

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ МЕТАН-ДИОКСИД УГЛЕРОДА (БИОГАЗ)

*В.Г. Колобродов, А.А. Шейнина, Л.В. Карнацевич, Т.К. Григорова,
Э.И. Винокуров, М.А. Хажмурадов*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина; E-mail: khazhm@kipt.kharkov.ua*

Впервые экспериментально определена линия начала плавления (линия «солидус») диаграммы плавления системы $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ (биогаз). Для измерений использована оригинальная методика, связанная с изучением зависимости от температуры интенсивности выхода газа из твердых растворов $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ при их отогреве. Характер определенной линии «солидус» свидетельствует о существовании непрерывного ряда твердых растворов $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Полученные данные могут быть использованы для разработки технологии разделения компонент биогаза.

ВВЕДЕНИЕ

Бинарная система метан-диоксид углерода в последние несколько десятков лет привлекает все более пристальное внимание физиков, энергетиков, технологов. Газовая смесь $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ (биогаз) образуется при анаэробном сбраживании органических отходов в сельском хозяйстве, на коммунальных очистных сооружениях, на свалках бытовых отходов, на предприятиях пищевой промышленности и т.д. При этом в такой газовой смеси содержится от 60 до 80% метана, и она является горючей. Таким образом, биогаз представляет собой один из видов возобновляемого альтернативного энергетического топлива и находит все более широкое применение. Одновременно внедрение устройств по выработке биогаза позволяет решить экологические проблемы переработки органических отходов. Получение и утилизация биогаза является одним из основных направлений биоэнергетики, призванной значительно сократить использование традиционных ископаемых топлива (угля, нефти и природного газа) [1]. В настоящее время мировым научно-техническим сообществом выполнена огромная работа по разработке и совершенствованию биотехнологии получения биогаза, разработке биореакторов, метантеков и других устройств по получению биогаза, созданию техники энергетического использования биогаза [2,3]. Однако в последнее время возрос интерес к более детальному изучению физико-химических свойств самой системы метан-диоксид углерода, поскольку на повестку дня встали вопросы очистки биогаза от вредных примесей, его осушки и разделению основных компонент – метана и диоксида углерода. Подготовленный таким образом биогаз может использоваться более эффективно с минимальным негативным воздействием на окружающую среду, а также позволяет получать кроме энергетического выхода достаточно ценное сырье в виде чистого диоксида углерода.

Экспериментально изучено несколько методов разделения компонент биогаза, в том числе и авторами данной статьи [4,5]. Эти методы можно условно разделить на 4 группы:

- пропускание биогаза через полимерные полупроницаемые мембраны, имеющие различную пропускную способность для метана и диоксида углерода [6];
- барботирование биогаза через жидкие среды, хорошо растворяющие CO_2 (разработка Института газа НАН Украины);
- разделение компонент биогаза в слое твердых адсорбентов за счет лучшей адсорбционной способности диоксида углерода [4];
- методы разделения компонент биогаза при фазовых переходах в системе при достаточно низких температурах [5,7].

Основным результатом данной статьи является получение новых данных о некоторых линиях фазового равновесия в обсуждаемой системе, которые до сих пор не были изучены.

1. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ МЕТАН-ДИОКСИД УГЛЕРОДА

Авторами статьи в публикации [8] были проанализированы все имевшиеся сведения об условиях фазовых равновесий в системе $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ и построены контуры диаграммы состояния пар-жидкость-твердая фаза в интервале температур от тройной точки метана ($T = 91,5 \text{ K}$, $P = 0,012 \text{ МПа}$) до критической точки диоксида углерода ($T = 304,4 \text{ K}$, $P = 7,43 \text{ МПа}$). Полная фазовая диаграмма системы, естественно, представляет собой трехмерную фигуру в пространстве: температура (T)-давление (P)-концентрация (X). На рис. 1 в координатах T - P показана низкотемпературная часть фазовой диаграммы.

