



SIEROS VANDENILIO IR AMONIAKO ADSORBCIJOS CEOLITO ĮKROVA IŠ BIOLOGINIŲ DUJŲ EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI

Kristina STOMAITĖ¹, Alvydas ZAGORSKIS²

Vilniaus Gedimino technikos universitetas

El. paštas: ¹stomaite@gmail.com; ²alvydas.zagorskis@vgtu.lt

Santrauka. Eksperimentiniai tyrimai atlikti naudojant laboratorinį stendą – adsorberį. Adsorbentu naudojamas gamtinės kilmės mineralas – ceolitas. Šis kristalinės struktūros aliumosilikatas yra atsparus aukštomis temperatūroms, agresyvioms terpėms ir jonizuojančiosios spinduliuotės poveikiui. Ceolitai – ekologiškai švari, inertinė ir nenuodinga medžiaga, visiškai tinkama naudoti daugelyje pramonės, žemės ūkio, buities, gamtosaugos sričių, taip pat ekologinių katastrofų pasekmėms šalinti ir kitur. Užterštomis biologinėms dujoms valyti laboratoriniame adsorberyje įrengtos trys kolonėlės, pripildytos 10 cm storio adsorbuojamosios medžiagos. Išmatavus teršalo koncentracijas prieš ir po kiekvienos adsorbentų kolonėlės (10 cm, 20 cm ir 30 cm), nustatomas adsorbentų – ceolito granuliu – efektyvumas. Tyrimai atlikti per įrenginį leidžiant sieros vandeniliu (H₂S) ir amoniaku (NH₃) užterštas biologines dujas. Nustatyta, kad kai pradinė sieros vandenilio koncentracija yra 2371 mg/m³, teršalo išvalymo efektyvumas siekė 96,1 %. Amoniaکو (NH₃) adsorbicijos efektyvumas siekė 95,4 %, kai pradinė NH₃ koncentracija biologinėse dujose buvo 24,0 mg/m³.

Reikšminiai žodžiai: adsorbicija, biologinės dujos, sieros vandenilis, amoniakas, komunalinės atliekos.

Įvadas

Pasaulyje atsinaujinančiųjų energijos šaltinių naudojimui skiriama vis daugiau dėmesio. Taip yra dėl šių pagrindinių priežasčių: siekio didinti energijos tiekimo saugumą ir švelninti klimato kaitą, kuri susijusi su šiltnamio efekta skatinančių dujų emisijomis į atmosferą.

Biologinių dujų gamyba iš organinių atliekų ir biomasės populiarėja visame pasaulyje. Vis labiau šis energijos gavimo būdas iš alternatyvaus energijos šaltinio populiarėja ir Lietuvoje. Griežtėjantys aplinkosaugos reikalavimai verčia žemės ūkio ir maisto pramonės įmones naudoti atliekų utilizavimo technologijas. Čia naudojami bioreaktoriai, kurie gamina biologines dujas. Pagamintas biologines dujas galima panaudoti tiek šilumos, tiek elektros energijos gamybai. Tačiau pagamintų biologinių dujų iš karto vartoti nepatartina, nes priklausomai nuo gamybos proceso parametrų, žaliavos rūšies ir sudėties kinta ir biologinių dujų sudėtis, kurios nepageidaujami komponentai gali sudaryti iki 47 % viso biologinių dujų tūrio. Šie nepageidaujami komponentai yra anglies dioksidas (CO₂), sieros vandenilis (H₂S), amoniakas (NH₃), azotas (N₂), anglies monoksidas (CO). Vieni iš pavojingiausių biologinių dujų esančių komponentų yra sieros vandenilis ir amoniakas. Sieros vandenilis neigiamai veikia įrenginius (kogeneratorius) ir sukelia koroziją, blogina biologinių dujų sudėtį ir mažina jų kaloringumą, taip pat

išsiskiria nemalonių kvapų. H₂S dujos yra pavojingos, nes jas deginant susidaro sieros dioksidas. Degdamas amoniakas formuoja azoto monoksidą NO_x, kuris padidina aplinkos taršą. Šiuo metu yra nemažai naujų technologijų, padedančių sumažinti neigiamų biologinių dujų komponentų, tokių kaip sieros vandenilis ir amoniakas, kiekį. Taikomi įvairūs fiziniai ir cheminiai būdai bei priemonės. Jie pasirenkami ir naudojami priklausomai nuo biologinių dujų priemaišų sudėties ir koncentracijos, jų naudojimo būdo ir su tuo susijusių reikalavimų.

Paprastai didesnis priemaišų kiekis leidžiamas deginant biologines dujas vandens šildymo katiluose ir labai mažas – vidaus degimo varikliuose. Atsižvelgiant į tai, kad amoniakas yra tirpus vandenyje, jo koncentracija biologinėse dujose gali būti sumažinta sušaldytų vandeninių garų pašalinimo metodais, taip pat bet kokiomis vandens valymo technologijomis, kur biologinės dujos perduodamos per priešingą vandens srautą. Prieš tai amoniako dujos gali būti džiovintos ir atvėsintos, tuomet jos geriau tirpsta vandenyje (Heaven, Walker 2008).

