

А.И. Пятничко, Ю.В. Иванов, Т.К. Крушевич*

Институт газа НАН Украины, ул. Дегтяревская, 39, г. Киев, Украина, 03113

*e-mail: tk38@mail.ru

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ ВОДА-АМИНЫ КАК АБСОРБЕНТОВ УСТАНОВКИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БИОМЕТАНА ИЗ БИОГАЗА

Ресурсы биогаза различного происхождения как альтернативы природному газу оцениваются в Украине в объёме 9 млрд. м³/год. Для улучшения показателей биогаза и прежде всего повышения калорийности необходима его очистка от диоксида углерода и других кислых примесей. Получаемый в абсорбционной установке после очистки биометан практически по основным показателям не уступает природному газу. Расчёты показателей установки при использовании различных растворов вода-амины показали, что минимальные затраты теплоты на обеспечение работы десорбера достигаются в случае применения в качестве абсорбента водного раствора метилдиэтанолamina (40 %) с моноэтанолamiном (10 %). Приведённые затраты теплоты, подводимой к десорберу горячими дымовыми газами когенерационной установки, составляют 0,956 Гкал на 1 т биометана.

Ключевые слова: Биометан. Биогаз. Полигоны твёрдых бытовых отходов. Диоксид углерода. Очистка. Амины. Абсорбция. Десорбция. Теплота.

A.I. Piatnichko, J.V. Ivanov, T.K. Krushnech

OPTIMIZATION OF WATER-AMINE SOLUTIONS CONCENTRATION AS ABSORBENTS IN A UNIT OF BIOMETHANE EXTRACTION FROM BIOGAS

In Ukraine biogas resources of different origin as alternatives to the natural gas are estimated in a volume of 9 billion m³/year. It is necessary to purify biogas from carbon dioxide and other acid admixtures for the improvement of its characteristics and first of all calorie content increase. The characteristics of biomethane get in an absorptive unit after its purification are particularly the same as of natural gas. The calculations of the unit characteristics while using different water-amine solutions have shown that minimal heat loss on the provision of desorber work are reached in the application of methyl diethanolamine (40 %) and monoethanolamine (10 %) water solution as an absorbent. The given heat loss brought to the desorber by the hot smoke gases of a cogenerational unit is 0,956 Gcal on a tonne of biomethane.

Keywords: Biomethane. Biogas. The areas of municipal solid waste (MSW). Carbon dioxide. Purification. Amine. Absorption. Desorption. Heat.

1. ВВЕДЕНИЕ

В Украине в качестве альтернативного топлива для прямого сжигания в теплопроизводящих установках используется растительная и древесная биомасса. Вместе с тем, во многих европейских странах, а также США, Китае и Индии, широко применяется переработка биомассы в биогаз с использованием анаэробных процессов её разложения без доступа кислорода.

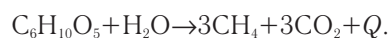
Годовые ресурсы биомассы растительного происхождения, отходов животноводства, бытовых отходов, фекальных вод и др. для производства биогаза в Украине оцениваются в 12-13 млн. т условного топлива, что соответствует тепловому эквиваленту половины природного газа собственной добычи. Тепловая энергия биогаза достигает 60-90 % от теплотворной способности первичного энергоносителя.

В качестве примера рассмотрим переработку биогаза полигонов твёрдых бытовых отходов (ТБО) в метановую фракцию — биометан. Для подтверждения перспективности этого направления укажем, что объёмы поступления ТБО на полигоны Украины составляют до 12 млн. т ежегодно [1]. С другой стороны отметим, что мы располагаем опытом выполнения подобной работы, которая проводилась по контракту с компанией «Consortium Services Management Group» (США) [2].

2. ПРОИЗВОДСТВО БИОМЕТАНА ИЗ БИОГАЗА ПОЛИГОНОВ ТБО

Усреднённый компонентный состав биогаза можно принять следующим, % (об.): CH₄ — 50-25; CO₂ — 25-50; O₂ — 0-2; N₂ — 0-10; H₂S — следы (0,1).