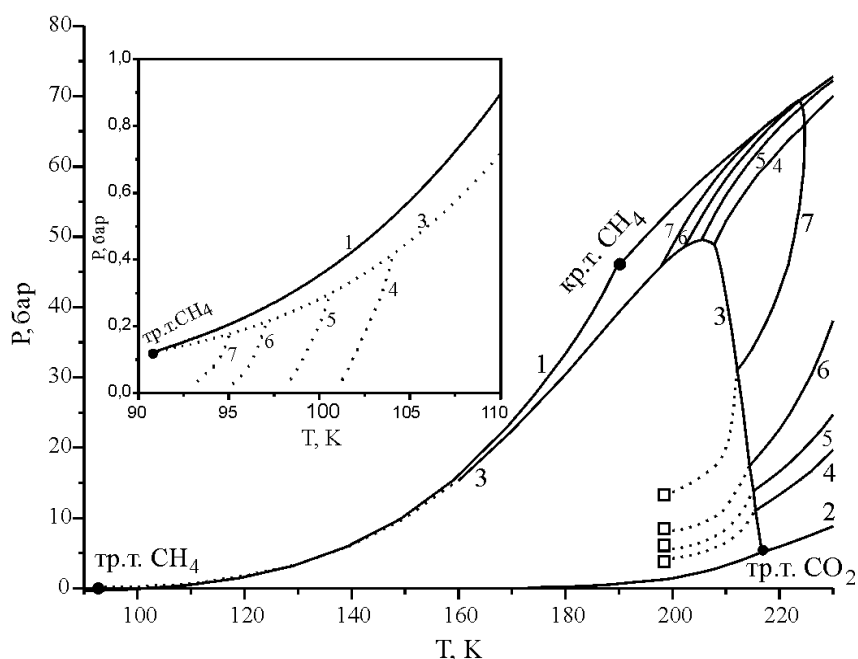


Рис. 1. Низкотемпературная часть фазовой диаграммы системы $\text{CH}_4\text{-CO}_2$:

1 – линия упругости пара жидкого CH_4 ; 2 – линия упругости пара жидкого и твердого CO_2 ; 3 – линия трехфазного равновесия пар-жидкость-твердая фаза системы $\text{CH}_4\text{-CO}_2$; 4 – линии равновесия пар-жидкость и пар-твердая фаза смеси $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ с содержанием CH_4 в 50%; 5 – линии равновесия пар-жидкость и пар-твердая фаза смеси $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ с содержанием CH_4 в 60%; 6 – линии равновесия пар-жидкость и пар-твердая фаза смеси $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ с содержанием CH_4 в 70%; 7 – линии равновесия пар-жидкость и пар-твердая фаза смеси $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ с содержанием CH_4 в 80%. \square – единственные данные о точках «инейя» системы $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ [10]. На вставке – часть диаграммы вблизи тройной точки CH_4 : сплошные линии – участки диаграммы, построенные по имеющимся экспериментальным данным; пунктирные линии – ориентировочный ход участков диаграммы, не определенных экспериментально

Особенностью этой диаграммы является тот факт, что критическая точка более летучей компоненты (CH_4) лежит ниже по температуре, чем тройная точка менее летучей компоненты (CO_2). На рисунке представлены линии упругости пара чистых компонент жидкого метана (кривая 1), а также жидкого (кривая 2) и твердого (кривая 3) диоксида углерода. Данные кривые хорошо определены экспериментально. Линия трехфазного равновесия (кривая 4) соединяет тройные точки чистых компонент системы и имеет ярко выраженный максимум по давлению. Эта линия изучена экспериментально только до температуры около 160 К [8]. Поэтому ее низкотемпературная часть изображена на рисунке пунктирной линией. Для нескольких смесей $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ на рис. 1 представлены линии равновесия пар-жидкость (кривые 5, 6, 7). Каждая из этих линий имеет две ветви. Нижняя ветвь представляет собой линию точек росы, т.е. начала конденсации газовой смеси указанной концентрации. Линии имеют особенность при пересечении с линией трехфазного равновесия. Как видно, линии точек росы экспериментально изучены практически только для жидких растворов. В области равновесия пар-твердая фаза (линии точек «инейя») экспериментальных данных практически не имеется [8] и кривые проведены ориентировочно пунктиром. Верхняя ветвь кривых 5-7 представляет собой линию упругости пара раствора заданной концентрации, соответствующей концу конденсации

