УДК 533.1

БИОВОДОРОД. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЕГО КОМПОНЕНТ

Т.К. Григорова, В.Г. Колобродов, Э.И. Винокуров
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина
E-mail: kolobrodov@kipt.kharkov.ua

Отработана методика получения искусственным путем биоводорода для исследования процессов его осушки и разделения на чистые водород и углекислый газ с целью использования водорода, как топлива. Отработана методика хроматографического анализа компонент биоводорода. Проведена калибровка прибора в интервале концентраций 0…100 %. Установлено, что активный уголь СКТ-2А является оптимальным адсорбентом для разделения газовой смеси на чистые компоненты H_2 и CO_2, а неон – оптимальным газоносителем.

Большинство энергетических систем в мире основаны на потреблении нефти, природного газа, угля. Их использование ведет к большому выбросу углекислого газа (CO_2) и других вредных газообразных продуктов сгорания в атмосферу. Экологически чистым и достаточно эффективным энергоносителем считается водород (H_2), который при сгорании превращается в воду. В последние десятилетия большое внимание обращено на развитие водородной энергетики [1]. В промышленности и в природе существуют водородосодержащие смеси, которые могут служить источником водорода. Одной из таких смесей является биоводород. Он получается путем анаэробного разложения органических отходов и растительной биомассы с использованием природных процессов и биотехнологий [2]. Сам по себе биоводород является низкокалорийным топливом, так как в нем содержится большое количество углекислого газа – от 50 до 70 %. Кроме того, в нем присутствуют в небольших количествах такие примеси, как сероводород, аммиак, вода, кислород, азот, которые необходимо удалить прежде, чем получать H_2 и CO_2. Полученный при разделении биоводорода CO_2 сам по себе также является сырьем, используемым во многих технологических процессах.

Для проведения исследования процессов осушки и разделения биоводорода необходимо иметь значительное количество водородосодержащего биогаза (несколько нанометров кубических). Его можно отбирать в биореакторах, производящих биоводород, либо приготавливать искусственным путем. Больших источников биоводорода мы не имеем, так как наши биотехнологии отрабатываются в небольших объемах, поэтому существенно проще приготавливать биоводород искусственно. Соотношение концентраций элементов газовых смесей задается либо соотношением объемов, либо соотношением масс. Чаще используют объемные концентрации газовых смесей. Перейти от объемных процентов к массовым достаточно легко, используя газовые законы. Если элементы газовой смеси не взаимодействуют друг с другом, то соотношение их объемных концентраций будет соответствовать соотношению их парциальных давлений. Для таких газовых смесей существуют две основные методики искусственного приготовления смесей: по объемам элементов газовой смеси, приведенным к нормальным условиям, и по парциальным давлениям. В первом случае измерение объемов при приготовлении газовой смеси производится при помощи газовых счетчиков. Эта методика приготовления достаточно проста, но ее существенным недостатком является то, что газовая смесь может производиться при давлениях не выше атмосферного, так как основная масса газовых счетчиков нормально работает при давлениях около 0,1 МПа. Для проведения исследования процессов поглощения паров воды и диоксида углерода продуванием потока газовой смеси через адсорбер, необходимо иметь давление выше атмосферного. Поэтому надо использовать компрессор для компримирования полученной газовой смеси, что значительно усложняет процесс ее приготовления. Более простым является процесс приготовления биоводорода заданной объемной концентрации по парциальным давлениям компонент. Необходимо отметить, что общее давление приготовленной газовой смеси не должно быть высоким (более 0,5 МПа), так как это может замедлить процесс взаимодиффузии газов. Схема установки для искусственного приготовления биоводорода изображена на рис. 1.

Для приготовления биоводорода используются два 40-литровых баллона высокого давления: один с водородом, второй – с диоксидом углерода. Для накопления биоводорода использовались 4 баллона низкого давления общей емкостью 200 л. Все баллоны низкого давления и трубопроводы предварительно откачивались форвакуумным насосом, затем в них до заданного парциального давления напускался CO_2 (давление измерялось при помощи мановакуумметра) и дальше до давления 0,25 МПа напускался водород.