Кроме основных компонентов, в биогазе обнаружены более 40 примесей хлорфторпроизводных метана, этана, пропана, а также бензол, бромдихлорметан, трибромметан и др. вещества, суммарное содержание которых находится в пределах 700-2000 ppm. В биогазе присутствуют гомологи углеводородов от C₂ до C₆ в сумме 0,17-0,39 % (об.). Процесс образования биогаза с выделением теплоты можно условно представить в виде реакции



Состав биогаза и продуктивность полигона существенно зависят от морфологического состава биомассы, условий внутри полигона (влажности, температуры, pH), глубины захоронения ТБО. Генерация газа в свалочном теле полигона происходит на протяжении до 50 лет. На третий-четвертый годы после захоронения и закрытия ТБО можно в течение 12-15 лет ожидать продуктивности до 6 м³/год биогаза с 1 т ТБО при потенциальной продуктивности за весь период 120-220 м³/т.

Обычно биогаз из скважин полигонов по газотводящим трубопроводам собирается в коллектор вакуумными газодувками. Далее — проходит простейшую промысловую подготовку, очистку, сепарацию и после этого направляется потребителю. В Украине собранный биогаз сжигается на факельных установках с целью получения оплаты по квотам в соответствии с Киотским протоколом.

В мире разработано и используется более пятидесяти технологий утилизации биогаза как альтернативного топлива в социальной сфере, тепловых и электрогенерирующих установках, на транспорте и в сельском хозяйстве.

Наличие в составе биогаза диоксида углерода и инертных негорючих примесей уменьшает его теплоту сгорания практически в два раза, а также снижает нормальную скорость распространения пламени в сравнении с природным газом. Ввиду этого непосредственное использование биогаза вместо природного в тепловых и силовых установках требует дополнительных затрат на доработку газогорелочного и топливного оборудования, а также создание систем регулирования состава газоздушных смесей.

Поэтому представляется вполне оправданной с технико-экономических позиций организация переработки биогаза в обогащенную метановую фракцию — биометан. Для этого следует из него извлечь диоксид углерода, который может быть достаточно ликвидным товарным продуктом.

Биометан лишён указанных выше недостатков биогаза и поэтому может использоваться как универсальное топливо. Биогаз может перерабатываться в биометан непосредственно на полигонах ТБО [2], что будет способствовать уменьшению затрат на транзит топлива удалённым потребителям. Биометаном как моторным топливом можно обеспечивать транспорт перевозчика ТБО.

Для очистки газов от кислых компонентов, в част-

ности, от диоксида углерода, применяют различные методы, среди которых наибольшее распространение получили абсорбционные процессы с использованием физических и химических абсорбентов и их комбинации [2-6]. При физической абсорбции извлечение кислых компонентов происходит при повышенных давлениях за счёт их высокой растворимости в органических (метанол, *n*-метилпирролидон, пропиленкарбонат, смеси диметилловых эфиров полиэтиленгликолей и др.) и неорганических поглотителях (вода). Регенерация абсорбентов в этих процессах осуществляется, как правило, за счёт снижения давления. Затраты тепловой энергии при этом невысоки вследствие неустойчивости соединений абсорбент — кислый газ.

Однако физическим абсорбентам присущи и некоторые недостатки: высокая стоимость по сравнению с этаноламинами, невозможность достижения глубокой степени очистки, повышенная растворимость углеводородов в них, что ухудшает качество получаемых кислых газов, например, получение товарного жидкого диоксида углерода или сухого льда.

Хемосорбционные процессы лишены этих недостатков. В качестве хемосорбентов в установках по очистке кислых газов широкое применение получили водные растворы моноэтаноламина (МЭА) и диэтаноламина (ДЭА). В настоящее время наблюдается тенденция к использованию более эффективных абсорбентов на основе метилдиэтаноламина (МДЭА).

МДЭА имеет существенные преимущества по многим показателям по сравнению, например, с МЭА:

- более низкое давление насыщенных паров (24 Па против 660 Па для МЭА при 60 °С) и существенно более высокие температуры кипения (247 °С и 170 °С при давлении 0,1013 МПа) приводят к значительно меньшим потерям абсорбента при его регенерации;

- более низкая (в 1,4 раза) теплота химической реакции с CO₂ и, как следствие, существенная (на 25-30 %) экономия затрат на греющий пар за счёт меньшей теплоты десорбции при регенерации абсорбента;

- меньшие расходы циркулирующего раствора абсорбента из-за увеличения степени насыщения МДЭА по сравнению с МЭА в 2 раза (до 0,8 моль/моль) и, следовательно, уменьшение затрат энергии на его циркуляцию;

- более низкая коррозионная активность, что даёт возможность использовать более концентрированные растворы МДЭА (до 50 % масс.) по сравнению с МЭА (до 20 % масс.) без применения антикоррозионных добавок;

- низкая деструкция абсорбента на основе МДЭА по сравнению с растворами МЭА вследствие более высокой химической стабильности.

