

УДК 621.593

И.Ф. Кузьменко*, А.И. Рубцов, А.Л. Довбиш

ОАО «Криогенмаш», пр. Ленина, 67, г. Балашиха Московской области, РФ, 143907

*e-mail: kuzmenko@cryogenmash.ru

А.А. Мельниченко

ООО НПФ «Циклогаз», Курсовой пер., 17, г. Москва, РФ, 119034

ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШАХТНОГО ГАЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНОГО СЖИЖЕННОГО МЕТАНА

Россия располагает значительными ресурсами шахтного газа, составляющими 80 трлн. м³. Его добыча в перспективе может достигать 20 млрд. м³ в год. Описывается разработанная технология комплексной переработки шахтного газа, содержащего кислород. Она предусматривает каталитическое удаление кислорода на начальной стадии и дальнейшую очистку методом короткоциклового адсорбции от образующихся CO₂ и H₂O. Для последующего охлаждения газа, выделения азота и получения товарного метана в жидком виде применяется азотный криогенный цикл с предварительным охлаждением и турбодетандер-компрессорным агрегатом. Разделение азота и метана осуществляется методом криогенной ректификации. В качестве побочных продуктов извлекается горючий газ и отводится теплота реакции окисления углеводородов, которые могут быть использованы как вторичные энергоресурсы.

Ключевые слова: Шахтный газ. Сжиженный метан. Взрывоопасность. Каталитическое окисление. Криогенный цикл. Короткоциклового адсорбция. Удельный расход энергии. Коэффициент извлечения. Ректификационная колонна. Вторичные энергоресурсы.

I.F. Kuzmenko, A.I. Rubtsov, A.L. Dovbish, A.A. Melnichenko

TECHNOLOGY OF MINE GAS COMPLEX PROCESSING ALONG WITH COMMERCIAL LIQUID METHANE PRODUCTION

Russia has great resources of mine gas, which are 80 tril. m³. In future its production may reach 20 bil. m³ annually. Developed technology of mine gas complex processing, which contains oxygen has been described. The technology provides a catalytic removal of oxygen at the first stage and further purification from the generated CO₂ and H₂O by a pressure swing adsorption method. Nitrogen refrigeration cycle with pre-cooling and turboexpander-compressor set is applied for further gas cooling, nitrogen extraction and commercial liquid methane production. Cryogenic rectification is used for nitrogen and methane separation. Fuel gas is extracted as by-product and oxidation reaction heat of hydrocarbons which can be used as waste energy is carried out.

Keywords: Mine gas. Liquefied methane. Explosibility. Catalytic oxidation. Cryogenic cycle. Pressure swing adsorption. Specific power consumption. Extraction ratio. Rectification column. Waste energy.

1. ВВЕДЕНИЕ

Мировые запасы шахтного газа (ШГ) превышают запасы природного газа и оцениваются в 260 трлн. м³. Наиболее значительные ресурсы ШГ сосредоточены в России (примерно 80 трлн. м³), США (60 трлн. м³), Китае (28 трлн. м³), Австралии (22 трлн. м³) и в меньшей степени в других угледобывающих странах. Практическая реализация этих ресурсов в целом находится пока в начальной стадии. Однако её возмож-

ный масштаб иллюстрируется опытом США, в которых за последние годы добыча ШГ достигла уровня 60 млрд. м³ в год. В России в 2010 г. планируется добыть 4 млрд. м³ в основном за счёт освоения угольных пластов в Кузбассе, на которых пока не ведется добыча угля. В перспективе добыча ШГ должна составить 17-20 млрд. м³ в год.

Добыча и масштабы использования ШГ в качестве нетрадиционного источника энергии оказывают влияние на другие не менее важные вопросы: сокра-

шение выбросов парниковых газов, безопасность подземных горных работ, существенное повышение производительности шахт и труда горняков. Всё это придаёт исключительную актуальность разработкам различных технологий утилизации ШГ.

Для лучшего восприятия настоящей работы сделаем некоторые пояснения, касающиеся самого понятия ШГ, в состав которого, помимо метана, обычно входят в тех или иных пропорциях диоксид углерода, азот, кислород и незначительные количества других примесей. Колебания содержания указанных компонентов в ШГ весьма значительны. Они зависят от многих факторов и условий, но в основном определяются стадийностью освоения угольных месторождений. Различают ШГ угольных пластов СВМ (coal bed methane), на которых разработка угля не ведётся; газ закрытых шахт АММ (abandoned mine methane) и газ работающих угольных шахт СММ (coal mine methane). СВМ отличается высоким качеством, содержит до 90 % и более метана и минимальное количество примесей, что предопределяет сравнительную простоту его переработки. СВМ, как правило, после очистки от нежелательных примесей направляется в магистральные газопроводы природного газа или используется для выработки электроэнергии. Газ закрытых шахт содержит 50-70 % метана и не является взрывоопасным, что облегчает его переработку с целью концентрирования метана.