Так, например, при приготовлении биоводорода с концентрацией $0{,}5H_2 + 0{,}5CO_2$ диоксид углерода напускался до показаний мановакуумметра +0,25, а водород – до +1,5 кгс/см^2. Такое соотношение основных компонент биоводорода будет использовано при всех экспериментальных исследованиях. Надо отметить, что каждый баллон низкого давления имеет мановакуумметр, что делает возможным ис-

пользование отдельных баллонов. В случае необходимости эта методика может обеспечить приготовление водородосодержащего биогаза с любой концентрацией основных компонент. Одной из основных задач исследования процессов разделения газовых смесей является определение их компонентного состава.

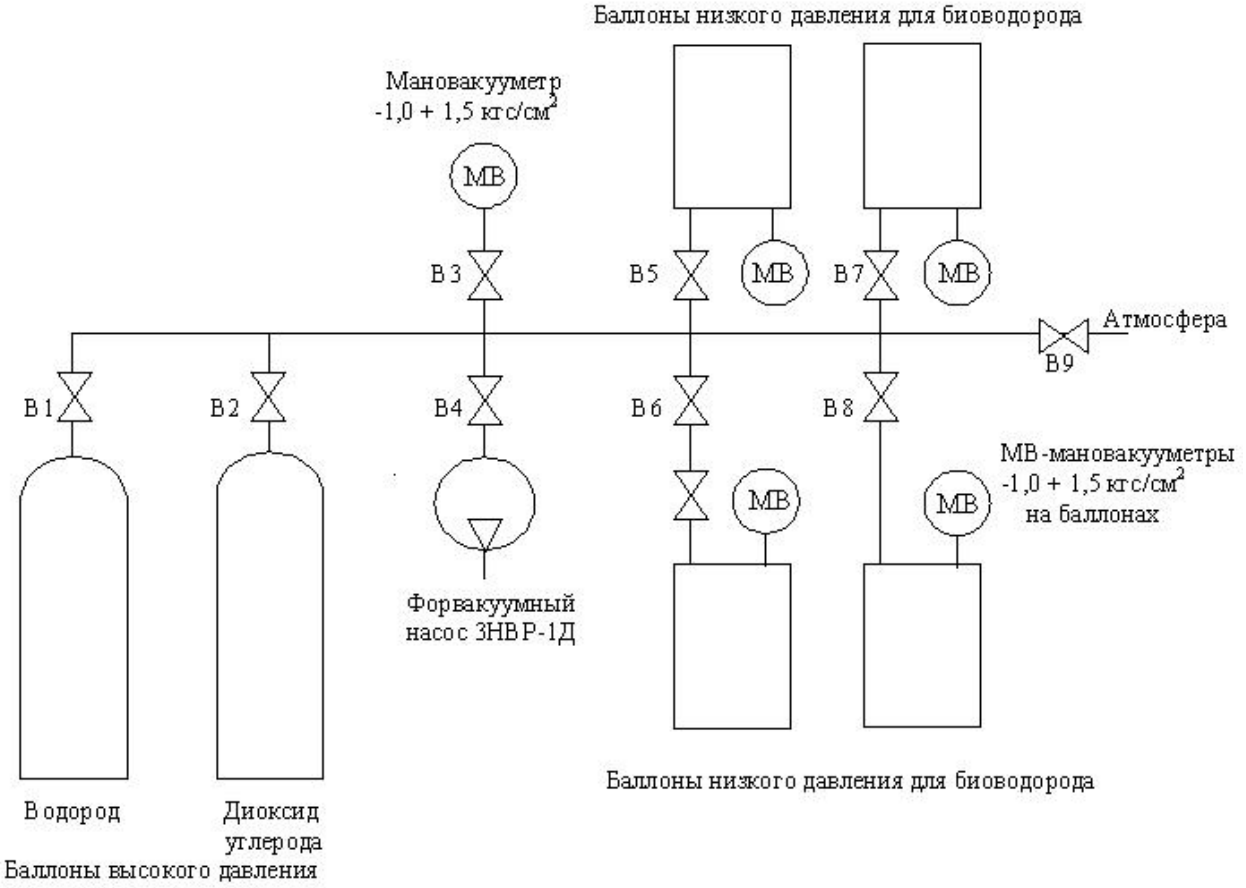

Рис.1. Газовая схема искусственного приготовления биоводорода (водородосодержащего биогаза): В1, В2, В4, В5…В8 – игольчатые вентили тонкой регулировки; В3, В9 – конусные запорные вентили

Для анализа компонент в газовых смесях существуют химические, физико-химические и физические методы. К химическим методам относятся: пиролитический (определение функциональных групп); электролитический (определение S, N_2, галогенопроизводных) и метод химических реакций (классические методы анализа функциональных групп). Наиболее распространенные на практике такие физические методы как масс-спектрометрический, криоадсорбционный, диффузионный и хроматографический [3 - 6].