смеси. Эти линии подходят к линии трехфазного равновесия по температуре в точках начала затвердевания жидкого раствора. Совокупность этих температур в координатах $T\text{-}X$ представляет собой линию «ликвидус» диаграммы плавления системы. Эта линия экспериментально была определена в ряде работ [8]. При дальнейшем понижении температуры давление над затвердевающим жидким раствором будет изменяться вдоль линии трехфазного равновесия вплоть до температуры конца затвердевания жидкого раствора. Эти температуры для разных концентраций растворов $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, определяющие линию «солидус» диаграммы плавления системы, не были до сих пор определены. После полного затвердевания смеси давление будет меняться вдоль линии упругости пара твердого раствора. Эти линии также не измерены и на рис. 1 (на вставке) изображены пунктиром. Используя оригинальные измерительную установку и методику экспериментов, авторам удалось получить новые данные, касающиеся линии «солидус» диаграммы плавления системы $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Эти данные важны для разработки новых физических методов разделения компонент системы метан-диоксид углерода (биогаз), в частности, методом вымораживания диоксида углерода из жидкой фазы биогаза.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальная установка достаточно подробно описана в работе по исследованию концентрационной релаксации в газовой фазе системы $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ [9]. Напомним коротко ее устройство. Главным элементом установки является латунная измерительная камера высокого давления, которое может измеряться образцовым манометром. В отличие от работы [9] температура камеры определялась с помощью термопарного датчика медь-константан, расположенного непосредственно на ее внутренней стенке. Это повысило точность определения термодинамически равновесной температуры исследуемой системы метан-диоксид углерода в процессе фазовых превращений в камере. Камера размещалась в сосуде Дьюара, откачивалась форвакуумным насосом и перед экспериментом охлаждалась до температуры жидкого азота – 78 К. Затем в нее конденсировалось определенное количество газовой смеси метан-диоксид углерода известной концентрации, приготовленной заранее по парциальным давлениям чистых компонент. Подводящие трубопроводы при конденсации поддерживались при температуре значительно более высокой, чем 78 К, так что конденсации смеси в них не происходило. Скорость напуска биогаза составляла около 5 л/мин, что обеспечивало умеренное кипение жидкого азота в сосуде Дьюара и поддержание неизменной температуры конденсации. Поскольку температура конденсации была очень низкой, а уровень давления при подаче смеси достаточно высоким и далеким от равновесного давления, то разделения компонент смеси в процессе конденсации не происходило, и в камере образовывался однородный твердый раствор $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ заданной концентрации. Количество сконденсированной газовой смеси определялось газовым счетчиком. После конденсации смеси жидкий азот испарялся из сосуда Дьюара, и система постепенно отогревалась, проходя ряд фазовых превращений. При этом измерительная камера при равномерном отогреве оставалась открытой на внешний баллон для сбора отходящих из нее газов. С помощью газового счетчика снималась зависимость количества газа, вышедшего из камеры (V), от температуры внутри камеры (T). Одновременно отбирались пробы выходящего газа, и измерялся его состав по метану и диоксиду углерода. Анализируя полученные данные, можно получить сведения о параметрах фазовых превращений в системе. Эксперименты были выполнены для растворов пяти различных начальных концентраций. Таким путем удалось определить температуры начала плавления твердых растворов метан-диоксид углерода (линия «солидус» диаграммы плавления).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 приведены волюмограммы V(T) для исследованных растворов с начальными концентраци-

