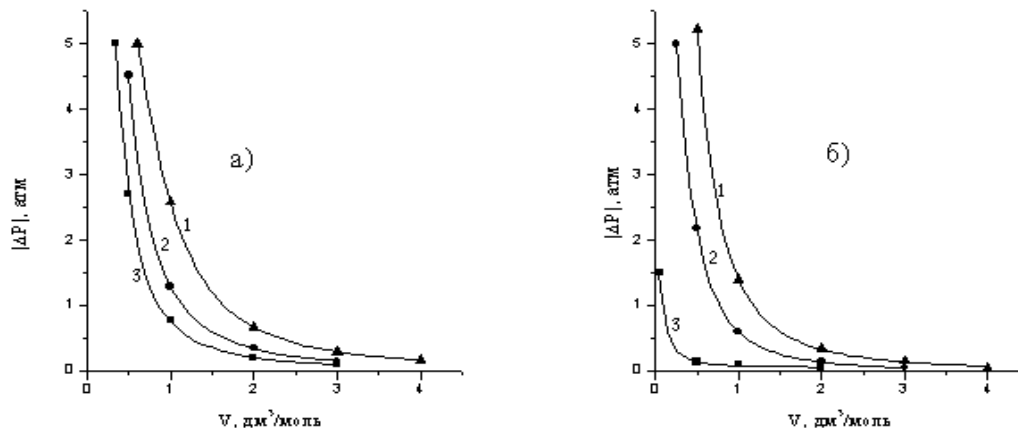


Рис.1. Изотермы:

a - (20% CH_4): 1 - 10; 2 - 150; 3 - 250 °C; *б* - (80% CH_4): 1 - 10; 2 - 150; 3 - 250 °C

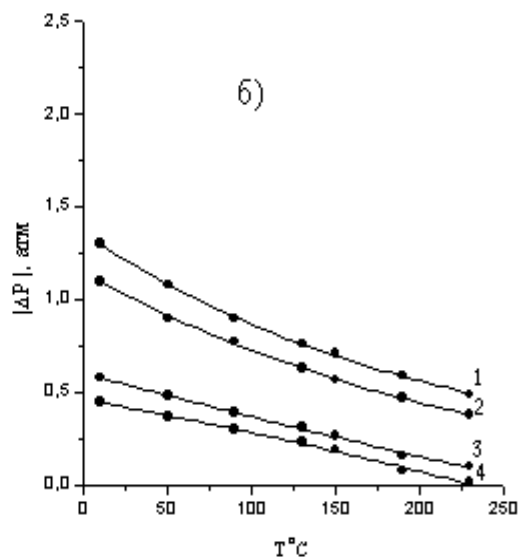
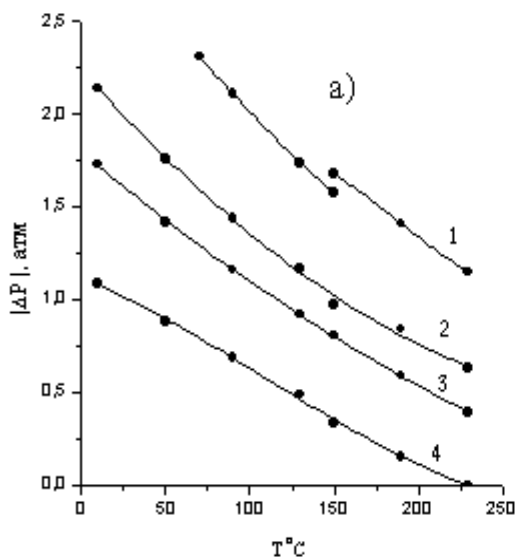


Рис.2. Изохоры:
a - ($V=1 \text{ дм}^3/\text{моль}$): 1 - 100% CO_2 ; 2 - 40%; 3 - 60% CH_4 ; 4 - 100% CH_4 ;
б - ($V=5 \text{ дм}^3/\text{моль}$): 1 - 100% CO_2 ; 2 - 20% CH_4 ; 3 - 80% CH_4 ; 4 - 100% CH_4

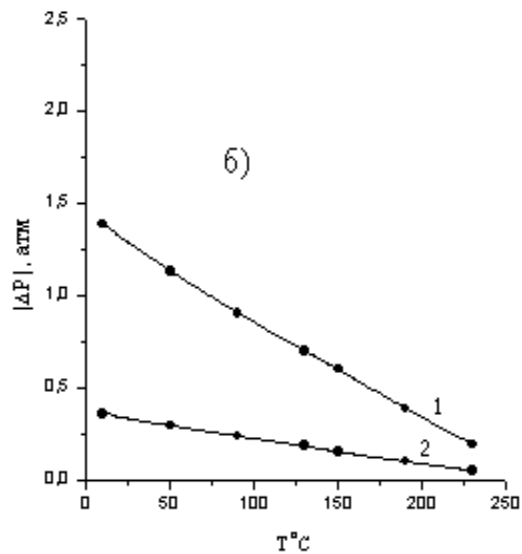
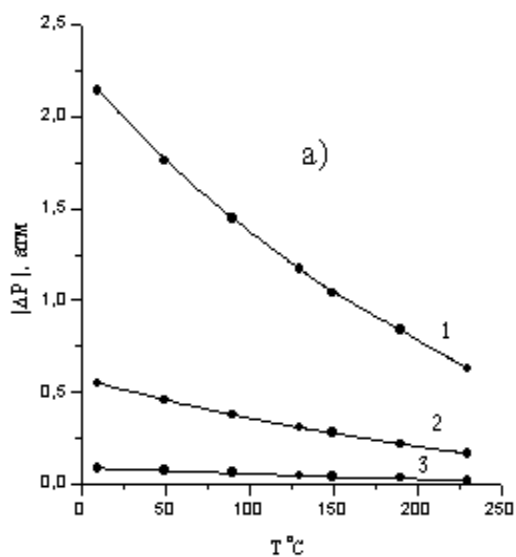