Масс-спектрометрический метод основан на разделении компонент газовой смеси по величине отношения заряда к массе (e/m) ионизированных молекул в магнитном поле. Существуют несколько типов масс-спектрометрических методик: магнитная, времяпролетная, радиочастотная, с циклотропным резонансом, квадрупольная. Каждая из которых применяется исходя из задачи и особенности проведения анализа исследуемого вещества [6].

Криоадсорбционный метод анализа основан на различии теплот адсорбции компонент газовых смесей. Можно подобрать адсорбент и низкотемпературный режим так, чтобы в газовой фазе находился преимущественно один компонент, например H_2, который имеет очень небольшую теплоту адсорбции, как и Не, а все остальные компоненты адсорбировались бы твердой фазой. Для этого метода необходимо охлаждение адсорбента и газовой смеси до низких температур (~ 77 К).

Диффузионный метод анализа водородсодержащей смеси основан на различии коэффициентов диффузии компонент при прохождении газовых смесей через мембранный фильтр. Известно, что водород обладает уникальной особенностью проникать через палладий и его сплавы. Коэффициент диффузии у H_2 для этого материала на несколько порядков выше, чем у других газов. Эту особенность широко используют для получения и анализа H_2 в установках по водородной энергетике [5,7].

Хроматографический метод наиболее часто используется для анализа компонент газовых смесей [8,9]. Этот метод позволяет разделить и проанализировать многокомпонентную газовую смесь широкого класса веществ во всем диапазоне концентраций – от 0 до 100 %. В основе этого метода лежит механизм взаимодействия адсорбент-адсорбат. Разделение газовой смеси на компоненты происходит в результате разной сорбируемости компонент смеси при прохождении ее через адсорбент, который находится в хроматографической колонке. Колонка непрерывно промывается газом-носителем постоян-

ного состава, обладающим меньшей сорбируемостью, чем любой компонент разделяемой смеси. Затем в колонку вводят анализируемую смесь. При этом разделяемые компоненты перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбируемостью. При достаточном различии скоростей перемещения веществ на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемый компонент, затем следующий и т. д. На хроматограмме получаются несколько пиков, имеющих форму гауссовой кривой. Важно получить симметричные, полностью разрешенные пики за достаточно короткий промежуток времени для количественного определения состава смеси. Это зависит от многих факторов: оптимальной величины линейной скорости подвижной фазы, от разброса размеров частиц твердой фазы (чтобы не возникла вихревая диффузия из-за неравномерности движения потока подвижной фазы и большого сопротивления массопереноса), соотношения между теплопроводностями газа-носителя и газа-носителя с анализируемыми компонентами и др. параметров разделительных колонок газовой смеси. На размытие пиков влияет величина «мертвого» объема всей системы. Она должна быть как можно меньшей. Количество вещества, выходящего из колонки, регистрируют с помощью детектора, самописец записывает на диаграммной ленте сигнал от детектора – хроматограмму. Положение хроматографического пика на хроматограмме (удерживаемый объем, время удерживания) характеризует вещество, а площадь, ограниченная этой кривой и нулевой линией детектора, пропорциональна количеству данного вещества, прошедшего через колонку. Для идентификации пиков используют калибровку детектора стандартными веществами. Наиболее распространенными детекторами в газовой хроматографии являются: детектор по теплопроводности – катарометр, пламенно-ионизационный детектор (для углеводородов), селективные детекторы – электронного захвата (ЭЗ) для галогенсодержащих газов, термоионизационный и пламенно-фотометрический. Мы использовали детектор по теплопроводности, показания которого непосредственно связаны с величиной теплопроводности анализируемых газов.

