

- Ukrainy : Zvit pro naukovo-doslidnu robotu [Determination of limits, conditions and modes of use of wind and solar power stations as part of the integrated power system of Ukraine : Report on research work]. DR № 0113U004085. Kiev : Instytut zahalnoi enerhetyky NAN Ukrainy [Institute of General Energy of the National Academy of Sciences of Ukraine], 2015. pp. 26–30. (Ukr.)
3. Kulyk, M.M., Dryomin, I.V. Universal'na model' reguljuvannja chastoty i potuzhnosti v ob'jednanyh energosystemah [General-purpose model of frequency and capacity regulation in united power systems]. *Problemy Zahal'noi Enerhetyky [The Problems of General Energy]*. 2013. No. 4. pp. 5–15. (Ukr.)
 4. Kulyk, M.M., Dryomin, I.V. Uzagal'нена matematiczna model' ta charakterystyky adaptyvnyh system avtomatichnogo reguljuvannja chastoty i potuzhnosti [Generalized mathematical model and features of adaptive automatic frequency and power control systems]. *Problemy Zahal'noi Enerhetyky [The Problems of General Energy]*. 2015. No. 4. pp. 14–23. (Ukr.) — <https://doi.org/10.15407/pge2015.04.014>.
 5. Kulyk, M.M., