

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 628.49

Пятничко А.И., канд. техн. наук, **Иванов Ю.В.**,
Жук Г.В., докт. техн. наук, **Онопа Л.Р.**, **Солтаниберешне М.А.**
Институт газа НАН Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: aipkiev@ukr.net, iv2102@mail.ru

Сравнительный анализ энергетических показателей аминного и водного абсорбционных процессов извлечения CO_2 и H_2S из биогаза

Проведены сравнительные оценки энергетических затрат производства биометана из биогаза с использованием наиболее распространенных аминных и водных абсорбционных процессов извлечения диоксида углерода и сероводорода из биогаза. Для аминного процесса эксплуатационные расходы на извлечение кислых компонентов состоят в значительной степени (до 70–80 %) из энергетических затрат на регенерацию насыщенного аминного раствора, поэтому предложен эффективный абсорбент — водный раствор метилдиэтанолamina (40 % МДЭА) и моноэтанолamina (10 % МЭА), применение которого снижает тепловую нагрузку ребойлера десорбера в 2,3–2,5 раза в сравнении с использованием традиционных растворов моноэтанолamina. Сравнение удельных энергетических затрат на производство биометана с использованием аминной и водной технологии очистки биогаза от CO_2 и H_2S показывает, что последняя имеет на 20–30 % энергозатраты ниже, чем аминная. Проведенные исследования показали, что в сопоставимых условиях концентрация CO_2 на выходе из десорбера аминного процесса находится в пределах 98 % против 80 % при водной абсорбции, что свидетельствует о потерях CH_4 с газами десорбции. Аминная абсорбция дает выход биометана в среднем на 15 % больше, чем водная. Использование этой разницы произведенного биометана компенсирует дополнительные затраты на регенерацию насыщенного абсорбента. Водная абсорбция требует значительного количества воды, что связано с экологическими проблемами и наличием водных ресурсов. При производстве диоксида углерода аминный процесс имеет преимущество, так как концентрация CO_2 на выходе из десорбера существенно выше. Сравнительный анализ рассмотренных схем проводился с использованием программных систем технологического моделирования Газконднефть и HYSYS. Библ. 17, рис. 9, табл. 4.

Ключевые слова: биомасса, биогаз, биометан, диоксид углерода, сероводород, биогазовые технологии, абсорбция, десорбция, энергозатраты.

Обращение с твердыми бытовыми отходами (ТБО), в том числе с их производными — свалочным газом и фильтратом, — приобретает стратегическое значение. Великий физик Нильс Бор

писал: «Человечество не погибнет в атомном кошмаре — оно задохнется в собственных отходах».

Несмотря на развитие технологий сжигания, до 90 % ТБО в мире складывают на поли-

гонах (свалках). Технологии сжигания на сегодняшний день не выглядят рациональным решением [1], так как в этом случае вместо захоронения в землю вредные вещества выбрасываются в воздух. Оптимальным представляется максимальное извлечение вторичного сырья из отходов: органические вещества необходимо переработать в топливо (газ, твердое топливо RDF — refuse-derived fuel), и только неутилизированные остатки отправлять на свалку.

В Украине ежегодно образуется около 13 млн т ТБО, кроме того, значительная часть выбрасывается на несанкционированные неорганизованные свалки. С организованных свалок (полигонов) можно собирать и утилизировать вторичные металлы, бумагу, пластик, стекло, а также получать твердое топливо и биогаз ежегодно в эквиваленте природного газа 1 млрд м³. Таких полигонов в Украине насчитывается более 6000. Полигоны вблизи крупных и средних городов отравляют воздух, воду, негативно влияют на климат в целом.

Внедрение систем сортировки, утилизации отходов, производства твердого топлива и газа позволит улучшить местную экологическую ситуацию и достичь снижения глобального потепления, создать дополнительный источник альтернативной энергии, характеризующийся отсутствием суточных и сезонных колебаний, предотвратить горение ТБО на полигонах, организовать дополнительные рабочие места.

Источником биогаза могут быть органические отходы легкой и пищевой промышленности, коммунальные стоки и ТБО. Первые три типа отходов перерабатывают в специальных аппаратах для производства биогаза по строго регламентированной технологии [2]. Полигоны ТБО являются источниками биогаза, состоящего в основном из метана (биометана) и диоксида углерода. В результате естественных процессов анаэробного брожения каждая 1 т бытовых отходов выделяет до 200–250 нм³ биогаза [3].

Основное использование биогаза — это производство электроэнергии и подача ее в электрическую сеть. Преимущественно в странах ЕС получили широкое развитие проекты производства биометана из биогаза и подачи его в распределительные сети природного газа (ПГ) с последующей выработкой электрической и тепловой энергии, а также использования его на газозаправочных станциях в качестве моторного топлива, в том числе в смеси с природным газом.

Темпы развития возобновляемой энергетики стран Европы довольно высоки, и к 2020 г. ожидается производство биогаза в эквиваленте 28 млрд м³ ПГ, что почти в 2 раза превысит аналогичные показатели 2012 г. (14,8 млрд м³) [4].

Численность проектов производства биометана в мире [5]: Германия — 96; Швеция — 55; Швейцария — 16; Нидерланды — 14; США — 10; Австрия — 10; Япония — 6; Норвегия — 3; Франция — 3; Канада — 3; Испания — 2; Финляндия — 2; Англия — 2; Дания — 1; Исландия — 1; Южная Корея — 1.

Стандартизация качества биометана

Большинство существующих стандартов на биометан разработаны в европейских странах и регулируют его свойства при подаче в сети ПГ. Стандарт на биометан при его использовании в качестве моторного топлива применяется только в Швеции (SS155438: 1999).