Nors paprasčiausias biologinių dujų valymo metodas yra fizinė absorbcija naudojant vandenį (Sendžikienė *et al.* 2010), šiame procese suvartojama labai daug vandens ir absorbuojamas tik nedidelis procentas amoniako. Sieros

vandenilis gali būti pašalintas iš biologinių dujų cheminės adsorbcijos metu geležies oksidais (Hagen *et al.* 2011) arba adsorbuojant aktyviąja anglimi. Biologinių dujų priemaišoms šalinti taip pat gali būti taikomos membranų atskyrimo technologijos. Tačiau šiose technologijose taikomos medžiagos pasižymi mažu biologinių dujų srauto pralaidumu ir selektyvumu, taip pat nepakankamu šiluminiu stabilumu (Lin, Freeman 2004).

Patogiausias ir pigiausias kenksmingų priemaišų šalinimo iš biologinių dujų būdas yra teršalų adsorbcija ant gamtinės kilmės mineralų. Kaip adsorbentas gali būti pasirenkamas ceolitas dėl didelio selektyvumo ir geros H₂S ir NH₃ adsorbcijos (Hao, Huang 1996).

Ceolitas yra plačiai naudojamas adsorbentas cheminėms priemaišoms pašalinti iš dujų. Dauguma ceolitų yra komerciškai prieinami, nes gaminami dirbtiniu būdu ir turi vis didesnę paklausą nei gamtiniai ceolitai, tačiau labai svarbus veiksnys, lemiantis sorbentų naudojimą, yra kaina. Dauguma adsorbcijos tyrimų su natūraliu ceolitu yra tik teoriniai. Tyrimai parodė, kad gamtiniams, kaip ir sintetiniams, ceolitams būdingos molekulinų sietų savybės ir didelė sorbcijos geba esant mažiems slėgiams. Todėl gamtinius ceolitus galima naudoti ne tik vandeniniams tirpalams, nuotekoms ir gruntui, bet ir gamybinėms išlakoms į atmosferą valyti (Wojasz, Rozwadowski 1990; Baltrėnas, Paliulis 2001).

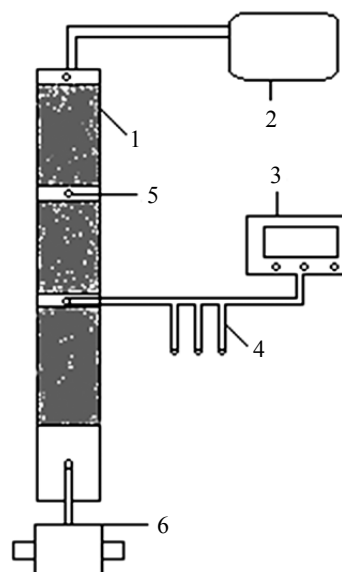
Eksperimentinių tyrimų tikslas – adsorberyje naudojant ceolito įkrovą nustatyti amoniaku ir sieros vandeniliu užterštų biologinių dujų išvalymo efektyvumą ir įvertinti ceolito naudojimo galimybes valyti biologines dujas.

Metodika

Tyrimams atlikti buvo naudojami trys periodinio veikimo bioreaktoriai. Kiekvienas iš jų yra trijų litrų talpos. Talpyklos buvo užpildytos substratu, sudarytu iš smulkių mišrių komunalinių atliekų. Biomasės temperatūrai palaikyti periodinio veikimo bioreaktoriai įstatyti į specialų indą su vandeniu, kuriame kaitinimo elementas palaiko 30 ± 1 °C temperatūra. Bioreaktoriuose vykstant aerobiniams procesams išsiskyrė biologinės dujos, kurios buvo naudojamos tolesniems jų valymo tyrimams. Į laboratorinį periodinio veikimo bioreaktorių biomasė tiekama per tam skirtą angą ir per tą pačią angą pašalinama eksperimentui pasibaigus. Biologinių dujų kiekis buvo stebimas 53 eksperimento dienas. Tyrimo pradžioje ir tyrimo pabaigoje nustatomas biomasės pH. Remiantis kitų mokslininkų atliktais darbais optimalus biomasės pH turėtų būti silpnai šarminis (apie 7–8). Bioreaktoriuose išsiskyrusios biologinės dujos buvo tiekiamos į Tedlaro maišus ir naudojamos eksperimentiniams biologinių dujų valymo tyrimams atlikti.

Eksperimentiniai biologinių dujų valymo tyrimai atlikti, naudojant sukurtą eksperimentinį adsorberį, įkrautą filtruojamąja įkrova, sudaryta iš ceolito granulių. Prieš įkraunant adsorberio kolonėles ceolito granulėmis, jos buvo persijotos sietu, kurio akučių skersmuo – 0,6 mm.