Рис.3. Изоплеты:
a - (40% CH_4): 1 - $V=1$; 2 - $V=2$; 3 - $V=5 \text{ дм}^3/\text{моль}$; *б* - (80% CH_4): 1 - $V=1$; 2 - $V=2 \text{ дм}^3/\text{моль}$

Анализ рис. 1-3 позволяет сделать следующие выводы.

1. Отклонение давления от давления идеального газа при одинаковых температурах и молярных объемах тем больше, чем больше в составе смеси диоксида углерода. Это можно объяснить тем, что величина глубины потенциальной ямы, вычисленная по измерению вязкости [7] для диоксида углерода, больше, чем для метана (

$$\frac{\varepsilon_{\text{CO}_2}}{k_B} = 213 \text{ K}; \quad \frac{\varepsilon_{\text{CH}_4}}{k_B} = 144 \text{ K}.$$

Это приводит к тому, что при рассматриваемых температурах эффективное притяжение между молекулами тем больше, чем больше в смеси CO_2 .

2. Кривые изотерм и изохор для промежуточных концентраций смесей ложатся между соответствующими кривыми для чистых компонент, что свидетельствует об отсут-

ствии каких-либо аномалий термодинамических функций смесей.

3. Увеличение $|\Delta P|$ при уменьшении удельного объема и температуры связано с тенденцией к конденсации смеси.
4. Повышение температуры приводит к уменьшению $|\Delta P|$, так как все более существенную роль начинают играть силы отталкивания.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке таблиц справочных данных термодинамических величин (энтальпия, теплоемкость, сжимаемость и т.д.) для смесей разных составов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.В. Карнацевич, М.А. Хажмурадов, Т.К. Григорова и др. *Информационно-библиографический справочник. Анаэробная переработка органических отходов. Получение и утилизация биогаза.* Харьков: ННЦ ХФТИ, 2000, с.156.
2. В.Г. Колобродов, Л.В. Карнацевич, Т.К. Григорова и др. Разделение компонент биогаза методами физической адсорбции // *Экотехнологии и ресурсосбережение.* 2001, № 4, с.29-35.
3. В.Г. Ковальчук, А.И. Пятниченко, Т.К. Крушевнич. Биогаз: разделение и использование компонентов // *Экотехнологии и ресурсосбережение.* 1998, № 1, с.8-11.
4. С. Уэйлес. *Фазовые равновесия в химической технологии.* М.: "Мир", 1989, 663 с.
5. M. Benedict, G.B. Webb, L.C. Rubin. Thermodynamic and Transport Properties of Gases // *Chem. Eng. Progr.* 1951, № 47, p.419.
6. Р. Рид, Т. Шервуд. *Свойства газов и жидкостей.* М.: Изд. "Химия", 1971, 702 с.
7. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. *Молекулярная теория газов и жидкостей.* М.: Изд. иностранной литературы, 1961, 929 с.
8. Н.Б. Варгафтик. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.* М.: "Наука", 1972, 720 с.

РІВНЯННЯ СТАНУ БІОГАЗУ (МЕТАН-ДІОКСИД ВУГЛЕЦЮ) ДЛЯ РІЗНИХ СКЛАДІВ КОМПОНЕНТ

I.V. Lepin, V.G. Kolobrodov, E.I. Vinokurov

Запропоновано рівняння стану биогазу (суміш метану і діоксида вуглецю). Обґрунтовано застосування рівняння Бенедикта-Уебба-Рубіна (БУР) для суміші $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ в інтервалі температур 10...250 °С і тисків до 100 атм. Побудовано ізотерми, ізохори та ізоплети биогазу з концентраціями 20, 40, 60 і 80% у зазначеному інтервалі тисків і температур. Відхилення тиску від тиску ідеальної суміші $\Delta P(T,V) = P - P_{id}$ має негативне значення, що свідчить про переважне притягання між молекулами в зазначеному інтервалі температур. Отримані результати можуть бути використані при розробці таблиць довідкових даних термодинамічних величин для суміші різних складів.

THE EQUATION OF A STATE OF BIOGAS (MIXTURE CH_4 AND CO_2) FOR THE DIFFERENT COMPOSITIONS COMPONENTS

I.V. Lepin, V.G. Kolobrodov, E.I. Vinokurov

The equation of a state of biogas (mixture CH_4 and CO_2) is offered. The application of the equation Benedict-Webb-Rubin (BWR) for a mixture $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ in an interval of temperatures 10...250 °C and pressure up to 100 atm is proved. For the concentration 20, 40, 60 and 80 % in the specified interval of pressure and temperatures are constructed isotherms, isohors and isopleths of biogas. A rejection of pressure from pressure of an ideal mixture $\Delta P(T, V) = P - P_{id}$ has negative value, that testifies to a primary attraction between molecules in the specified interval of temperatures. The received results can be used for construction of the tables of help given thermodynamic values for a mixture of various compositions.