В табл.1 показаны сравнительные требования национальных стандартов к составу биометана в европейских странах [6]. Видно, что требования к качеству биометана варьируются в широких пределах для разных стран. Например, в Голландии и Франции, минимальное содержание СН₄ в биометане составляет 85 и 86 %. В Швеции содержание СН₄ в биометане должно превышать 97 %. Количество диоксида углерода и сероводорода в биометане должно

Таблица 1. Требования национальных стандартов к составу биометана

Компонент	Австрия	Франция	Бельгия	Чехия	Германия	Голландия	Швеция	Швейцария
СН ₄ , % (об.)	≥ 96	≥ 86	≥ 86	≥ 95		≥ 85	≥ 97	≥ 96
СО ₂ , % (об.)	≤ 3,0	≤ 2,5	≤ 2,5	≤ 5	≤ 6 (сух.)	≤ 6	≤ 3	≤ 6
О ₂ , % (об.)	≤ 0,5	≤ 0,01		≤ 0,5	≤ 0,5 (вл.), 3 (сух.)	≤ 0,5	≤ 1	≤ 0,5
Н ₂ , % (об.)	≤ 4,0	≤ 6,0	≤ 0,1		≤ 5	≤ 12	≤ 0,5	≤ 4
СО, % (об.)		≤ 2,0	≤ 0,2			< 1		
S _{общ} , мг/нм ³	≤ 10,0	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 45	≤ 23	≤ 30
Н ₂ S*, мг/нм ³	≤ 5,0	≤ 5,0	≤ 5,0	≤ 7	≤ 5	≤ 5	≤ 10	≤ 5
Н ₂ О, мг/нм ³			≤ 110				≤ 32	
Точка росы воды, °С	≤ -8, 40 бар	≤ -5, P _{max}		≤ -10	температура грунта	≤ -10, 8 бар (≤ -8, 70 бар)	≤ t _{min} -5	нет конденсатообразования

* Плюс COS во Франции и Бельгии.

находиться в пределах 2,5–6 % (об.) CO_2 и 5–10 мг/нм³ H_2S .

Доля потребления природного газа в энергетике Украины значительна и составляет около 40 %, что почти в 2 раза выше, чем в странах ЕС. При этом обеспечение газом собственной добычи составляет около 40 %, что делает задачу замещения импортируемой части ПГ, в том числе биогазом и биометаном, особенно актуальной. Наиболее распространенными в странах ЕС технологиями обогащения биогаза до биометана являются технология водяного скруббера и аминовая абсорбция. В связи с этим актуальным является проведение оценочных сравнительных расчетов энергетических показателей водного и аминового процессов извлечения кислых компонентов из биогаза.

Краткое описание реализованного проекта водяного скрубберного процесса

В работе [7] рассматривается проект производства биометана и подачи его на автомобильную газонаполнительную станцию (АГНКС). Предлагается технология обогащения 20 нм³/ч биогаза с содержанием CH_4 – 64, CO_2 – 34 % (об.) до биометана ($\text{CH}_4 \approx 90$ % и выше) с использованием технологии водяного скруббера. Наличие в биогазе значительного содержания диоксида углерода ($\text{CO}_2 = 34$ %) уменьшает теплотворную способность топлива, что снижает выходную мощность двигателя, а также может привести к обмерзанию клапанов и топливной аппаратуры, где сжатый газ подвергается расширению во время работы двигателя. Авторы проекта не указывают наличие сероводорода в биогазе, но, как правило, он может присутствовать в количестве 1–3 %. При взаимодействии H_2S с H_2O образуется серная кислота, которая приводит к коррозии элементов топливной аппаратуры. Принципиальная схема процесса водной абсорбции CO_2 из биогаза изображена на рис.1.

Растворимость CO_2 и CH_4 в воде прямо пропорциональна давлению. Высокое рабочее давление затрудняет выбор и изготовление оборудования и требует более высоких затрат электроэнергии на сжатие газа. Очень низкое давление приводит к чрезмерному водопотреблению и, как следствие, к увеличению размера колонны-абсорбера. Таким образом, оптимальным выбрано значение рабочего давления 1,0 МПа (абсолютное). Для извлечения CO_2 из 20 нм³/ч биогаза в абсорбер диаметром 0,15 м и высотой 3 м в качестве абсорбента подается вода в количестве 4 м³/ч. Общие энергетические затраты при этом составили 5,25 кВт, а с учетом подачи биогаза на АГНКС – 8,25 кВт.

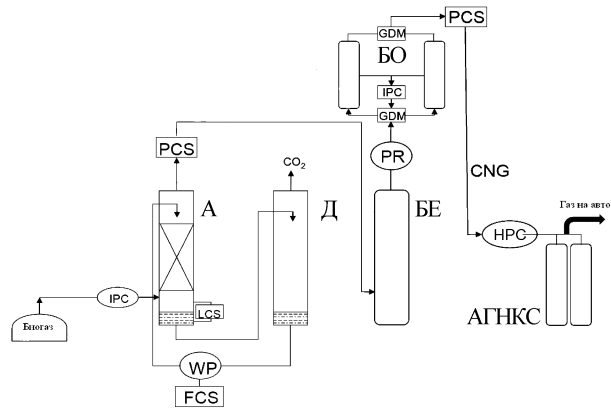


Рис.1. Принципиальная схема процесса водной абсорбции CO_2 из биогаза [7]: А – абсорбер; Д – дегазатор; БЕ – буферная емкость; БО – блок осушки; АГНКС – автомобильная газонаполнительная компрессорная станция; IPC – промежуточный компрессор; HPC – компрессор высокого давления; PCS – система контроля давления; FCS – система управления потоком; LCS – система контроля уровня; GDM – газораспределительный механизм; WP – водяной насос; PR – регулятор давления.

Ниже приведены основные параметры технологии водного обогащения биогаза до биометана и подачи его на АГНКС [7]:

Состав биогаза, % (об.)	–	CH_4 – 64, CO_2 – 34
Количество биогаза, нм ³ /ч	–	20
Количество абсорбента (воды), м ³ /ч	–	4
Давление в абсорбере, МПа	–	1,0
Диаметр абсорбера, см	–	15
Высота абсорбера, м	–	3
Энергозатраты, кВт:	–	
компрессор биогаза	–	3,0
водяной насос	–	2,0
регулирующие клапаны и датчики	–	0,25
компрессор биометана	–	3,0
Общие энергозатраты, кВт	–	8,25

Моделирование процесса водной абсорбции

При моделировании процесса водной абсорбции CO_2 и H_2S из биогаза была использована программная система ГазКондНефть (ПС ГКН) [8–11]. Очевидно, что целесообразно провести тестирование заложенных в ПС ГКН термодинамических моделей расчета фазовых распределений основных компонентов биогаза в H_2O . На рис.2 приведены данные [12] по растворимости CH_4 , CO_2 и H_2S в H_2O .