Principinė adsorberio schema pateikta 1 pav.



1 pav. Principinė adsorberio schema: 1 – adsorberis, užpildytas adsorbuojančia įkrova; 2 – dujų analizatorius; 3 – aspiratorius; 4 – sorbciniai vamzdeliai; 5 – biologinių dujų mėginių ėmimo vietos; 6 – Tedlaro maišas

Fig. 1. Adsorber scheme: 1 – adsorber housing filled with adsorbing materials; 2 – gas analyzer; 3 – aspirator; 4 – sorption tubes; 5 – biogas sampling places; 6 – Tedlar bag

Tyrimų stendą sudaro adsorberio korpusas (1), pagamintas iš organinio stiklo. Adsorberio skersmuo siekia 150 mm, o aukštis – 480 mm. Adsorberis suskirstytas į tris sekcijas (kolonėles) siekiant išlaikyti tolygų oro srautų pasiskirstymą per visą įkrovos sluoksnį. Kiekviena sekcija viena nuo kitos atskirtos metaliniais sieteliais ir užpildyta 100 mm storio filtruojamosios medžiagos sluoksniu.

Prieš ir po kiekviena sekcija įrengtos mėginių paėmimo angos (5) su ištraukiamaisiais kamščiais. Biologinių dujų valymo sistemą sudaro aspiratorius (3), adsorberis (1), biologinių dujų mėginių analizatorius (2) ir sugeriamieji vamzdeliai (4) amoniakui nustatyti.

Prieš pradėdant tyrimus biologinių dujų kaupimo maišas (6) jungiamas prie adsorberio. Aspiratoriumi biologines dujas per įkrovos sluoksnį siurbiant 0,6 l/min greičiu, dujų analizatoriumi matuojamos biologinėse dujose esančių metano, anglies dioksido, deguonies ir sieros vandenilio koncentracijos. Amoniakas nustatomas spektrofotometriiniu metodu. Amoniakas ir sieros vandenilio koncentracijos matuojamos prieš ir po kiekvienos sekcijos.

Ekspirimentiniuose tyrimuose sieros vandeniliui biologinės dujose nustatyti naudojamas dujų analizatorius INCA 4000, kurio matavimo ribos tokios: deguonis – 0–25 % (paklaida – ±1 %), sieros vandenilis – 0–10000 ppm (paklaida – ±5 %), metanas – 0–100 % (paklaida – ±1 %), anglies dvideginio – 0–100 (paklaida – ±1 %). Prietaiso darbo sąlygos: aplinkos temperatūra nuo –5 °C iki +40 °C, santykinis drėgnis iki 95 %.

Amoniakio koncentracijai nustatyti taikomas spektrofotometrinis metodas, kuris pagrįstas šviesos absorbcijos matavimu. Tiriamosios medžiagos tirpalo spalvos intensyvumas lyginamas su standartinio tirpalo spalvos intensyvumu. Šis metodas yra labai jautrus ir greitas. Spektrofotometro bangos ilgio diapozonas – 198–1000 nm, prietaiso tikslumas – ±5 nm.

Adsorberio efektyvumui po kiekvienos adsorbcinės kolonėlės nustatyti gauti duomenys buvo susisteminti ir vertinti statistiniais metodais. Kiekvienas matavimas kiekviename taške pakartotas po tris kartus. Gavus šio parametro tyrimų rezultatus, apskaičiuotas jo įvertis, t. y. atskirų matavimų aritmetinis vidurkis. Žinant parametro aritmetinį vidurkį, apskaičiuota atskirų matavimų x_i tikimybių pasiskirstymą atitinkanti eksperimentinė dispersija $s^2(x_i)$:

$$s^2(x_i) = \frac{1}{n-1} \sum_{n=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \quad (1)$$

čia n – matavimų skaičius; x_i – atskiro matavimo rezultatas; \bar{x} – atskirų matavimų aritmetinis vidurkis. Apskaičiavus $s^2(x_i)$, nustatytas geriausias aritmetinio vidurkio sklaidos įvertis, kuris yra vidurkio eksperimentinė aritmetinė dispersija $s^2(\bar{x})$, lygi (normaliajam pasiskirstymui):

$$s^2(\bar{x}) = \frac{s^2(x_i)}{n}, \quad (2)$$

čia $s_2(x_i)$ – atskirų matavimų x_i tikimybių pasiskirstymą atitinkanti eksperimentinė dispersija; n – matavimų skaičius.

Gavus aritmetinio vidurkio sklaidos įvertį, skaičiuotas eksperimentinis standartinis aritmetinio vidurkio nuokrypis:

$$s(\bar{x}) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}}, \quad (3)$$

čia $s(x_i)$ – eksperimentinis standartinis nuokrypis; n – matavimų skaičius (Vakrina 2007).