В противоположность этому газ работающих шахт СММ содержит от 25 до 40 % метана и значительные количества кислорода, что с учётом возможных колебаний состава и последующего обогащения кислородом, одновременно с метаном, сопряжено с возможностью возникновения взрывоопасных условий при переработке. Присутствие в газе СММ азота в количестве до 50-60 % ещё больше усложняет задачи переработки, вызывая значительное увеличение удельного расхода энергии на единицу товарного газа. В этом смысле технология переработки газа угольных шахт является наиболее сложной, тогда как переработка газов СВМ и АММ представляет собой лишь частные и более простые случаи в реализации. Поэтому разработка именно технологии комплексной переработки газа СММ — предмет настоящей работы.

Актуальность переработки шахтного газа типа СММ подтверждается несколькими аспектами [1]:

Экологический аспект. В настоящее время в большинстве случаев ШГ выбрасывается в атмосферу. При этом следует учитывать, что парниковый эффект от выбросов метана в 21 раз выше, чем от эквивалентного сброса диоксида углерода. Получаемое при переработке топливо (метан) экологически намного более чище, чем традиционные моторные топлива, мазут и уголь.

Энергетический аспект. Технология переработки ШГ возвращает в оборот ранее неиспользовавшийся источник энергоресурсов, имеющий огромный потенциал во многих странах, в частности, в России, Украине, Казахстане и Китае.

Социальный аспект. Опыт показывает, что ути-

лизация ШГ СММ повышает общую безопасность горных работ, сохраняя здоровье и жизни шахтеров. Получение жидкого метана в качестве товарного продукта открывает широкие возможности для улучшения качества жизни населения в регионе за счёт газификации на основе распределения СПГ в местах, где, как правило, газопроводы отсутствуют.

Экономический аспект. Опыт утилизации шахтного газа СММ, например, в Польше [2], показывает, что эффективность инвестиций в эту сферу достаточно высока вследствие того, что утилизируется практически бросовый для владельца продукт. В настоящее время во всем мире активно ведутся разработки правовой базы и технологии реализации на рынке квот на выбросы парниковых газов, возникающих при внедрении экологически чистых технологий.

2. КОНЦЕПЦИЯ УСТАНОВОК УТИЛИЗАЦИИ ШАХТНОГО ГАЗА СММ

Для разработки концепции установки сформулируем особенности и требования к утилизации ШГ типа СММ:

- потенциальная эксплуатационная взрывоопасность утилизируемого газа;
- значительные вариации состава ШГ (CH_4 : 25-70 %; N_2 : 30-60 %; O_2 : 2-12 %; CO_2 : 2-10 %);
- необходимость удаления больших количеств N_2 и CO_2 как примесей;
- ограниченная единичная производительность установок, не превышающая 5000 м³/ч;
- предпочтительное получение продукта в жидком виде, удовлетворяющее стандартам на газовое топливо для энергетики и транспорта;
- блочно-модульное исполнение оборудования.

Основные положения концепции формулируются на основе вышеприведённых условий, главным из которых, безусловно, является обеспечение взрывобезопасности. Имеется опыт японской компании «Osaka Gas Co., Ltd» концентрирования метана СММ с 20 до 40 % по технологии VPSA [3]. Автор отмечает, что для обеспечения взрывобезопасности установка должна быть оснащена системой мониторинга концентраций как в исходном, так и в сбросном газе с полным отключением оборудования и заполнением его инертным газом в случае необходимости. Очевидно, что для промышленного применения в рассматриваемых условиях этот метод не является привлекательным, тем более, что приводит к потерям 7 % метана со сбросным потоком.