В табл.2 приведены результаты расчетов по ПС ГКН растворимости CH_4 , CO_2 и H_2S в H_2O при температурах проведения процесса водной абсорбции 20–40 °С. Сравнение их с данными [12] показывает достаточно хорошее совпадение.

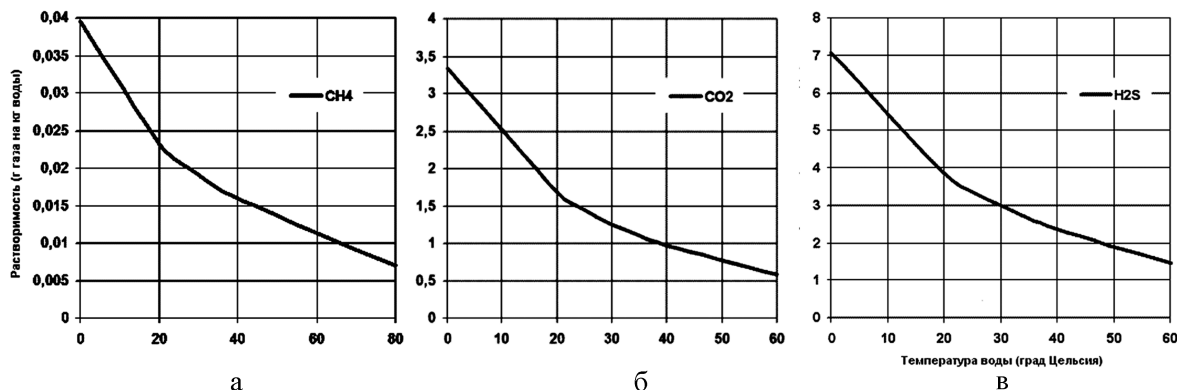


Рис.2. Растворимость основных компонентов биогаза в H_2O при 0,1013 МПа (г газа/кг H_2O)[12]: а – CH_4 ; б – CO_2 ; в – H_2S .

Таблица 2. Растворимость CH_4 , CO_2 , H_2S в воде, г/кг H_2O

Температура, °С	CH_4	CO_2	H_2S
20	0,023/0,024	1,7/1,6	3,7/2,9
40	0,016/0,016	0,95/0,97	2,3/2,1

Примечание. В числителе – данные [12], в знаменателе – ПС ГКН.

Аналогичная схема, моделирующая процесс водной абсорбции CO_2 из биогаза и ее основные параметры представлены на рис.3.

Биогаз (поток 1) в количестве 20 $nm^3/ч$ состава, % (об.): CH_4 – 63, CO_2 – 34, N_2 – 2; H_2O – 1 при $P = 0,1$ МПа и $t = 30$ °С сжимается в компрессоре КО-1 до 1,0 МПа, охлаждается в рекуперативном теплообменнике ТО-1 водным потоком 18 и поступает в абсорбер А-1.

Абсорбер орошается водным потоком 22 при $t = 30$ °С. В колонне-абсорбере концентрация диоксида углерода в биогазе снижается примерно до 2 % (об.). Из очищенного биогаза – биометана (поток 19) – отделяется остаточная вода (блок Ф-1), затем биометан (поток 16) сжимается в компрессоре КО-2 до 20,0 МПа, охлаждается в рекуперативном теплообменнике Т-2 водным потоком 6 и направляется (поток 3) потребителю – АГНКС. Насыщенный CO_2 водный раствор (поток 4) дросселируется в ДР-2 до давления 0,1 МПа и поступает в сепаратор С-2, где из него выделяется газовая фаза (поток 5) и вода (поток 12), которая сначала разделяется на 3 потока, далее они смешиваются в смесителе СМ-3 и насосом Н-1 (поток 23/2) подается (поток 22) в верхнюю часть абсорбера А-1.

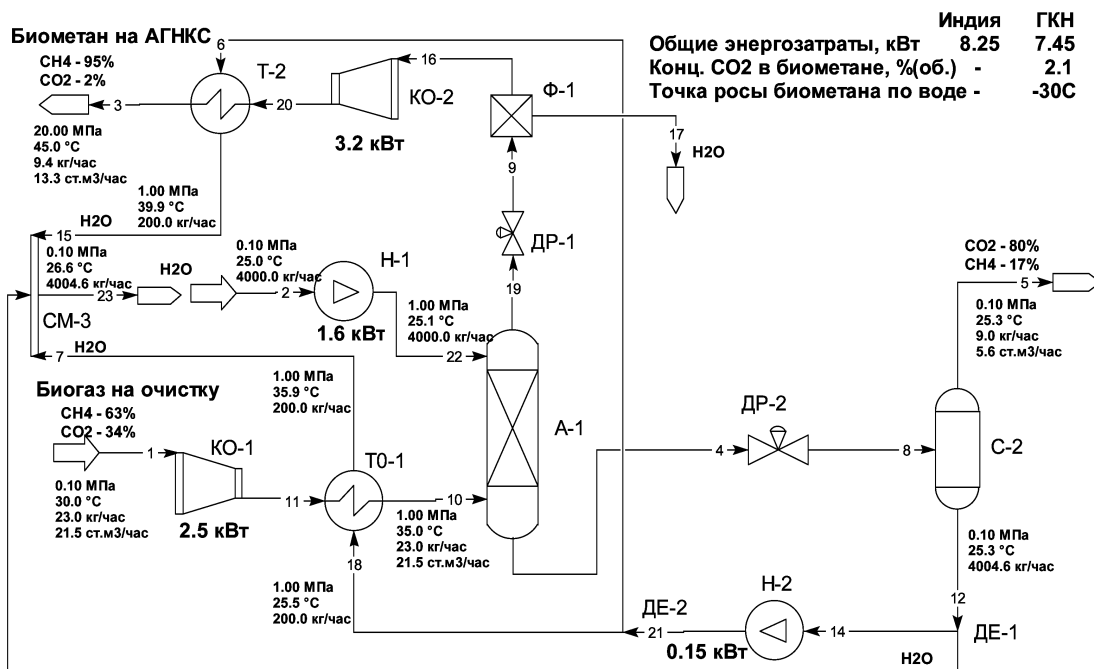


Рис.3. Технологическая схема процесса водной абсорбции CO_2 из биогаза.