Statistiniams skaičiavimams naudota *Microsoft Office Excel* programa.

Rezultatų sklaidai patikrinti apskaičiuotas variacijos koeficientas v :

$$v = \frac{s(x_i)}{\bar{x}}. \quad (4)$$

Jei gautoji variacijos koeficiento reikšmė mažesnė kaip 5–10 %, laikoma, kad rezultatų sklaida yra nedidelė, rezultatai patikimi, todėl matavimų kartoti nereikia. Tada buvo apskaičiuotos atsitiktinės matavimo rezultatų paklaidos, taip pat santykinė atsitiktinė ir sisteminė paklaidos. Apskaičiavus santykinę atsitiktinę ir sisteminę paklaidas, nustatyta bendroji matavimo rezultato santykinė paklaida δ_b :

$$\delta_b = \sqrt{\delta_{ats}^2 + \delta}, \quad (5)$$

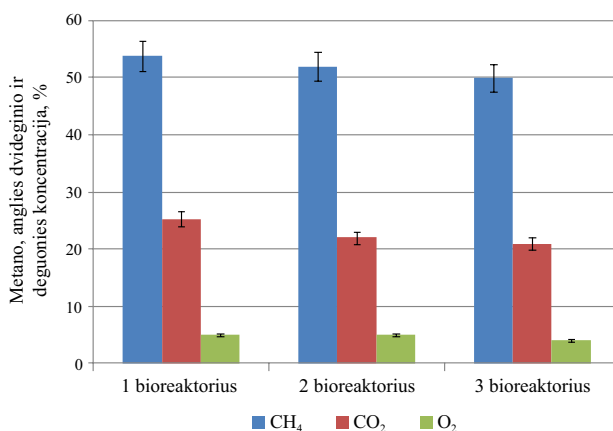
čia δ_{ats} – santykinė atsitiktinė paklaida; δ – santykinė sisteminė paklaida.

Nustatytos santykinės paklaidos buvo mažesnės negu 5 %, todėl galima teigti, kad rezultatai yra patikimi.

Remiantis tyrimų rezultatais gaunamos ceolito efektyvumo priklausomybės nuo ceolito įkrovos aukščio.

Rezultatai ir jų analizė

Ekspirimentinių tyrimu metu nustatyta biologinių dujų sudėtis ir išsiskiriančios sieros vandenilio bei amoniako koncentracijos. Biologinių dujų išėigai buvo naudojamos smulkios frakcijos bioskaidžios atliekos iš trijų bioreaktorių. 2 pav. pateiktos metano, deguonies ir anglies dvideginio koncentracijos biologinėse dujose iš skirtingų bioreaktorių.

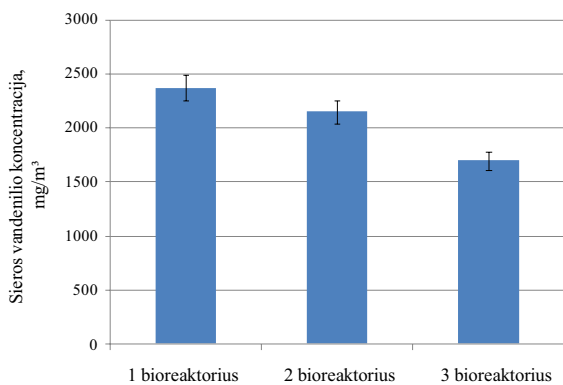


2 pav. Metano, anglies dvideginio ir deguonies koncentracija analizuojamose biologinėse dujose

Fig. 2. The concentration of methane, carbon dioxide and oxygen in biogas

Biologinių dujų sudėtyje esanti metano koncentracija svyravo nuo 50,0 % iki 53,8 %, anglies dvideginio – nuo 22,0 % iki 25,3 %, deguonies koncentracija biologinėse dujose išliko beveik tokia pati. Esant daugiau nei 5 % deguonies koncentracijai, metano iš biologinių dujų išsiskiria mažiau (Mata-Alvarez 2002).

3 pav. pateikta išsiskiriančio sieros vandenilio koncentracijos biologinėse dujose.



3 pav. Sieros vandenilio koncentracija analizuojamos biologinės dujos

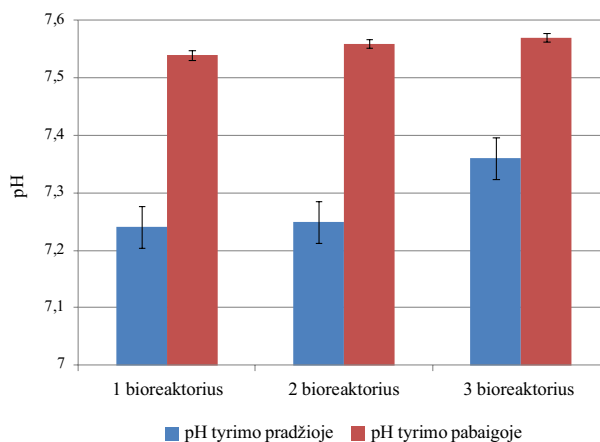
Fig. 3. The concentration of hydrogen sulphide in biogas