МДЭА — третичный амин и из-за существенной разности в скоростях реакций с H₂S (мгновенная реакция) и CO₂ (медленная реакция) его можно применять для селективного извлечения H₂S из смесей с CO₂. Поэтому кинетика абсорбции CO₂ растворами МДЭА может не обеспечить требуемую степень очистки биогаза. Для устранения этого недостатка в

водный раствор МДЭА вводят различные активирующие добавки: пиперазин, этилендиамин, метилмоноэтанолламин, моноэтанолламин, диэтанолламин и др. [3]. Эти добавки имеют более высокие чем у МДЭА значения давлений насыщенных паров и являются летучими компонентами, что может вызвать нестабильность состава абсорбента. Очевидно, что наряду с сохранением активирующих свойств этих добавок, концентрации их в растворах МДЭА должны быть сведены к минимуму.

Нами проведён сравнительный анализ эффективности сорбентов на основе этаноламинов для очистки биогаза от CO_2 для выбора лучшего из них. Расчётный анализ проводился с использованием известных программных систем технологического моделирования HYSYS и ГазКондНефть.

В расчётах был принят конкретный состав биогаза, % (об.): CH_4 — 50, CO_2 — 45, N_2 — 3 и H_2O — 2. В качестве базового абсорбента был выбран водный раствор 13 % МЭА. Для сравнения с ним в расчётах использовались и другие сорбенты: 18 % МЭА + 82 % H_2O ; 40 % ДЭА + 60 % H_2O ; 6 % МЭА + 40 % МДЭА + 54 % H_2O ; 8 % МЭА + 40 % МДЭА + 52 % H_2O и 10 % МЭА + 40 % МДЭА + 50 % H_2O .

По нашим оценкам, достижение степени очистки 360 ст. $\text{м}^3/\text{ч}$ биогаза от CO_2 до 2 % (об.) его остаточного содержания требует около 5500 кг/ч 13-процентного водного раствора МЭА.

Для абсорбера были предварительно рассчитаны, а затем взяты за основу следующие конструктивные параметры: диаметр абсорбера — 0,5 м, число действительных тарелок — 18, расстояние между тарелками — 0,5 м.

На рисунке представлена схема установки для очистки биогаза водными растворами аминов. Биогаз (поток 1) в количестве 360 ст. $\text{м}^3/\text{ч}$ направляется в сепаратор 1, а затем (поток 2) на промывку в аппарат 2. Выходящий из аппарата 2 поток 3 сжимается в газодувке 3 до давления 0,26 МПа, затем поток 4 охлаждается в теплообменнике 4 до температуры 40 °С и поступает в абсорбер 5. Абсорбер орошается водным раствором хемосорбента, который при температуре