Моделирование процесса аминовой абсорбции

Для аминового процесса извлечения диоксида углерода и сероводорода из биогаза, в том числе из свалочного биогаза полигонов ТБО, эксплуатационные расходы связаны в значительной степени (до 70–80 %) с количеством циркулирующего абсорбента и энергетических затрат на регенерацию насыщенного аминового раствора, то есть в значительной степени зависимы от эффективности применяемых абсорбентов.

На рис.4 представлена принципиальная технологическая схема очистки биогаза водными растворами аминов, получение биометана и газообразного диоксида углерода. Моделирование процессов проводилось с использованием ПС HYSYS (Aspen HYSYS release 3.2).

Биогаз (поток 1) при $P = 0,26$ МПа и $t = 40$ °С поступает в абсорбер А-1. Абсорбер орошается водным раствором хемосорбента при $t = 45$ °С (поток 9). В колонне-абсорбере концентрация диоксида углерода в биогазе снижается примерно до 2 % (об.). Очищенный биогаз (поток 2) направляется потребителю. Насыщенный раствор хемосорбента (поток 3) поступает в рекуперативный теплообменник ТО-1, в котором нагревается до температуры около 100 °С горячим обратным потоком 7 регенерированного раствора сорбента, который выходит из десорбера К-1. Нагретый насыщенный раствор сорбента (поток 4) поступает в верхнюю часть десорбера К-1, где осуществляется отпарка поглощенного диоксида углерода до необходимой концентрации. Процесс регенерации осуществляется при температуре кипения хемосорбента 114–118 °С. Парогазовая смесь, выходящая из верхней части десорбера, охлаждается в конденсаторе до 25–30 °С, при этом водяной пар конденсируется и поступает в десорбер как орошение (флегма) в верхнюю его часть, а газ выходит из конденсатора (поток 5) и содержит в основном диоксид углерода (около 98 % (об.)).

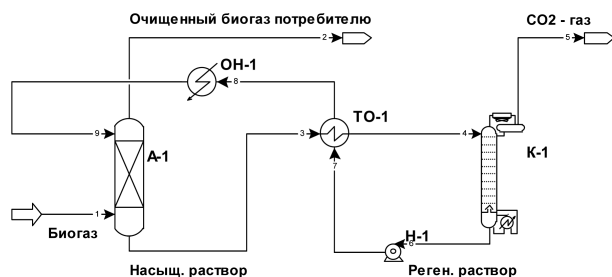


Рис.4. Принципиальная технологическая схема аминовой очистки биогаза: А-1 – абсорбер; К-1 – десорбер; ТО-1 – рекуперативный теплообменник; ОН-1 – теплообменник-охладитель; Н-1 – насос.

Регенерированный раствор хемосорбента (поток 6) насосом Н-1 подается в рекуперативный теплообменник ТО-1 (поток 7), затем в теплообменник-охладитель ОН-1 (поток 8) и далее поступает (поток 9) в верхнюю часть абсорбера А-1.

В работах [13–15] показано, что для извлечения диоксида углерода и сероводорода из биогаза целесообразно использовать однопоточную абсорбционную схему, где эффективным с точки зрения минимизации энергетических показателей процесса является абсорбент состава 40 % МДЭА + 10 % МЭА + 50 % H₂O. Сравнительные показатели процесса извлечения CO₂ из биогаза аминowymi абсорбентами различного состава приведены в табл.3. Состав биогаза, % (об.): CH₄ – 50; CO₂ – 45; N₂ – 3; H₂O – 2; условия извлечения: G = 360 ст.м³; t = 40 °С; P_{абс} = 0,26 МПа; P_{дес} = 0,16 МПа.

Таблица 3. Показатели процесса извлечения CO₂ из биогаза аминowymi абсорбентами*

Состав абсорбента, % (мас.)	Расход, кг/ч	Q _{р.д.} , кВт
15 % МЭА + 85 % H ₂ O	4795	375
18 % МЭА + 82 % H ₂ O	4220	405.0
20 % МЭА + 80 % H ₂ O	3940	425
7 % МЭА + 30 % МДЭА + 63 % H ₂ O	4380	200
8 % МЭА + 40 % МДЭА + 52 % H ₂ O	3730	180
10 % МЭА + 40 % МДЭА + 50 % H₂O	3100	165

* Расчеты при фиксированном составе абсорбента и содержании в биометане CO₂ – 2 % (об.). Q_{р.д.} – тепловая нагрузка ребойлера десорбера.

Оптимальными параметрами аминового абсорбционного процесса являются следующие: давление в абсорбере – 0,26–0,28 МПа; давление в десорбере – 0,16–0,18 МПа, температура подачи регенерированного аминового раствора в абсорбер – 45 °С [16, 17]. При наличии в

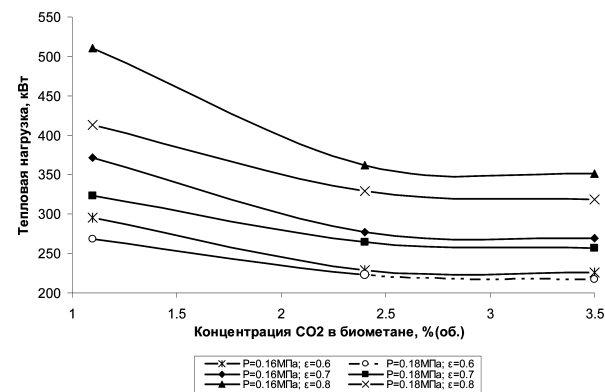


Рис.5. Зависимость тепловой нагрузки ребойлера десорбера от концентрации CO₂ в биометане при P = 0,16 и 0,18 МПа и степени извлечения CO₂ ε = 0,6, 0,7 и 0,8.

биогазе H_2S содержание CO_2 в очищенном биогазе (биометане) должно находиться в пределах 1–1,5 % (об.) [17]; при этом концентрация H_2S в биометане не превышает предельно допустимую – 5–20 мг/нм³ (см. табл.1 – стандарт для стран ЕС, ОСТ 51.40-95, ГОСТ 5542-87).