По нашему мнению, система очистки от кислорода должна быть абсолютно надёжной, со 100-процентным удалением O_2 и обеспечивающей полное отсутствие кислорода во всех последующих стадиях переработки газа. Подобным требованиям удовлетворяет удаление примеси кислорода из перерабатываемого газа посредством окисления примесей углеводородов в каталитическом аппарате, установленном в начале технологической цепочки установки. Аналогичное решение подтверждается целым рядом публикаций и

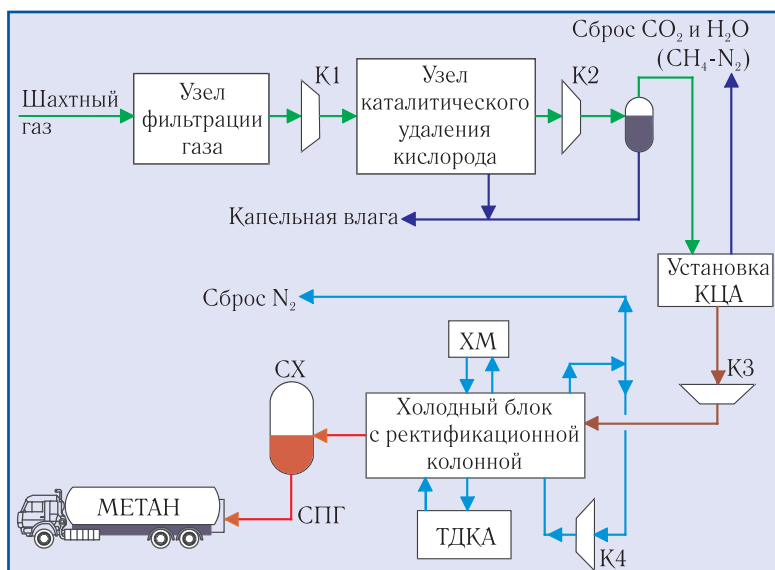


Рис. 1. Структурная схема установки утилизации шахтного газа СММ: K1 — жидкостно-кольцевой вакуум-компрессор; K2, K3 — компрессоры на газовых потоках; ХМ — холодильная машина; K4 — азотный циркуляционный компрессор; ТДКА — турбодетандер-компрессорный агрегат

практическим опытом применения в промышленном масштабе [2,4-7].

Образовавшиеся в результате реакции окисления углеводородов диоксид углерода и пары воды должны быть удалены перед поступлением в криогенный блок охлаждения, сжижения и выделения азота. С этой целью газовая смесь после узла каталитического удаления кислорода, очищенная от капельной влаги, дожимается, как показано на рис. 1, в компрессоре K2 до давления 0,8 МПа и подаётся в установку короткоциклового адсорбции (КЦА), где разделяется на два потока: продуктовую смесь метана и азота и сбросной газ (CO₂+H₂O) с примесями азота и метана. Продуктовая смесь метана и азота (примерно в равных количествах) дожимается до давления 5 МПа и направляется в холодный блок, где охлаждается и разделяется в ректификационной колонне с отводом жидкого метана (СПГ) и газообразного азота. Необходимое количество холода для указанных процессов производится с помощью азотного криогенного цикла с компрессором K4, холодильной машиной ХМ и турбодетандер-компрессорным агрегатом ТДКА. Изложенные принципиальные подходы нашли отражение в обобщённой структурной схеме установки утилизации шахтного газа СММ, приведённой на рис. 1.

3. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ СХЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ БЛОКОВ

При реализации проекта установки, в соответствии с обобщённой структурной схемой рис. 1, должны быть приняты во внимание местные условия, требования заказчика, исходные данные, включая расход, состав и параметры утилизируемого ШГ и т.п. Поэтому в настоящей статье будут приведены результаты разработки для конкретного заказчика. В каче-

стве такого примера использован проект установки утилизации ШГ СММ по заданию одной из шахт Китая. Основные параметры установки: расход газа — 4170 нм³/ч; состав газа в мольн. %: метан — 43,8, азот — 46,3, кислород — 7,9, пропан — 1,15, остальные примеси в сумме — 0,85. Целью проекта является получение жидкого метана, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к нему как моторному топливу.