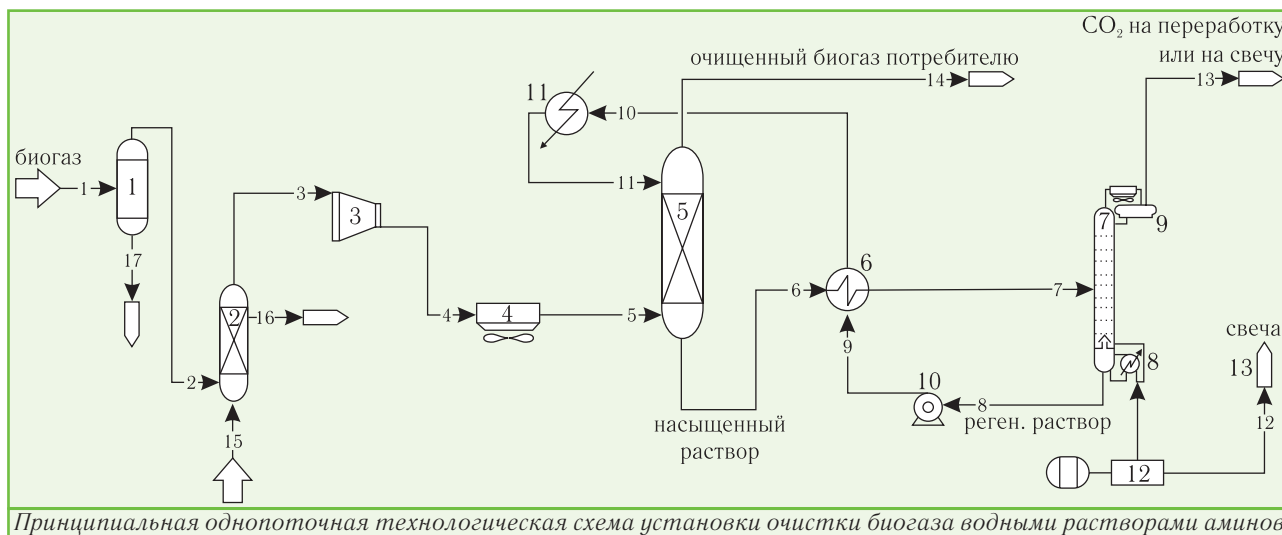
45 °С подаётся в верхнюю часть колонны (поток 11). В колонне-абсорбере концентрация диоксида углерода в биогазе снижается до 2 % (об.). Очищенный биогаз (поток 14) выходит из верхней части абсорбера и направляется потребителю. Насыщенный раствор хемосорбента (поток 6) поступает в рекуперативный теплообменник 6, в котором нагревается до температуры 101,5 °С горячим обратным потоком 8 регенерированного раствора сорбента, который выходит из десорбера 7. Нагретый насыщенный раствор сорбента (поток 7) поступает в верхнюю часть десорбера 7. В десорбере осуществляется отпаривание поглощённого диоксида углерода до требуемой концентрации. Процесс регенерации осуществляется при температуре кипения хемосорбента (114-118 °С), которую обеспечивает подогреватель 8, обогреваемый дымовыми газами когенерационной установки 12. Парогазовая смесь, которая выходит из верхней части десорбера, охлаждается в конденсаторе 9. В нём конденсируется водяной пар, а газ охлаждается до 35-45 °С. Газ, выходящий из конденсатора (поток 13), содержит в основном диоксид углерода (95-97 % (об.)), который может быть использован как товарный продукт. Сконденсированный пар подаётся на орошение в десорбер, в его верхнюю часть, несколько выше входа насыщенного раствора. Регенерированный раствор хемосорбента, который отдал свою теплоту в рекуперативном теплообменнике 6, поступает (поток 10) в охладитель 11 и насосом 10 подаётся (поток 11) в верхнюю часть абсорбера 5.

В табл. 1 приведены основные энергетические показатели процесса очистки биогаза от CO_2 с помощью нескольких аминовых сорбентов.

Сравнительные характеристики абсорбционных установок очистки биогаза водным раствором, содержащим 13 % МЭА и (40 % МДЭА + 10 % МЭА), представлены в табл. 2.

На основании приведённых расчётов можно сделать следующие выводы:

- Применение более концентрированного раствора с 18 % МЭА снижает расход сорбента и, соответственно, мощность насоса на 20 % при практически



Принципиальная однопоточная технологическая схема установки очистки биогаза водными растворами аминов

Таблица 1. Энергетические показатели установки для очистки биогаза от диоксида углерода аминными сорбентами

Показатели	Состав сорбента, % масс.					
	13 % МЭА + 87 % H ₂ O	18 % МЭА + 82 % H ₂ O	40 % ДЭА + 60 % H ₂ O*	10 % МЭА + 40 % МДЭА + 50 % H ₂ O	8 % МЭА + 40 % МДЭА + 52 % H ₂ O	6 % МЭА + 40 % МДЭА + 54 % H ₂ O**
Расход сорбента, кг/ч	5355	4215	4580	3115	3700	4430
Тепловая нагрузка кипятильника десорбера, ккал/ч (кВт)	175200 (203,6)	176400 (205,0)	179500 (208,6)	138800 (161,4)	139600 (162,3)	154100 (179,1)
Тепловая нагрузка дефлегматора десорбера, ккал/ч (кВт)	-40750 (-47,37)	-41570 (-48,3)	-66830 (-77,67)	-43410 (-50,45)	-38040 (-44,2)	-52560 (-61,1)
Тепловая нагрузка холодильника, ккал/ч (кВт)	-138500 (-161,0)	-137500 (-159,8)	-115000 (-133,7)	-96500 (-112,2)	-10300 (-119,7)	-10300 (-119,7)
Мощность насоса, кВт	0,208	0,163	0,172	0,119	0,142	0,170

Примечания: *1 Число действительных тарелок — 22. **1 Число действительных тарелок — 20.