На рис.5 приведены графики зависимости тепловых нагрузок ребойлера десорбера от остаточной концентрации CO_2 в биометане при $P = 0,16$ и $0,18$ МПа и степени извлечения CO_2 $\varepsilon = 0,6, 0,7$ и $0,8$. Видно, что снижение концентрации CO_2 в биометане до 2,5 % приводит к незначительному росту нагрузки ребойлера, дальнейшее снижение содержания CO_2 приводит к увеличению энергозатрат на регенерацию насыщенного раствора сорбента. Влияние изменения давления в десорбере на тепловую нагрузку ребойлера десорбера уменьшается при снижении степени извлечения CO_2 . Снижение степени извлечения CO_2 приводит к загрязнению регенерированного раствора абсорбента, что негативно отражается на его абсорбционных свойствах. Оптимальной принята степень извлечения CO_2 из биогаза в интервале $\varepsilon = 0,6–0,7$.

На рис.6 приведена технологическая схема, моделирующая процесс абсорбции CO_2 и H_2S из биогаза водным раствором аминов 40 % МДЭА + 10 % МЭА. Количество биогаза – 20 нм³/ч. Состав биогаза, % (об.): CH_4 – 63; CO_2 – 34; H_2S – 1; N_2 – 1; H_2O – 1 (соответствует параметрам проекта [7]). Энергозатраты на производство биометана в данном варианте состоят из нагрузок ребойлера десорбера Д-1 и компрессора К-1. Мощность дополнительного водяного насоса Н-2 составляет лишь 0,018 кВт. Работа сжатия биометана в компрессоре К-2 от 0,26 до 20 МПа и подачи его на АГНКС составляет 3,2 кВт.

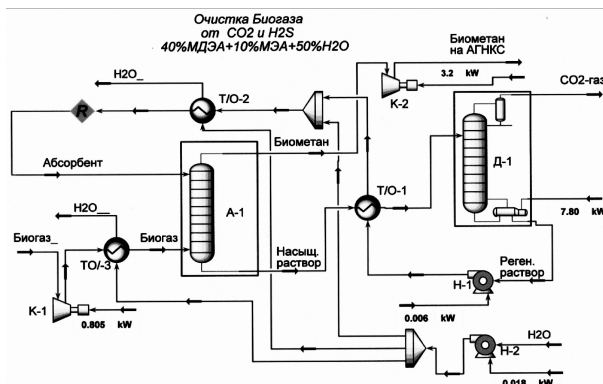


Рис.6. Схема моделирования процесса абсорбции CO_2 и H_2S из биогаза водным раствором аминов (40 % МДЭА + 10 % МЭА): А-1 – абсорбер; Д-1 – десорбер; К-1, К-2 – компрессор; Т/О-1, Т/О-2, Т/О-3 – рекуперативный теплообменник; Н-1, Н-2 – насос.

Сравнительные результаты расчетов энергетических показателей водной и аминовой абсорбции

В табл.4 приведены результаты расчетов показателей водного и аминowego абсорбционных процессов очистки биогаза: выход биометана и содержание в нем CO_2 и H_2S , расход абсорбента, удельные энергозатраты на производство биометана и подача его на АГНКС. Расчеты проводились для двух составов биогаза: А – 63 % CH_4 + 34 % CO_2 + 2 % N_2 + 1 % H_2O ; Б – 63 % CH_4 + 34 % CO_2 + 1 % H_2S + 1 % N_2 + 1 % H_2O . Состав абсорбента в расчетах принят постоянным.

При моделировании аминowego процесса абсорбции-десорбции степень извлечения CO_2 из биогаза (точнее, степень извлечения CO_2 из насыщенного аминowego раствора при регенерации, так как эти показатели близки, поскольку

Таблица 4. Затраты на производство биометана из биогаза и подачу его на АГНКС

Показатели процесса	Варианты моделирования процесса очистки 20 нм ³ /ч биогаза от CO_2 и H_2S			
	А	Б	Б	Б
Расход абсорбента, кг/ч	4000/147	4000/147	4850/152	6600/170
Выход биометана, нм ³ /ч	12,3/13,9	12,1/13,7	11,7/13,7	11,2/13,6
Содержание в биометане:				
CO_2 , % (об.)	2,1/1,6	2,1/2,1	0,9/1,5	0,3/1,1
H_2S , мг/нм ³	–/–	46,4/42,0	19,5/20,0	5,1/5,0
Энергозатраты:				
общие, кВт	7,5/10,8	7,5/10,7	7,6/11,0	8,3/11,8
удельные, кВт/нм ³	0,61/0,78	0,62/0,78	0,65/0,80	0,74/0,87
Удельные энергетические затраты, %	–/100 % [(5–1)/1]	–/100 % [(6–2)/2]	–/100 % [(7–3)/3]	–/100 % [(8–4)/4]
$\delta = 100 \% [(Q_a - Q_b)/Q_b]$	–/+28 %	–/+26 %	–/+23 %	–/+18 %

Примечание. Состав биогаза, % (об.): А – 63 % CH_4 + 34 % CO_2 + 2 % N_2 + 1 % H_2O ; Б – 63 % CH_4 + 34 % CO_2 + 1 % H_2S + 1 % N_2 + 1 % H_2O . В числителе – абсорбент 100 % (мас.) H_2O , в знаменателе – (40 % МДЭА + 10 % МЭА + 50 % H_2O), % (мас.).

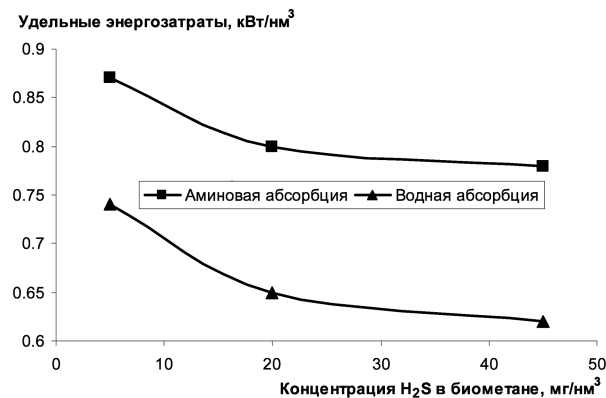


Рис.7. Зависимость удельных энергозатрат процессов аминной и водной абсорбции биогаза от остаточной концентрации H₂S в биометане.