ями: 10; 20; 40; 59,15 и 72,5% CH_4 соответственно. Эти кривые имеют ряд характерных общих особенностей. Мы интерпретировали их следующим образом. На начальном низкотемпературном участке волюмограмм раствор находится в твердом состоянии, установление равновесия между паром и твердой фазой затруднено, и при нагреве системы более летучий метан плохо выходит в паровую фазу. Но как только система достигает температуры начала плавления твердой смеси, подвижность молекул резко возрастает и в соответствии с диаграммой равновесия метан начинает бурно выходить в паровую фазу. На волюмограммах это выражается резким возрастанием количества выходящих газов. Их состав соответствует выходу практически чистого метана. На рис. 3 в качестве примера приведена зависимость концентрации метана в газах, отходящих из измерительной камеры, от температуры камеры. Температура резкого возрастания выхода газов и величина этого возрастания хорошо коррелируют с начальной концентрацией твердого раствора (см. рис. 2). Точность фиксации и воспроизводимости температуры начала плавления смеси соответствуют 2...3 К (на рисунках эти температуры отмечены вертикальными линиями). Полученные данные о линии «солидус» диаграммы плавления системы $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ показаны на рис. 4 и в таблице. Отметим, что описанный метод определения температур начала плавления твердых растворов является оригинальным и ранее авторам статьи в научной литературе не встречался. Дальнейший ход волюмограмм на рис. 2 также качественно отражает физические процессы, происходящие в системе. После бурного выхода метана из твердого раствора скорость выхода газов снижается. Это особенно видно для растворов, изначально богатых метаном. Следующее возрастание выхода наблюдается при достижении температур, близких к температурам конца плавления твердого раствора, которые известны из независимых измерений [8] и также отмечены вертикальными пунктирными линиями на рис. 2. В этот момент в пробах отходящих газов резко возрастает количество диоксида углерода (см. рис. 3). Однако в данном случае количественно определять температуры конца плавления твердых смесей описанным волюмометрическим методом не представляется возможным. Наконец, когда вся система переходит в газовую фазу, скорость выхода газов резко снижается. Это происходит при более низкой температуре для растворов, богатых метаном (см. рис. 2).

Линия «солидус» диаграммы плавления системы $\text{CH}_4\text{-CO}_2$

| Концентрация смеси, % CH_4 | Температура начала плавления, К |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| 10 | 127±2 |
| 20 | 114±3 |
| 40 | 111±2 |
| 59,15 | 102±3 |
| 72,5 | 95,5±2 |