Таблица 2. Сравнительные характеристики абсорбционных установок очистки биогаза*

Параметры и составы	Абсорбент, % масс., МЭА — 10, МДЭА — 40, H ₂ O — 50			Абсорбент, % масс., МЭА — 13, H ₂ O — 87		
	Биометан	Насыщенный абсорбент	Тощий абсорбент	Биометан	Насыщенный абсорбент	Тощий абсорбент
Температура, °С	45,3	77,5	113	45,3	66,6	112,7
Давление, бар	2,6	2,6	1,6	2,6	2,6	1,6
Расход, кг/ч (моль/ч)	145,16 (8,38)	3389 (108,11)	3196,46 (103,6)	145,8 (8,41)	5644 (276,58)	5489 (272,4)
Состав, мол. доли CH ₄	0,8943	—	—	0,8902	—	—
N ₂	0,0537	—	—	0,0534	—	—
CO ₂	0,0201	0,0609	0,022	0,0203	0,0238	0,0098
МЭА	—	0,0469	0,049	—	0,0412	0,0418
МДЭА	—	0,0962	0,1004	—	—	—
H ₂ O	0,0319	0,7959	0,8286	0,036	0,9350	0,9489

Примечание: *1 Объём перерабатываемого биогаза — 360 ст. м³/ч.

равных тепловых нагрузках холодильника, кипятильника и дефлегматора. Хотя при этом может происходить повышенная коррозия оборудования.

- Для достижения степени очистки по диоксиду углерода до 2 % (об.) водным раствором с 40 % ДЭА требуется увеличить число действительных тарелок в абсорбере до 22.

- Для очистки биогаза от CO₂ оптимальным является водный раствор с 40 % МДЭА, содержащий в виде активирующей добавки 8-10 % моноэтаноламина. В этом случае на 30-40 % уменьшаются расход абсорбента, мощность насоса, тепловая нагрузка охладителя абсорбента и на 20 % нагрузка кипятильника. При использовании абсорбента оптимального состава затраты теплоты составят 0,956 Гкал на 1 т биометана.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный по рассматриваемой технологии биометан как альтернативное топливо обладает качествами, свойственными природному газу — универсальному топливу для тепловых и силовых установок.

Переработка биогаза в биометан расширит сферу использования биогаза и создаст возможности депонирования диоксида углерода либо в газовые гидраты Чёрного моря, либо в производство минеральных

удобрений, технологии увеличения добычи нефти, газового конденсата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пятничко А.И., Жук Г.В., Баннов В.Е. Результаты обследования полигонов ТБО Украины для установления объёмов добычи и состава биогаза// Технические газы. — 2010. — № 2. — С. 63-66.
2. Крушевич Т.К., Пятничко А.И. Извлечение метана из биогаза полигонов и подача его в магистральный газопровод// Технические газы. — 2006. — № 3. — С. 41-44.
3. Исследование физико-химических свойств модифицированного МДЭА-абсорбента для тонкой очистки синтез-газа от диоксида углерода в производстве аммиака/ И.Л. Лейтес, А.К. Аветисов, Н.В. Язвикова и др.// Химическая промышленность сегодня. — 2003. — № 1. — С. 34-36.
4. Очистка технологических газов/ Т.А. Семёнова, И.Л. Лейтес, Ю.В. Аксельрод и др. — М.: Химия, 1977. — 488 с.
5. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчёты процессов и аппаратов нефтепереработки/ Под ред. Е.Н. Судакова. — Л.: Химия, 1979. — 568 с.
6. Кузнецов А.А., Судаков Е.Н. Расчёты основных процессов и аппаратов переработки углеводородных газов. Справочное пособие. — М.: Химия, 1983. — 224 с.