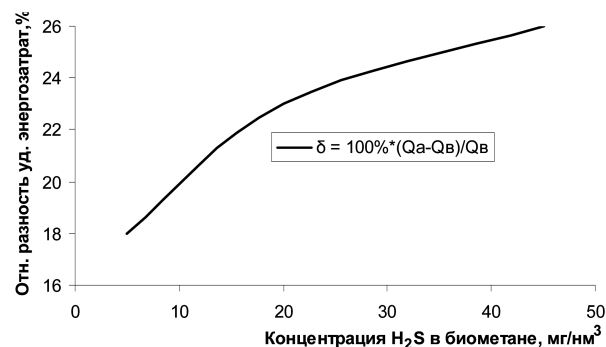


Рис.8. Увеличение удельных энергозатрат процесса аминной абсорбции по сравнению с водной в зависимости от содержания H₂S в биометане, %

содержание CO₂ в биометане (незначительно по сравнению с его содержанием в биогазе) была принята $\epsilon = 0,65$.

Данные табл.4 показывают, что удельные энергетические затраты при использовании технологии водяного скруббера ниже на 20–30 % по сравнению с аминным процессом. Выход биометана при аминной абсорбции выше, чем при водной, в среднем на 15 % (например, при предельно допустимой концентрации H₂S 20 мг/нм³ в биометане данные столбца 4 – 13,7 и 11,7 нм³/ч соответственно). Эта разница может быть использована в ребойлере колонны (для подогрева куба колонны) регенерации насыщенного аминного раствора и тем самым значительно компенсировать энергозатраты схемы в целом.

Сравнение удельных энергозатрат процессов аминной и водной абсорбции кислых компонентов из биогаза в зависимости от остаточ-

ной концентрации H₂S в биометане показано на рис.8. Видно, что наибольшие удельные энергозатраты для этих технологий составляют при допустимой концентрации H₂S = 5 мг/нм³ на выходе из абсорбера 0,87 и 0,74 кВт/нм³ биометана соответственно, а при концентрации в биометане H₂S = 20 мг/нм³ они уменьшаются до 0,8 и 0,65 кВт/нм³. Если в составе биогаза отсутствует H₂S, то при содержании CO₂ = 2 % в полученном биометане энергетические затраты еще снижаются до 0,78 и 0,61 кВт/нм³.

Увеличение удельных энергозатрат при применении процесса аминной абсорбции по сравнению с водной абсорбцией в зависимости от остаточного содержания H₂S в биометане приведено на рис.8. Минимальные относительные отклонения составляют 18 % при H₂S = 5 мг/нм³ биометана, далее они возрастают до 23 % при H₂S = 20 мг/нм³.

Взаимная зависимость остаточных концентраций CO₂ и H₂S в биометане при использовании процессов аминной и водной абсорбции биогаза представлена на рис.9. Видно, что при допустимых концентрациях в биометане H₂S = 5–20 мг/нм³ предельные концентрации в нем CO₂ для процессов аминной и водной абсорбции биогаза составляют соответственно 1,1–1,5 и 0,3–0,9 % (об.), что не превышает установленное производителями содержание диоксида углерода в биометане в пределах 2,5–6 % (об.) (см. табл.1). Для достижения приведенных концентраций CO₂ в биометане при использовании водной абсорбции требуется дополнительное увеличение количества абсорбента-воды от 4850 до 6600 кг/ч (см. табл.4), то есть на 36 %. Для аминного способа аналогичное увеличение количества абсорбента (от 152 до 170 кг/ч) составляет лишь 12 %, что при достижении необ-

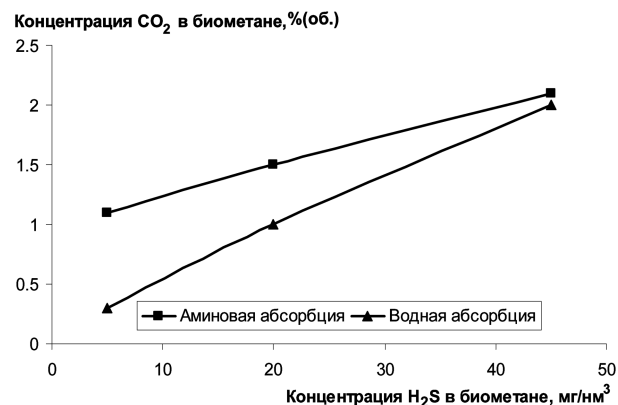


Рис.9. Взаимная зависимость остаточных концентраций CO₂ и H₂S в биометане при использовании процессов аминной и водной абсорбции биогаза.

ходимого качества биометана может характеризовать аминовый процесс как более гибкий и стабильный по сравнению с водным.

Выводы

Рассмотрены современные технологии очистки биогаза от кислых компонентов с целью производства биометана. С использованием компьютерного моделирования разработаны технологические схемы наиболее распространенных аминового и водного процессов извлечения диоксида углерода и сероводорода из биогаза. Для аминового процесса применен эффективный абсорбент такого состава: 40 % МДЭА + 10 % МЭА + 50 % H₂O. Применение данного абсорбента уменьшает нагрузку ребойлера десорбера в среднем в 2,5 раза по сравнению с использованием традиционных растворов МЭА.

Наличие в биогазе сероводорода регламентирует концентрацию его в биометане не более 20 мг/м³ биометана. При этом допустимые концентрации CO₂ в биометане не должны превышать для водного и аминового процессов 1,0 и 1,5 % (об.) соответственно.

Удельные энергетические затраты на производство биометана как моторного топлива при применении аминового способа извлечения CO₂ и H₂S из биогаза выше на 20–30 % по сравнению с водной абсорбцией, но при этом выход биометана в среднем на 15 % больше, и этот избыток биометана можно использовать для компенсации энергетических затрат на регенерацию насыщенного абсорбента.