Исходя из принятого принципа блочно-модульной поставки оборудования, в проекте установки предусмотрено использование двух технологических блоков. Функции очистки ШГ от кислорода и CO₂, а также осушки конструктивно объединены в блоке удаления кислорода, очистки от CO₂ и осушки. Принципиальная схема этого блока приведена на рис. 2. Процесс каталитического удаления кислорода протекает в реакторе 4 при температуре 250-300 °С и давлении 0,2 МПа, развиваемом вакуум-компрессором 1 (K1). Исходный газ из ресивера 2 поступает в рекуперативный теплообменник 3, нагревается до температуры 250 °С и направляется в реактор 4, в котором происходит процесс окисления углеводородов на катализаторе. В качестве катализатора используется двуокись марганца, активированная азотнокислым серебром. Процесс окисления углеводородов метанового ряда протекает в соответствии с реакцией:

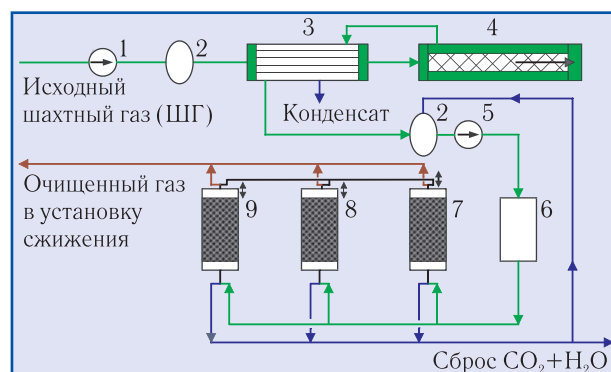
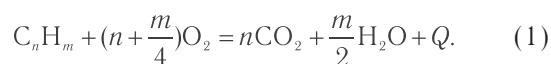


Рис. 2. Принципиальная схема блока удаления кислорода, очистки от CO₂ и осушки: 1 — жидкостно-кольцевой вакуум-компрессор K1; 2, 6 — ресиверы; 3 — рекуперативный теплообменник; 4 — каталитический реактор; 5 — дожимающий компрессор K2; 7-9 — адсорберы КЦА

Выделяемая теплота реакции Q отводится из реактора системой водяного охлаждения, а выходящий из реактора при температуре 300 °С газ охлаждается в теплообменнике 3, освобождается от капельной влаги, дожимается в компрессоре 5 (K2) до 0,8 МПа и

направляется в установку КЦА для очистки и осушки.

Необходимо отметить, что активность вступления углеводородов C_nH_m в реакцию окисления на катализаторе пропорциональна числу атомов углерода n . В соответствии с уравнением реакции (1) соотношение объемов углеводородов и кислорода, а также величины теплоты реакции Q различны для разных углеводородов. Однако расчёты показывают, что тепловой эффект реакции на 1 м^3 кислорода остаётся примерно одинаковым для всех C_nH_m и равным 20 МДж/м^3 кислорода. Это даёт возможность определить повышение температуры в реакторе и соответственно тепловую нагрузку на систему охлаждения как функцию концентрации кислорода в исходном газе. В рассматриваемой установке выделяемая в реакторе тепловая мощность составляет 1880 кВт .

Узел КЦА построен по схеме с тремя адсорберами, заполненными угольным адсорбентом. В каждом из адсорберов происходят циклические процессы адсорбции примесей CO_2 и H_2O при рабочем давлении десорбции (при атмосферном давлении). Продувка производится очищенным газом. Газ десорбции сбрасывается в атмосферу, а продувочный газ, содержащий значительное количество метана, возвращается на вход дожимающего компрессора. Переключение адсорберов осуществляется набором клапанов, установленных на концах адсорберов. Очищенная продуктовая смесь, состоящая из метана и азота, дожимается до 5 МПа в компрессоре КЗ и направляется в криогенный блок (см. рис. 1).

Принципиальная схема криогенного блока установки представлена на рис. 3.