Analizuojant kitų komponentų koncentraciją biologinėse dujose matoma, kad sieros vandenilio koncentracijos yra didelės, todėl būtina šių teršalų pašalinimo alternatyva. H_2S koncentracija svyravo nuo 2371 mg/m^3 iki 1697 mg/m^3 . Anaerobinio perdirbimo požiūriu biomasė vertinama pagal joje esančių riebalų, baltymų ir angliavandenių kiekį. Esant skirtingiems šių medžiagų kiekiams gaunama skirtinga biologinių dujų išeiga ir metano kiekis jose (Misevičius, Baltrėnas 2011). Naudojant skirtingus substratus gaunama skirtinga biologinių dujų išeiga, taip pat ir sudėtis (Kvasauskas, Baltrėnas 2007).

Eksperimento pradžioje ir pabaigoje buvo matuojamas abiejų frakcijų substrato pH (4 pav.). Šis parametras parodo eksperimento stabilumą (Mata-Alvarez 2002), tačiau pH reikalavimai skiriasi priklausomai nuo mikroorganizmų grupių. Mokslinėje literatūroje pateikiama, kad optimalus substrato pH turėtų būti silpnai šarminis – pH 7–8 (Lei *et al.* 2007), tačiau 2012 m. Indijoje buvo atliktas biologinių dujų išeigos tyrimas, kurio metu nustatyta, kad metageninėms bakterijoms tinkamiausias pH > 6,2. Metageninės bakterijos yra jautrios rūgščiai terpei, todėl jų augimas rūgščioje terpėje gali būti slopinamas (Kangle *et al.* 2012).

4 pav. pateikta trijuose bioreaktoriuose esančio substrato pH rezultatai tiriant smulkios frakcijos mišrias komunalines atliekas. Kaip matyti iš pateikto paveikslėlio, pH rodiklis pirmame bioreaktoriuje siekė 7,24, antrame bioreaktoriuje – 7,25 ir trečiame bioreaktoriuje – 7,36. Po biologinių dujų išgavos pH yra geriausias indikatorius bioreaktoriaus stabilumui nustatyti (Poliafico 2007). pH nustatytas ir pasibaigus tyrimams, kuris siekė atitinkamai 7,54, 7,57 ir 7,57.

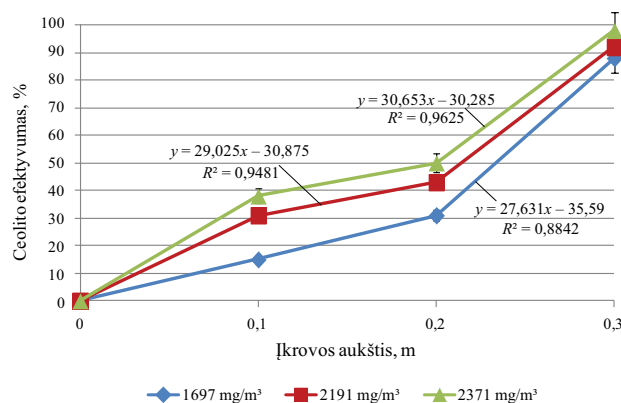
Siekiant įvertinti gamtinės kilmės adsorbento efektyvumą šalinant sieros vandenilį ir amoniaką, pradiniai tyrimai atlikti naudojant skirtingas teršalų koncentracijas. Sieros vandenilio koncentracija valomose biologinėse du-



4 pav. Substrato pH reikšmės nustatytos tyrimo pradžioje ir tyrimo pabaigoje

Fig. 4. Substrate pH values established at the beginning and end of investigation

jose buvo 2371 mg/m^3 , 2191 mg/m^3 ir 1697 mg/m^3 , amoniako – atitinkamai $20,4 \text{ mg/m}^3$, $21,8 \text{ mg/m}^3$ ir $24,2 \text{ mg/m}^3$. Tiriamas adsorbento efektyvumas biologinėms dujoms pratekant kiekvieną adsorbentų sluoksnį, esant skirtingoms teršalų koncentracijoms. 5 pav. pateikta ceolito efektyvumo priklausomybė nuo skirtingų įkrovų aukščių, esant skirtingoms sieros vandenilio koncentracijoms.