В наших экспериментах анализ компонент биоводорода осуществлялся на хроматографе ЛХМ-80Н с детектором катарометром. Разделение газовой смеси происходило на колонках длиной 1,5; 2 и 2,5 м, заполненных цеолитом СаА, и на колонке длиной 2 м с углеродным адсорбентом СКТ-2А. Для каждой колонки подбирались соответствующая линейная скорость газа-носителя, рабочая температура и вид газа-носителя. В экспериментах в качестве газа-носителя использовался азот и неон, скорость потока газа-носителя варьировалась от 20 до 50 $см^3$/мин. Температура колонок в зависимости от длины изменялась в интервале 150…280 ºС: чем длиннее колонка, тем выше рабочая температура. Все колонки были заполнены адсорбентом с величиной частиц 0,25…0,35 мм. Колонки были изготовлены из нержавеющей стали с внутренним диаметром 3 мм. В эксперименте использовались две идентичные колонки с одинаковой степенью заполнения адсорбента по плотности набивки и величине частиц, через них постоянно пропускался газ-носитель с одинаковой скоростью потока. Одна колонка, в которую подавалась дозатором анализируемая смесь, называлась рабочей, а другая, через которую все время проходил чистый газ-носитель, – сравнительной. Когда через обе колонки проходил чистый газ-носитель, теплопроводность его была постоянной, и от катарометра не было сигнала. С вводом пробы (обычно это 1 $см^3$) изменялась теплопроводность газа-носителя и пробы в одном из плеч моста катарометра, и самописец регистрировал сигнал от детектора в виде пика на диаграммной ленте. Поскольку теплопроводность компонент газовой смеси различается, то катарометр подавал сигналы на самописец от каждой компоненты разделяемой газовой смеси в соответствии с ее временем удерживания твердой фазой. В результате на диаграммной ленте получался ряд пиков, каждый из которых относился к определенному веществу. Скорость и вид газа-носителя, скорость диаграммной ленты, температура колонок, величина тока детектора подбирались так, чтобы пики были симметричными. Для идентификации пиков была снята калибровочная кривая для чистых H_2 и CO_2, а также их смесей известной концентрации. На рис. 2 приведена эта зависимость C=f(S). Зная площадь, ограниченную кривой и нулевой линией под каждым пиком, можно определить концентрацию соответствующего компонента смеси. Для калибровки прибора были использованы смеси CO_2 и H_2 следующих концентраций: 100, 83, 75, 50, 25, 17 и 0 % H_2.

Газовые смеси H_2-CO_2 для калибровки хроматографа приготавливались на установке, изображенной на рис. 3. Калибровочная смесь приготавливалась по парциальному давлению основных компонент биоводорода, измеряемому образцовым манометром МО кл.0,4 в металлической емкости объемом 1 л. Общее давление газовой смеси в емкости было равно 0,12 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В результате проведенных исследований по разделению и анализу биоводорода на компоненты был определен адсорбент, на котором происходит полное разделение за достаточно короткое время эксперимента. Сравнительные исследования цеолита СаА и углеродного адсорбента СКТ-2А показали, что при газе-носителе Ne наиболее симметричные и разрешенные пики получились на 2-метровой колонке с углем СКТ-2А при температуре 150 ºС. При использовании газа-носителя N_2 для колонок 1,5; 2 и 2,5 м с СаА в интервале температур 150…280 ºС пик от CO_2 на выходе из колонки был плохо разрешенным и несимметричным. С переходом на газ-носитель Ne разделение биоводорода на колонке 1,5 м с цеолитом СаА при температуре 150ºС происходило, оба пика обеих компонент присутствовали, но пик от CO_2 по-прежнему был не достаточно разрешенным и симметричным.

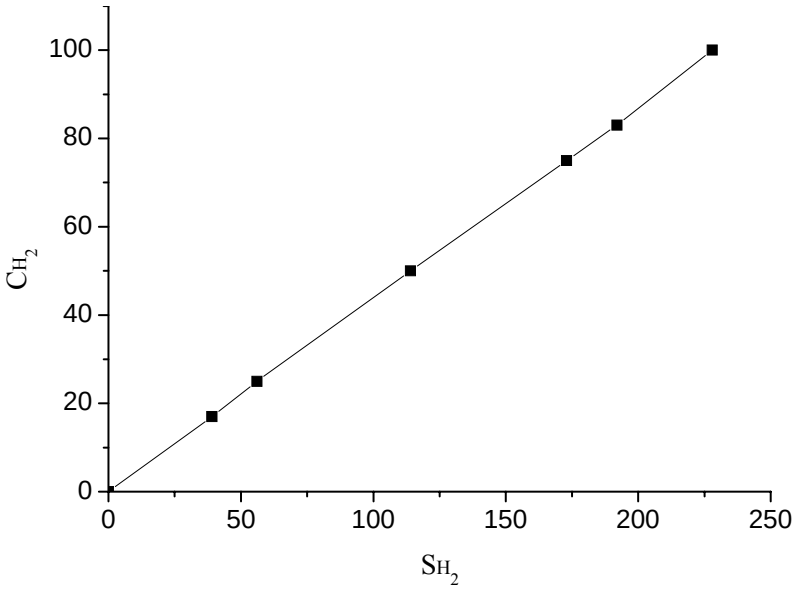

Рис. 2. Калибровочная кривая зависимости концентрации H_2 от площади пика с газом-носителем Ne