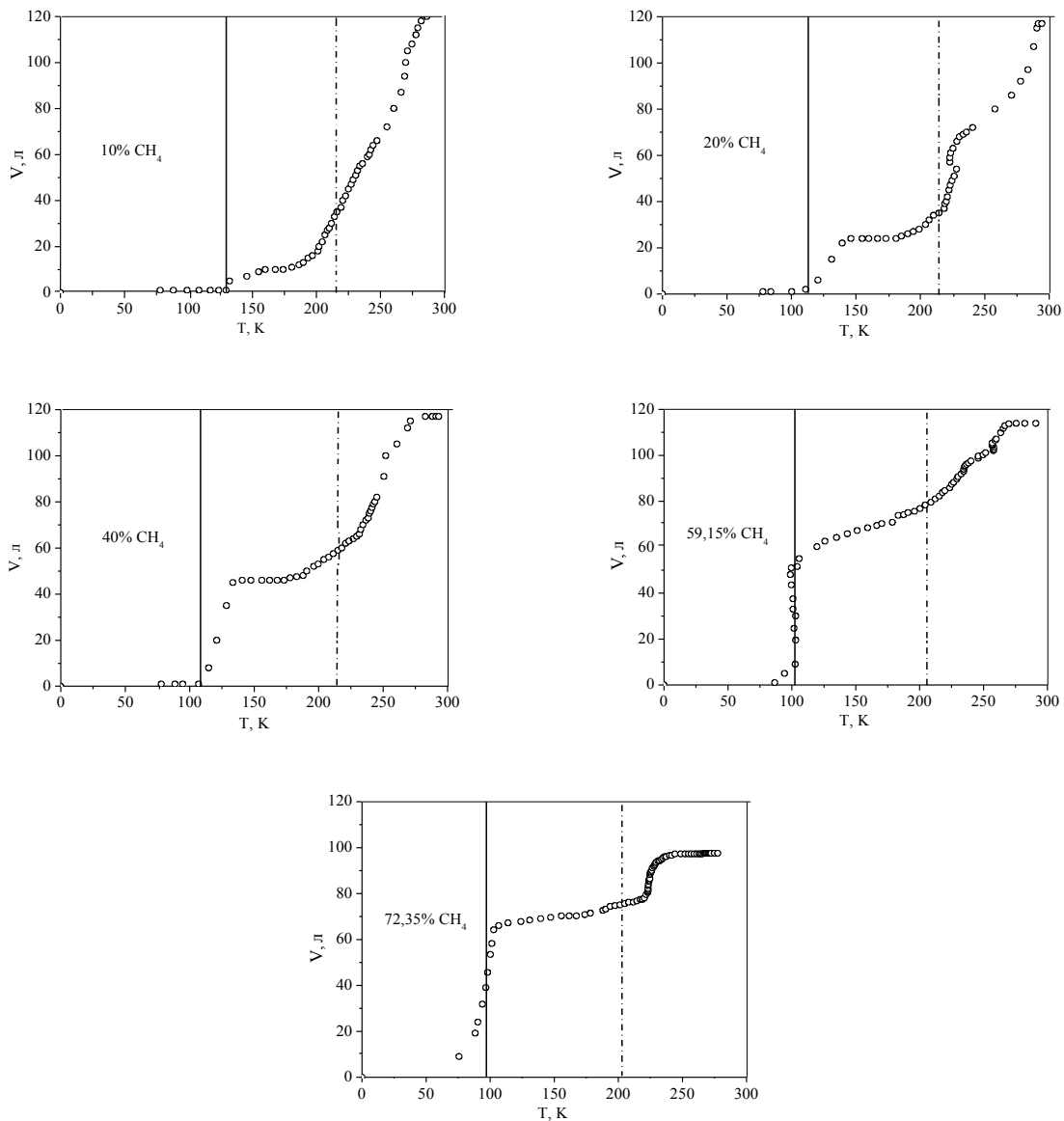


Рис. 2. Экспериментальные волюмометрические кривые (волюмограммы), снятые при отогреве твердых смесей CH₄-CO₂ пяти различных исходных концентраций. Сплошные вертикальные прямые соответствуют температурам начала плавления твердых смесей. Пунктирные вертикальные прямые соответствуют температурам конца плавления твердых смесей

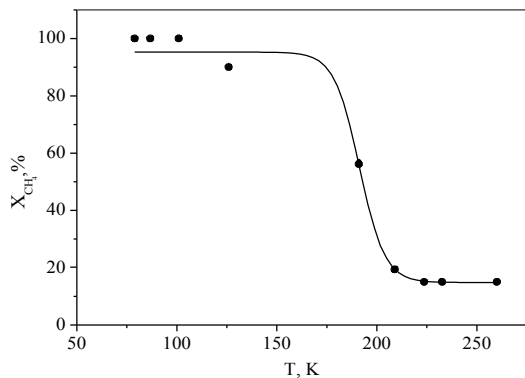


Рис. 3. Пример зависимости концентрации метана в газе, выходящем из измерительной камеры в процессе снятия одной из волюмограмм, от температуры измерительной камеры

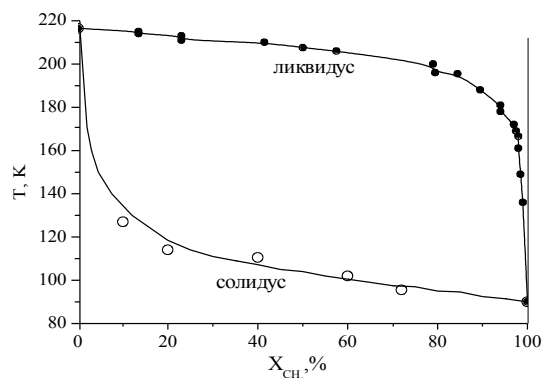


Рис. 4. Диаграмма плавления системы CH₄-CO₂. Линия «ликвидус» построена по литературным данным (см. [8]), линия «солидус» построена по экспериментальным данным настоящей работы