5 pav. Ceolito efektyvumo priklausomybė nuo įkrovos aukščio esant skirtingoms pradinėms H_2S koncentracijoms

Fig. 5. The dependence of the efficiency of Zeolite on the height of charge under different initial concentrations of H_2S

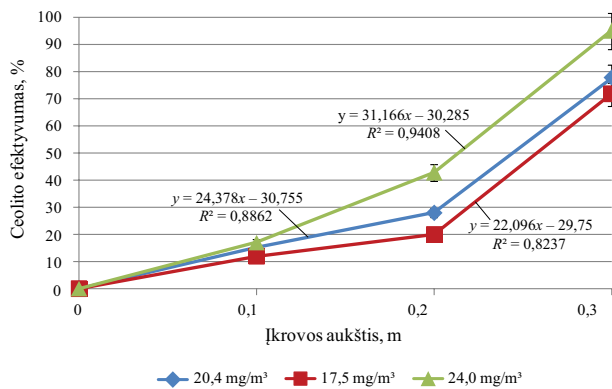
Tiriant sieros vandenilio adsorbentą taikant ceolitą pastebėta, kad valymo efektyvumas kinta ties kiekviena adsorbentų kolonėle. Kai yra didžiausia sieros vandenilio koncentracija – 2371 mg/m^3 , ceolito efektyvumas siekė 96,1 %. Esant mažesnėms koncentracijoms, efektyvumas sumažėja. Biologinėse dujose, kai sieros vandenilio koncentracija siekė 2191 mg/m^3 , valymo efektyvumas buvo 92,5 %, o esant 1697 mg/m^3 koncentracijai – 87,2 %. Žiūrint į ateities perspektyvą, šis biologinių dujų valy-

mo metodus gali būti taikomas esant didelėms teršalų koncentracijoms, kai siekiama išgauti didesnę biologinių dujų kiekį.

Gautus rezultatus palyginus su kitų mokslininkų tyrimais, kai sieros vandenilis pašalinamas kitais būdais (termodinaminis sieros šalinimas, cheminis – naudojant geležies druskos tirpalą ar deguoninę redukciją), kuriais H₂S koncentracija sumažinama nuo kelių iki 10 ppm vienetų (Wang 2003; Schomaker 2000; Galbe, Zacchi 2007; Cosoli *et al.* 2008), gamtinių uolienu naudojimas sieros vandeniliui valyti yra perspektyvus ir efektyvus.

Panašus tyrimas sieros vandeniliui pašalinti iš biologinių dujų buvo tirtas ir Lietuvoje naudojant natūralų adsorbentą – vandenį. 2010 m. atlikto tyrimo metu nustatyta, kad H₂S koncentracija sumažėjo nuo 3000 iki 1538 ppm (Sendžikienė *et al.* 2010), toks biologinių dujų išvalymo efektyvumas nėra pakankamas norint jas panaudoti.

Atliekama panaši amoniako koncentracijos kitimo nuo skirtingų įkrovų aukščių, esant skirtingoms koncentracijoms, analizė. 6 pav. pateikiama ceolito efektyvumo priklausomybė, esant skirtingiems įkrovų aukščiams ir skirtingoms NH₃ koncentracijoms.



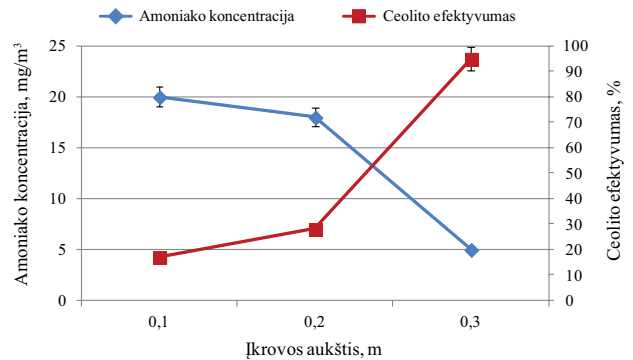
6 pav. Ceolito efektyvumo priklausomybė nuo įkrovos aukščio esant skirtingoms pradinėms NH₃ koncentracijoms

Fig. 6. The dependence of the efficiency of Zeolite on the height of charge under different initial concentrations of NH₃

Efektyvumo padidėjimas ceolito įkrovoje labai padidėja biologinėms dujoms pratekėjus 20 cm įkrovos aukštį. Esant didžiausiai amoniako koncentracijai biologinių dujų išvalymo efektyvumas siekė 95,4 %. Mažesnis ceolito efektyvumas yra tuomet, kai amoniako koncentracija biologinėse dujose siekė 17,5 mg/m³ ir 20,4 mg/m³. Tuomet adsorberio valymo efektyvumas buvo atitinkamai 24,3 % ir 18 % mažesnis. Biologinių dujų valymas naudojant ceolitą plačiai buvo tirtas Ispanijos mokslininkų, kai ceolito granulės buvo suaktyvinamos jas kaitinant ir kalcinuojant. Tyrimų metu gautas išvalymo efektyvumas siekė 81,3 % (Alonso-Vicario *et al.* 2010). Lyginant šio tyrimo gautus rezultatus su mokslini-