Список литературы

1. Tylin A. A Different Way to Look at Waste : Creating a Source for Renewable Products. — Access mode. — <http://www.renewableenergyworld.com>, Apr. 13, 2016.
2. Биомасса как источник энергии / Под ред. С. Соуфера, О. Заборски, Пер. с англ. — М. : Мир, 1985. — 368 с.
3. Пятничко А.И., Баннов В.Е. Утилизация биогаза закрытых полигонов ТБО // Экология плюс. — 2009. — № 4. — С. 12–14.
4. Украина возобновила импорт газа из Венгрии, Корреспондент.biz, 5 июня 2015 г. — [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://korrespondent.net/business/economics/3523674-ukrayna-vozobnovyla-ympor-t-haza-uz-venhryu>
5. Fredric Bauer, Christian Hulteborg, Tobias Persson, Daniel Tamm. Biogas upgrading – Review of commercial technologies / SGC Rapport 2013:270
6. Mattias Svensson. Biomethane standards. Gas quality standardization of biomethane, going from national to international level // European workshop Biomethane, Brussels, 11 March 2014.
7. — [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.valorgas.soton.ac.uk/Pub_docs/Dehli_Aug_2013/Biogas_%20Vehicle_%203/biogas_%20upgrading8-13.pdf
8. Калашников О.В., Будняк С.В., Иванов Ю.В. Инженерные расчетные модели технологических сред нефтяных и газовых промыслов. 5. Программная система ГАЗКОНДНЕФТЬ // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1996. — № 2. — С. 50–51.
9. Калашников О.В., Иванов Ю.В., Будняк С.В. Вопросы адекватности теплофизической базы программных систем HYSYS, PRO-2 и ГазКондНефть. 1. Углеводородные смеси // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1999. — № 6. — С. 13–18.
10. Калашников О.В., Иванов Ю.В., Будняк С.В. Вопросы адекватности теплофизической базы программных систем HYSYS, PRO-2 и ГазКондНефть. 2. Смеси углеводородов, воды, метанола и гликолей // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2000. — № 1. — С. 31–35.
11. Калашников О.В., Иванов Ю.В., Онопа Л.Р. Вопросы адекватности теплофизической базы программных систем HYSYS, PRO-2 и ГазКондНефть. 5. Проблемы выбора расчетных моделей газо- и нефтепромысловых технологических сред // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2006. — № 2. — С. 10–13.
12. — [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://dpva.info/guide/guidephysics/solvability/solvabilityofsomegases/>
13. Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Пятничко А.И., Иванов Ю.В. Оптимизация состава абсорбента «амины – вода» узла извлечения CO₂ из дымовых газов // Технические газы. — 2011. — № 1. — С. 16–25.
14. Пятничко А.И., Иванов Ю.В., Жук Г.В., Онопа Л.Р. Сравнительный анализ эффективности способов извлечения диоксида углерода из технологических газов // Технические газы. — 2014. — № 4. — С. 58–66.
15. П'ятничко О.І., Жук Г.В., Іванов Ю.В. та ін. Досвід утилізації звалищного газу в енергетичних установках в Україні]. — Київ : Agrar Media Group, 2015. — 126 с.
16. Пятничко А.И., Иванов Ю.В., Жук Г.В., Онопа Л.Р. Оптимизация параметров установки абсорбции/десорбции для производства биометана из биогаза // Технические газы. — 2015. — № 2. — С. 58–63.
17. Пятничко А.И., Иванов Ю.В., Жук Г.В., Онопа Л.Р. Оптимизация параметров технологической схемы аминовой очистки биогаза от CO₂ и H₂S // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2015. — № 1. — С. 121–129.

Поступила в редакцию 20.10.16

**П'ятничко А.І., канд. техн. наук, Іванов Ю.В.,
Жук Г.В., докт. техн. наук, Онопа Л.Р., Солтаніберешне М.А.**
Інститут газу НАН України, Київ
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: aipkiev@ukr.net, iv2102@mail.ru

Порівняльний аналіз енергетичних показників амінового та водного абсорбційних процесів вилучення CO₂ та H₂S з біогазу

Проведено порівняльні оцінки енергетичних витрат виробництва біометану з біогазу з використанням найбільш поширених амінових та водних абсорбційних процесів вилучення діоксиду вуглецю та сірководню з біогазу. Для амінового процесу експлуатаційні витрати на вилучення кислих компонентів складаються в значній мірі (до 70–80 %) з енергетичних витрат на регенерацію насиченого амінового розчину, тому запропонований ефективний абсорбент – водний розчин метилдіетаноламіну (40 % МДЕА) та моноетаноламіну (10 % МЕА), застосування якого знижує теплове навантаження ребойлера десорбера в 2,3–2,5 рази в порівнянні з використанням традиційних розчинів моноетаноламіну. Порівняння питомих енергетичних витрат на виробництво біометану з використанням амінової та водної технологій очищення біогазу від CO₂ та H₂S показує, що остання має на 20–30 % енерговитрати нижче, ніж амінова. Проведені дослідження показали, що в порівняльних умовах концентрація CO₂ на виході з десорбера амінового процесу знаходиться в межах 98 % проти 80 % при водній абсорбції, що свідчить про втрати CH₄ з газами десорбції. Амінова абсорбція дає вихід біометану в середньому на 15 % більше, ніж водяна. Використання цієї різниці виробленого біометану в значній мірі компенсує витрати на регенерацію насиченого абсорбенту. Водяна абсорбція вимагає значної кількості води, що пов'язано з екологічними проблемами та наявністю водних ресурсів. При виробництві діоксиду вуглецю аміновий процес має перевагу, тому що концентрація CO₂ на виході з десорбера суттєво вища. Порівняльний аналіз розглянутих схем проводився з використанням програмних систем технологічного моделювання ГазКондНафта та HYSYS. Бібл. 17, рис. 9, табл. 4.

Ключові слова: біомаса, біогаз, біометан, діоксид вуглецю, сірководень, біогазові технології, абсорбція, десорбція, енерговитрати.