ВЫВОДЫ

Используя оригинальную волнометрическую методику, в данной работе удалось впервые определить линию «солидус» (т.е. линию начала плавления растворов) диаграммы плавления системы метан-диоксид углерода (биогаза). Не измеренный до сих пор экспериментально участок линии трехфазного равновесия в этой системе ниже 160 К по своему положению очень близок к линии упругости пара жидкого чистого метана (см. рис. 1). Поэтому вряд ли существует необходимость его прецизионного экспериментального определения. Линии упругости пара над полностью твердым раствором $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ также неизвестны. Однако их точное определение связано со значительными экспериментальными трудностями и не имеет важного практического значения. С другой стороны, линии начала конденсации газовых смесей в твердую фазу (линии иней), по существу также не определенные экспериментально (см. рис. 1) и практически, очень важны для технологии выделения CO_2 из газообразной смеси метан-диоксид углерода. Авторы разрабатывают методику определения этих линий и намерены восполнить соответствующие пробелы на фазовой диаграмме системы метан-диоксид углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Первая в Украине международная конференция «Энергия из биомассы»*: Тезисы докладов. Киев, 2002, 318 с.
2. Г.Г. Гелетуха, З.А. Марценюк. Обзор технологий добычи и использования биогаза на свалках и полигонах твердых бытовых отходов и перспективы их развития в Украине // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 1999, №4, с. 6-14.
3. 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, 156 с.
4. В.Г. Колобродов, Л.В. Карнацевич, Т.К. Григорова, М.А. Хажмурадов, В.И. Жуковин, Н.В. Тимохина. Разделение компонент биогаза методами физической адсорбции на украинских цеолитах // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2001, №4, с. 29-35.
5. В.Г. Колобродов, А.А. Шейнина, Л.В. Карнацевич, Т.К. Григорова, М.А. Хажмурадов, В.П. Воробьева, Э.И. Винокуров. Разделение компонент биогаза методом дистилляции из конденсированной фазы // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2002, №1, с. 29-33.
6. В.Г. Ковальчук, А.И. Пятниченко, Т.К. Крушневич. Биогаз: разделение и использование компонентов // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 1998, №1, с. 8-11.
7. R. Agsten. *Programm and abstract of Fourteen International Cryogenic Engineering Conference*. Kiev, 1992, p. 55
8. А.О. Шейніна, В.Г. Колобродов, Л.В. Карнацевич, Т.К. Григорова, М.А. Хажмурадов, В.П. Воробйова. Фазова діаграма бінарної системи $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ // *УФЖ*. 1999, т.44, №7, с. 818-823.
9. А.О. Шейніна, В.Г. Колобродов, Т.К. Григорова, Л.В. Карнацевич, М.А. Хажмурадов, В.П. Воробйова. Вивчення концентраційної релаксації в щільній газовій фазі системи метан-вуглекислий газ // *УФЖ*. 1996, т.41, №2, с. 174-179.
10. H.G. Donnelly, D.L. Katz. Phase Equilibria in the Carbon Dioxide – Methane System // *Ind. Eng. Chem.* 1954, v. 46, p. 511-519.

НОВІ ДАНІ ПРО ФАЗОВУ ДІАГРАМУ СИСТЕМИ МЕТАН-ДІОКСИД ВУГЛЕЦЮ (БІОГАЗ)

В.Г. Колобродов, А.О. Шейніна, Л.В. Карнацевич, Т.К. Григорова, Е.І. Винокуров, М.А. Хажмурадов

Вперше експериментально визначена лінія початку плавлення (лінія «солидус») діаграми плавлення системи $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ (биогаз). Для вимірювання використана оригінальна методика, що пов'язана з вивченням залежності від температури інтенсивності виходу газу з твердих розчинів $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ при їх відігріві. Характер визначеної лінії «солидус» свідчить про існування безперервного ряду твердих розчинів $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Одержані дані можуть бути використані для розробки технології розділення компонентів биогазу.

NEW DATA ABOUT PHASE DIAGRAM OF THE METHANE-CARBON DIOXIDE (BIOGAS) SYSTEM

V.G. Kolobrodov, A.A. Sheinina, L.V. Karnatsevich, T.K. Grigorova, E.I. Vinokurov, M.A. Khazhmuradov

Line of the melting beginning ("solidus" line) of the melting diagram for the $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ (biogas) system was determined for the first time in this article. Original method was used for measurements, based on the studying of the intensity of the gas yield from solid solutions $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ versus temperature while solution warming. Character of the determined "solidus" line shows that there is continuous series of the solid solutions $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Obtained data can be used for the development of the technology of the biogas component separation.