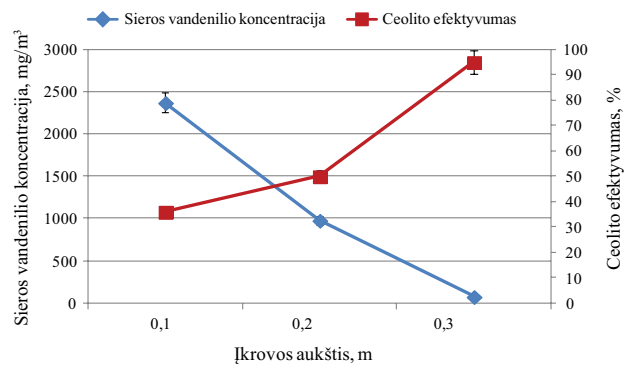
nų pateiktais tyrimais, biologinių dujų valymo efektyvumas didesnis 14,1 %. Atliktų tyrimų skirtumą galėjo lemti pasirinktų ceolito granulė dydis, nes Ispanijoje buvo naudojamos 1,6 mm ceolito granulės, o šiame darbe – 0,6 mm dalelės. Esant mažesnėms dalelėms padidėja paviršiaus plotas, todėl pasiekiamas didesnis išvalymo laipsnis.

Toliau analizuojamos biologinės dujos, į kurių sudėtį įeina didžiausias amoniako ir sieros vandenilio koncentracijos. 7 ir 8 pav. pateikta didžiausios amoniako ir sieros vandenilio koncentracijos ir adsorbento efektyvumas.



7 pav. Ceolito efektyvumo priklausomybė nuo įkrovos aukščio, esant didžiausiai (24,0 mg/m³) amoniako koncentracijai

Fig. 7. The dependence of the efficiency of Zeolite on the height of charge under the highest concentration (24.0 mg/m³) of ammonia



8 pav. Ceolito efektyvumo priklausomybė nuo įkrovos aukščio, esant didžiausiai sieros vandenilio (2371 mg/m³) koncentracijai

Fig. 8. The dependence of the efficiency of Zeolite on the height of charge under the highest concentration (2371 mg/m³) of hydrogen sulphide

Vertinant teršalų koncentracijas po adsorbentų kolonėlių sieros vandenilio koncentracija sumažėjo nuo 2371 mg/m³ iki 91 mg/m³. Išvalymo efektyvumas siekia 96,1%. Esant didžiausiai amoniako koncentracijai – 24,0 mg/m³, adsorberio valymo efektyvumas siekia 95,41%.

Lyginant sieros vandenilio ir amoniako išvalymo laipsnius matyti, kad ceolito įkrova vienodai pašalina kenksmingas priemaišas.

Išvados

1. Atlikus eksperimentinius tyrimus, nustatyta biologinių dujų sudėtis ir jose esančios sieros vandenilio ir amoniako koncentracijos. Siekiant panaudoti susidariusias biologines dujas, turi būti pašalinamos kenksmingos priemaišos, nes jos neigiamai veikia įrenginius, sukeldamos jų koroziją.
2. Analizuojant teršalų koncentracijas biologinėse dujose nustatyta, kad išsiskiriančios sieros vandenilio koncentracijos kinta nuo 1697 mg/m³ iki 2371 mg/m³, o amoniako koncentracija biologinėse dujose kito nuo 20,4 mg/m³ iki 24,2 mg/m³.
3. Biologinėms dujoms valyti buvo naudojama gamtinės kilmės mineralinė uoliena – ceolitas. Tiriant abu teršalus pastebėta, kad sieros vandenilio ir amoniako adsorbcija labai padidėja biologinėms dujoms pratekėjus 20 cm įkrovos aukštį.
4. Esant didžiausiai H₂S koncentracijai, biologinių dujų valymo efektyvumas siekė 96,1 %, o esant didžiausiai amoniako koncentracijai – 95,4 %. Tyrimų metu nustatyta, kad biologinių dujų valymas adsorbcinio oro valymo metodu su ceolito įkrova yra efektyvus esant didesnėms teršalų koncentracijoms.
5. Dėl specifinės ceolito struktūros teršalų dalelės kaupiasi ant medžiagos paviršiaus, kuris yra didelio paviršiaus ploto, todėl adsorbciniame sluoksnyje galima sukaupti didesnes teršalų koncentracijas.