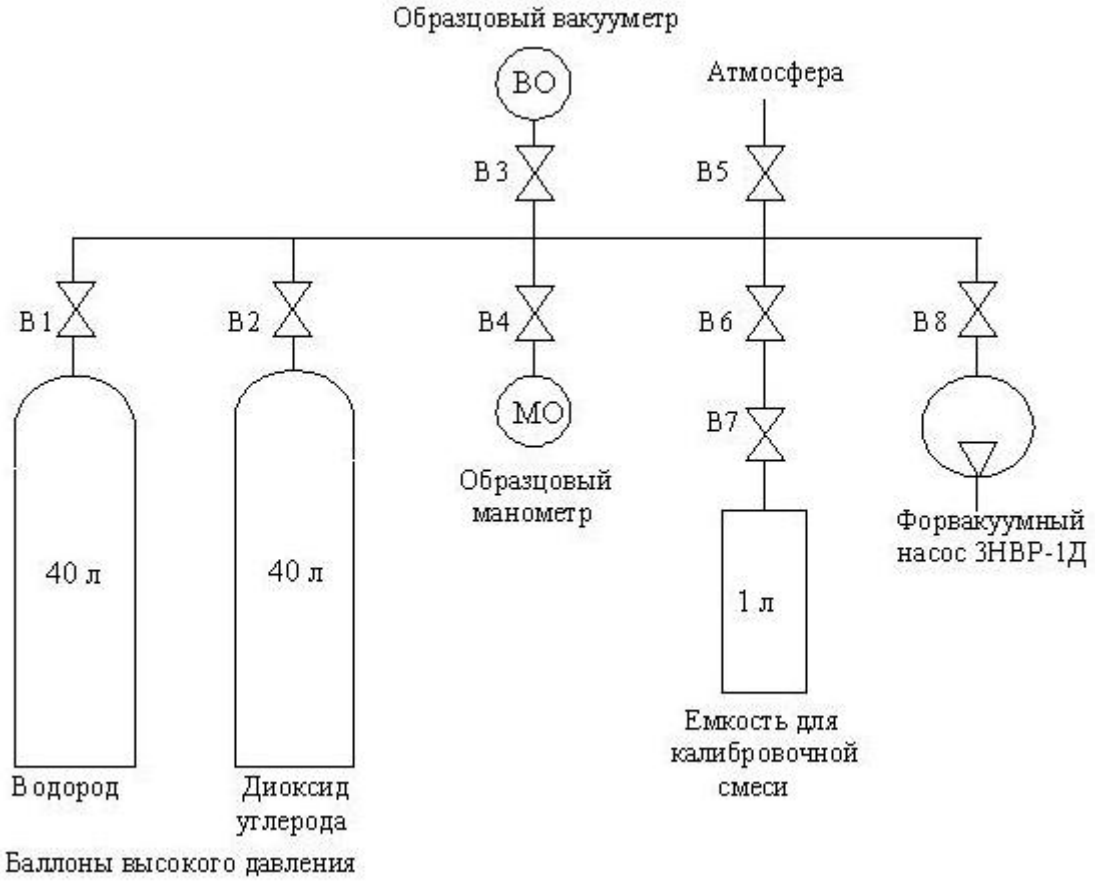

Рис. 3. Схема приготовления газовых смесей H_2-CO_2 для калибровки хроматографа ЛХМ-80: В1, В2, В5, В8 – игольчатые вентили тонкой регулировки; В3, В4, В6 – конусные запорные вентили; В7 – вакуумный зажим

Это можно объяснить двумя факторами. Поскольку цеолит СаА является полярным адсорбентом со специфическими центрами адсорбции – это зоны повышенной электронной плотности вблизи ионов кристаллической решетки, молекулы двуокиси углерода, обладающие постоянным квадрупольным моментом, намного сильнее адсорбируются и удерживаются цеолитом, чем углеродным адсорбентом. Для десорбции CO_2 необходимо было нагреть колонку длиной 1,5 м до 150 °С, причем, чем длиннее колонка, тем выше температура нагрева. Нагрев колонок длиной 2 и 2,5 м до 280 °С оказался недостаточным для десорбции двуокиси углерода, поэтому разделения биоводорода на компоненты не получилось, наблюдали только пик от водорода.