***Pyatnichko A.I., Candidate of Technical Sciences, Ivanov Yu.V.,
Zhuk G.V., Doctor of Technical Sciences, Onopa L.R., Soltaniberehne M.A.***
The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev
39, Degtyarevskaya Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: aipkiev@ukr.net, iv2102@mail.ru

Comparative Analysis of the Energy Characteristics of Amine and Water Absorption Processes Extracting CO₂ and H₂S from Biogas

Currently in the world we remark wide development of biomethane from biogas production projects and it's utilization as a universal fuel and engine fuel, it's supply to the natural gas distribution network. The authors made a comparative assessment of energy costs of biomethane production from biogas, using common amine and waterabsorption processes of carbon dioxide and hydrogen sulfide extraction from biogas. For amine case, extraction of acid components process operating costs consist largely (up to 70–80 %) of the energy expenses for the regeneration of saturated amine, therefore, proposed solution is an effective absorbent – aqueous solution of methyl-diethanolamine (MDEA, 40 %)

(MDEA, 40 %) and monoethanolamine (IEA, 10 %), usage of which 2,3–2,5 times reduces heat load in the stripper reboiler in comparison with conventional solutions of monoethanolamine (MEA). Comparison of specific energy consumption for production biomethane using an amine and water purification technology of biogas from CO₂ and H₂S shows that the last has a 20–30 % lower power consumption than the amine. Our studies have shown that under comparable conditions the CO₂ concentration at the outlet of the amine desorbing process is in the range of 98 % versus 80 % with water absorption, that indicates a loss of CH₄ with gas desorption. Amine absorption gives an output of biomethane on average on 15 % more than water. Using this difference of produced biomethane the additional cost of the regeneration of the rich absorbent is compensated. Furthermore, water absorption requires a significant amount of water, it is connected with environmental concerns and the availability of water resources. In addition, if necessary, during the production of commercial carbon dioxide, the amine process has the advantage of CO₂ concentration it is substantially higher at the outlet of the stripper. The comparative analysis of these schemes was conducted using GasCondOil and HYSYS software systems. The results and parameters of the biogas purification process from acid components can be used to calculate the carbon dioxide recovery process and to obtain biomethane – natural gas analogue. *Bibl. 17, Fig. 9, Tab. 4.*

Ключові слова: biomass, biogas, biomethane, CO₂, H₂S, technology of biogas, absorption, desorption, energy consumption.

References

1. Tylim A. A Different Way to Look at Waste: Creating a Source for Renewable Products. – Access mode. – <http://www.renewableenergyworld.com>, April 13, 2016
2. Biomassa kak istochnik jenerгии, Ed. S.Soufera, O.Zaborski, Moscow : Mir, 1985, 368 p. (Rus.)
3. Pjatinichko A.I., Bannov V.E. Utilizacija biogaza zakrytyh poligonov TBO, *Jekologija pljus*, 2009, (4), pp. 12–14. (Rus.)
4. Ukraina vozobnovila import gaza iz Vengrii, Korrespondent.biz, 5 ijunja 2015 g. – Access mode. – <http://korrespondent.net/business/economics/3523674-ukraynavozobnovyla-ympport-haza-yz-venhryy> (Rus.)
5. Fredric Bauer, Christian Hulteborg, Tobias Persson, Daniel Tamm. Biogas upgrading : Review of commercial technologies / SGC Rapport 2013:270
6. Mattias Svensson. Biomethane standards. Gas quality standardization of biomethane, going from national to international level, Brussels, 11 March 2014.
7. – Access mode. – http://www.valorgas.soton.ac.uk/Pub_docs/Delhi_Aug_2013/Biogas%20Vehicle%203/biogas%20upgrading8-13.pdf
8. Kalashnikov O.V., Budnjak S.V., Ivanov Yu.V. [Engineering Calculating Models of Technologies of Oil and Gas Field Processes. 5. Program System GasCondOil, *Jekotehnologii i resursosberezhenie [Ecotechnologies and Resource Saving]*, 1996, (2), pp. 50–51. (Rus.)
9. Kalashnikov O.V., Ivanov Ju.V., Budnjak S.V. [Adequacy Issues of Thermophysic Base of Program System HYSYS, PRO-2 and GasCondOil. 1. Hydrocarbon Mixtures], *Jekotehnologii i resursosberezhenie [Ecotechnologies and Resource Saving]*, 1999, (6), pp.13–18.(Rus.)
10. Kalashnikov O.V., Ivanov Yu.V., Budnjak S.V. [Adequacy Issues of Thermophysic Base of Program System HYSYS, PRO-2 and GasCondOil. 2. Hydrocarbon Mixtures, Water, Metanol and Glikol], *Jekotehnologii i resursosberezhenie [Ecotechnologies and Resource Saving]*, 2000, (1), pp. 31–35. (Rus.)
11. Kalashnikov O.V. Ivanov Yu.V., Onopa L.R. [Adequacy Issues of Thermophysic Base of Program System HYSYS, PRO-2 and GasCondOil. 5. The Problems of Thermodynamics Models of Gas-Liquid Muxtures Choice], *Jekotehnologii i resursosberezhenie [Ecotechnologies and Resource Saving]*, 2006, (2), pp. 10–13. (Rus.)
12. – Access mode. – <http://dpva.info/guide/guidephysics/solvability/solvabilityofsomegases/>
13. Lavrenchenko G.K., Kopytin A.V. Pjatinichko A.I., Ivanov Yu.V. Optimizacija sostava absorbenta «aminy – voda» uzla izvlechenija SO₂ iz dymovyh gazov, *Tehnicheskie gazy*, 2011, (1), pp. 16–25. (Rus.)
14. Pjatinichko A.I., Ivanov Ju.V., Zhuk G.V., Onopa L.R. Sravnitel'nyj analiz jeffektivnosti sposobov izvlechenija dioksida ugleroda iz tehnologicheskikh gazov, *Tehnicheskie gazy*, 2014, (4), pp. 58–66. (Rus.)
15. P'jatinychko O.I., Zhuk G.V., Ivanov Yu.V. Dosvid utylizacii zvalyshhnogo gazu v energetychnyh ustanovkah v Ukrai'ni, Kiev : Agrar Media Group, 2015, 126 p. (Ukr.)
16. Pjatinichko A.I., Ivanov Yu.V., Zhuk G.V., Onopa L.R. Optimizacija parametrov ustanovki absorbcii /desorbicii dlja proizvodstva biometana iz biogaza, *Tehnicheskie gazy*, 2015, (2), pp. 58–63. (Rus.)
17. Pjatinichko A.I., Ivanov Yu.V., Zhuk G.V., Onopa L.R. Optimizacija parametrov tehnologicheskoy shemy aminovoj ochistki biogaza ot SO₂ i H₂S, *Jenergotehnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2015, (1), pp.121–129. (Rus.)