Literatūra

- Alonso-Vicario, A.; Ochoa-Gomez, J. R.; Gil-Rio, S.; Gomez-Jimenez-Aberasturi, O.; Ramirez-Lopez, C. A.; Torrecilla-Soria, J.; Dominguez, A. 2010. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials* 134(1–3): 100–107. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.014>
- Baltrėnas, P.; Paliulis, D. 2001. *Patentas LT 4858 B, B01D53/02. Oro valymo nuo sieros dioksido būdas* [Particulate air filter general ventilation – Determination of the filtration performance]. Publ. 2001-11-26. 7 p.
- Cosoli, P.; Ferrone, M.; Priel, S.; Fermeglia, M. 2008. Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption: Part 1. GCMC molecular simulations, *Chemical Engineering Journal* 145(1): 86–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.034>
- Galbe, M.; Zacchi, G. 2007. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 108: 41–65. http://dx.doi.org/10.1007/10_2007_070
- Hagen, M.; Polman, E.; Jensen, K.; Myken, J. 2011. *Adding gas from biomass to the gasgrid*. Final Report, Contract No: XVII/4.1030/Z/99-412, Malmo, 14–75.
- Hao, O. J.; Huang, J. 1996. Alterating aerobic-anoxic process for nitrogen removal: Process evaluation, *Water Environmental Research* 68(1): 83–93. <http://dx.doi.org/10.2175/106143096X127244>
- Heaven, S.; Walker, M. 2008. Ammonia removal from food waste digestate using gas stripping, in *AD Workshop – Optimising Processes for the Stable Digestion of Food Waste*, University of Southampton, 1–45.
- Kangle, K. M.; Kore, S. V.; Kore, V. S.; Kulkarni, G. S. 2012. Recent trends in anaerobic codigestion: a review, *Universal Journal of Environmental Research and Technology* 2(4): 10–19.
- Kvasauskas, M.; Baltrėnas, P. 2007. Biologinių dujų, susidarantių iš skirtingų organinių atliekų, eksperimentiniai tyrimai, iš *Aplinkosapsaugos inžinerija, 10-tosios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“, įvykusios Vilniuje 2007 m. kovo 29 d., pranešimų medžiaga*. Vilnius: Technika, 55–63.
- Lei, X.; Sugiura, N.; Feng, Ch.; Maekawa, T. 2007. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification, *Journal of Hazardous Materials* 145: 391–397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.027>
- Lin, H.; Freeman, B. D. 2004. Gas solubility, diffusivity and permeability in poly (ethylene oxide), *Journal of Membrane Science* 239: 105–117. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2003.08.031>
- Mata-Alvarez, J. 2002. *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. IWA Publishing.
- Misevičius, A.; Baltrėnas, P. 2011. Eksperimentinių tyrimų rezultatai perdurbant mėsos ir augalinės kilmės atliekas periodinio veikimo reaktoriuje, *Aplinkos apsaugos inžinerija* 3(5): 50–57.
- Poliaficio, M. 2007. *Anaerobic digestion: decision support software*: Master thesis. Department of Civil, Structural and Environmental Engineering, Cork Institute of Technology, Cork, Ireland.
- Sendžikienė, E.; Čiutelytė, R.; Blažonis, A.; Zaleckas, E.; Kitrys, S. 2010. Biologinių dujų valymo eksperimentiniai tyrimai, *Biomedicinos mokslai* 89(42): 30–34.
- Schomaker, A. 2000. *Anaerobic digestion of agro-industrial wastes: information networks*. Technical summary on gas treatment, Project FAIR-CT96-2083 (DG12-SSMI), HASKONING Consulting Engineers and Architects, Nijmegen. 27 p.
- Vakrina, E. 2007. *Matematinės statistikos pradžios. Statistinių duomenų analizė naudojant MS EXCEL*: metodiniai nurodymai neakivaizdininkams. Vilnius: Technika. 50 p.
- Wang, R. 2003. Investigation on a new liquid redox method for H₂S removal and sulfur recovery with heteropoly compound, *Separation and Purification Technology* 31(1):111–121. [http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00153-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00153-3)
- Wojsz, R.; Rozwadowski, M. 1990. An attempt to determine the function defining capillary structure of microporous adsorbents, *Chemical Engineering Science* 42: 2877–2881. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)87053-7](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(87)87053-7)

EXPERIMENTAL RESEARCH ON THE REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE AND AMMONIA FROM BIOGAS USING ZEOLITE CHARGES

K. Stomaitė, A. Zagorskis

Abstract

Experimental studies have been carried out using an adsorber – a constructed laboratory bench. Zeolite, a natural mineral, has been selected as a charge. This aluminosilicate of a crystalline structure is resistant to high temperatures, aggressive mediums and the impact of radiation. Zeolite is ecologically clean, inert and non-toxic material, which fully suits to be used in most industrial, agricultural, environment fields and at home for eliminating the consequences of ecological accidents etc. For the purification of contaminated biogas, the laboratory adsorber is equipped with three sections filled up with 10 cm of adsorbing material the efficiency of which is established after every filtration column (10 cm, 20 cm and 30 cm). The studies have been carried employing two different contaminants – sulphur hydrogen (H_2S) and ammonia (NH_3). It has been established that, with a high concentration of sulphur hydrogen, the efficiency has amounted to 96.1% while the degree of ammonia purification has reached 95.4%, when NH_3 concentration in biogas is 24.0 mg/m^3 .

Keywords: adsorption, biogas, hydrogen sulphide, ammonia, municipal waste.