Заменив газ-носитель азот на неон, мы тем самым увеличили чувствительность катарометра, поскольку она сильно зависит от разности теплопроводности анализируемых компонент смеси ($\Delta\lambda$). ($\Delta\lambda$)(Ne-CO_2) больше, чем ($\Delta\lambda$)(N_2-CO_2), поэтому мы получили на хроматограмме пик для CO_2 лучше разрешенным и более симметричным [10]. Использование углеродного адсорбента марки СКТ-2А, являющегося неполярным и обладающего большим спектром пор по величине, позволило разделить биоводород и получить хроматограммы с хорошо разделенными и симметричными пиками обеих компонент газовой смеси при температуре нагрева колонок 150 °С во всем интервале концентраций (от 0 до 100 %).

В результате проведенных работ отработана методика искусственного приготовления биоводорода. Выбран адсорбент для заполнения разделительных колонок газового хроматографа, газ-носитель, температурные режимы для анализа состава биоводорода. Проведена калибровка хроматографа ЛХМ-80 по приготовленным калибровочным смесям H_2-CO_2.

Работа выполнена в рамках проекта УНТЦ - НАН Украины №4960 «Разработка технологии утилизации осадков сточных вод с получением водорода как топлива».

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий. Водородная энергетика, прошлое, настоящее, виды на будущее // *РХЖ*. 2006, т. L, №6.
2. А.А. Цыганков. Получение водорода биологическим путем // *РХЖ*. 2006, т.L, №6.
3. E.G. Tommy, N.C. Raleigh. Способ разделения газов с помощью мембран. Патент 4597777 (США) МКИ ВО1, Д53/54. Заявка 15.02.83. ИСМ, 1987, в. 18, №9 (англ).
4. А. Базиле, Ф. Галуччи, А. Юллианелли. Исследования института мембранных технологий по получению водорода в мембранных реакторах (ННЦ Италии ITM-CNR) // *Критич. технол. мембраны.* 2007, №2, с. 3-21.
5. *Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение:* Справ. / Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Л.Н. Смирнова. М.: «Химия», 1989, 676 с.
6. J. Stoker, M.G.A. Whysall, G.A. Miller. 30 years of PSA technology for hydrogen purification. http://oup.com./objects/30YrsPSATechHudPurf.pdf, 1988.
7. Р. Джейрам. *Масс-спектрометрия*. М.: «Мир», 1969.
8. Ю.А. Золотарев, Г.Н. Дорохова, В.И. Фарсева. *Основы аналитической химии.* М.: «Высшая школа», 2000.
9. G. Kyrycaos, C.E. Doord. Separation of Hydrogen, Oxygen. Nitrogen. Methane and Carbona Monoxide by Gas Adsorbtion Chromatography // *Anal. Chem.* 1957, v. 29, №5, p. 787.
10. Н.В. Варгафтик *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.* М., 1972, с. 720.

Статья поступила в редакцию 13.01.2011 г.

БІОВОДЕНЬ. ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ ЙОГО КОМПОНЕНТ

Т.К. Григорова, В.Г. Колобродов, Е.І. Винокуров

Відпрацьована методика отримання штучним шляхом біоводню для дослідження процесів його осушення і розділення на чисті водень і вуглекислий газ з метою використання водню, як енергоносія. Відпрацьована методика хроматографічного аналізу компонент біоводню. Проведено калібрування приладу в інтервалі концентрацій 0...100 %. Встановлено, що активне вугілля СКТ-2А є оптимальним адсорбентом для розділення газової суміші на чисті компоненти H_2 і CO_2, а неон – оптимальним газом–носієм.

BIOTHYDROGEN. CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS IS HIS COMPONENT

T.K. Grigirova, V.G. Kolobrodov, E.I. Vinokurov

The method of preparation of artificial biohydrogen is perfected for research of processes of its dehydration and separation into pure hydrogen and carbon dioxide in order to use hydrogen as an energy carrier. The method of chromatographic analysis of biohydrogen components is perfected. Calibration of device in the interval of concentrations 0...100 % is conducted. It is determined that active coal of SKT-2A is an optimum adsorbent for separation of gas mixture into the pure components of H_2 and CO_2, and neon is an optimum gas-transmitter.