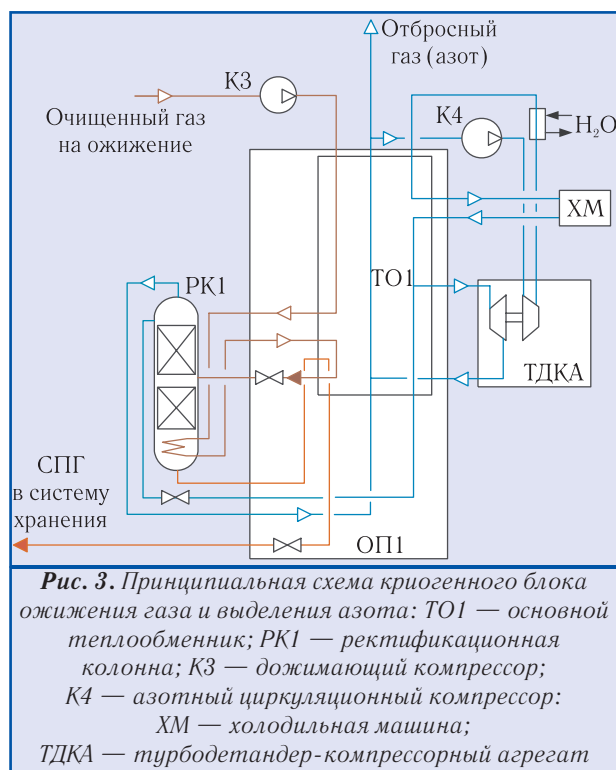


Рис. 3. Принципиальная схема криогенного блока ожигения газа и выделения азота: ТО1 — основной теплообменник; РК1 — ректификационная колонна; КЗ — дожимающий компрессор; К4 — азотный циркуляционный компрессор; ХМ — холодильная машина; ТДКА — турбодетандер-компрессорный агрегат

Смесь метана и азота (в соотношении примерно поровну), сжатая дополнительно в компрессоре КЗ,

поступает в пластинчато-ребристый теплообменник криогенного блока ТО1, где охлаждается и сжижается. После дросселирования до $1,2 \text{ МПа}$ смесь направляется в ректификационную колонну РК1 для выделения азота. Верхний продукт РК1, представляющий собой чистый азот с 2% -ой примесью метана, после рекуперации холода в теплообменнике выбрасывается в атмосферу. Нижний продукт РК1 — жидкий метан с 2% -ой примесью азота, переохлаждается в теплообменнике и направляется в систему хранения СПГ при давлении $0,3\text{-}0,4 \text{ МПа}$.

Необходимая холодопроизводительность для сжижения газа и выделения азота обеспечивается работой азотного циркуляционного контура с холодильной машиной и турбодетандер-компрессорным агрегатом в качестве генераторов холода. Обратный поток азота на выходе из теплообменника, после отделения потока отбросного азота, поступает в компрессор К4, затем дожимается в компрессорной ступени ТДКА и после конечного холодильника при давлении $7,5 \text{ МПа}$ направляется в теплообменник ТО1. При промежуточной температуре, примерно $-13 \text{ }^\circ\text{C}$, азот отводится в испаритель-охладитель холодильной машины, где охлаждается до $-35 \text{ }^\circ\text{C}$ и возвращается в теплообменник. При температуре $-63 \text{ }^\circ\text{C}$ часть азота поступает в турбодетандер, расширяется в нём до $\sim 1,1 \text{ МПа}$ и, соединившись с холодным паром азота из РК1, возвращается в теплообменник в качестве обратного потока. Другая часть прямого потока азота охлаждается в нижней секции теплообменника до $-153 \text{ }^\circ\text{C}$ и после дросселирования направляется в верхнюю часть колонны в качестве флегмового питания.

Основные технические показатели установки комплексной переработки ШГ приведены в таблице.

4. ВТОРИЧНЫЕ ЭНЕРГОРЕСУРСЫ УТИЛИЗАЦИИ ШГ

Поставленная задача утилизации ШГ решается в рамках структурной схемы (см. рис. 1), которая обеспечивает получение товарного жидкого метана, отводимого из установки. Однако этим не ограничиваются потенциальные возможности процессов утилизации ШГ. Остановимся на вторичных энергоресурсах утилизации. К ним следует отнести теплоту реакции окисления углеводородов в реакторе, поток отбросного азота из криогенного блока и поток сбросного газа из установки КЦА.

Теплота окисления углеводородов в реакторе вовсе не является потерей и может быть полезно использована с целью выработки электрической и тепловой энергии для нужд местных потребителей или привода компрессоров. По существу, охлаждающая система реактора является аналогом котла-утилизатора, так как на выходе из неё образуется пар теплоносителя достаточно высоких параметров по температуре и давлению. Этот пар, направленный в паровую турбину, вырабатывает электроэнергию, а после конденсации — тепловую энергию для местных нужд, замыкая тем самым паросиловой цикл возвратом в охлаждающую

Основные технические показатели установки утилизации шахтного газа

Параметры	Значения
Расход шахтного газа, $\text{нм}^3/\text{ч}$	4170
Расход метаноазотной смеси (CH_4 — 48 %; N_2 — 52 %), поступающей из блока очистки в холодный блок, $\text{нм}^3/\text{ч}$	3550
Расход сбросного газа из КЦА (CH_4 — 30,8 %; N_2 — 21,7 %; CO_2 — 47,3 %), $\text{нм}^3/\text{ч}$	395
Расход отбросного азота из холодного блока (CH_4 — 2 %; N_2 — 98 %), $\text{нм}^3/\text{ч}$	1840
Расход товарного СПГ (CH_4 — 98 %, N_2 — 2 %), $\text{нм}^3/\text{ч}$ (кг/ч)	1700 (1240)
Годовое производство СПГ, млн. м^3 (тыс. т)	14,5 (10,5)
Коэффициент извлечения метана	0,93
Суммарная потребляемая мощность на производство СПГ, кВт	1600
Удельный расход энергии на производство СПГ, кВт·ч/кг	1,29
Тепловая мощность, выделяемая в реакторе, кВт	1880

шую систему реактора. Подобные стандартные энергосистемы на базе паровых турбин малой мощности существуют на рынке оборудования [8,9]. Расчёты показывают, что для рассматриваемой установки в паросиловом цикле возможно получение до 400 кВт электроэнергии и теплоты. Для этой же цели представляют интерес и новые разработки по использованию н-пентана в качестве теплоносителя [10].

Сбросный газ из установки КЦА в количестве 185 $\text{нм}^3/\text{ч}$, содержащий примерно 30 % метана, мало пригоден в качестве топлива. Однако, будучи дожатым до 2 МПа, этот газ эффективно разделяется в мембранном блоке на горючий газ в количестве 110 $\text{нм}^3/\text{ч}$ с содержанием метана 60 % и дренажный, состоящий на 87 % из диоксида углерода. Горючий газ располагает тепловой энергией сгорания 1200 кВт, что эквивалентно получению примерно 300 кВт электрической энергии.

Отбросный газ в количестве более 1800 $\text{нм}^3/\text{ч}$ с концентрацией азота не менее 98 %, выходящий из криогенного блока при давлении 1,1 МПа, по нашему мнению, представляет собой весьма полезный инертный газ в условиях пожароопасного угольного производства. Необходимо отметить, что воздухоразделительная установка аналогичной производительности обходится примерно в 50 млн. руб. и затрачивает около 500 кВт энергии на получение азота.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена и разработана технология утилизации шахтного газа типа СММ, насыщенного кислородом, обеспечивающая условия взрывобезопасной эксплуатации, высокую степень извлечения метана, получение и распределение его в виде СПГ.

Технология не содержит каких-либо неотработанных технических решений и базируется на комплектующем оборудовании, применяемом в практике работы ОАО «Криогенмаш».

В зависимости от конкретных условий технология

может модифицироваться под параметры шахтного газа и требования заказчика к продуктовому газу и условиям полезного использования теплоты охлаждения реакторов и сбросных потоков газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шахтный метан в России// IEA — Международное энергетическое агентство. — Январь 2010. — 73 с.
2. **Zahradnik R.** Conversion of Coal Mine Methane to LNG for Heavy Vehicle Fuel// Western States Coal Mine Methane Workshop. — April 19. — 2005. — 30 p.
3. **Utaki T.** Development of coal mine methane concentration technology for reduction of greenhouse gas emissions// Science China Technological Sciences. — January 2010. — Vol. 53. — No 1. — P. 28-32.
4. Coal Mine Methane and LNG// EPA — Environmental Protection Agency of USA/ Air and Radiation 6207J. — November 2008. — 5 p.
5. Upgrading Drained Coal Mine Methane to Pipeline Quality: A Report on the Commercial Status of System Suppliers// EPA — Environmental Protection Agency of USA/ Air and Radiation 6207J, EPA-430-R08-004. — January 2008. — 20 p.
6. **Kejian Y., Wu Z.** The Separation and Liquefaction of Oxygenated CBM// <http://www.docstoc.com/docs/22455150>.
7. **Trotter G.L., Zane Rhodes Q.** Catalytic Oxygen Removal for the Abberdeen Coal Mine Methane Project in Carbon County, UTAH// 58th Annual Laurence Reid Gas Condition Conference, University of Oklahoma. — February, 24-27, 2008.
8. ООО «Энерготехнический альянс»/ www.elta-e.ru/pns/low_power_steam_turbines.html.
9. ЗАО «Энерготех»/ www.energotech.ru/smol_par_turb_pr.htm.
10. **Пятничко В.А., Крушевич Т.К., Пятничко А.И.** Утилизация низкопотенциального тепла для производства электроэнергии с использованием пентана в качестве рабочего тела// Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2003. — № 4. — С. 3-6.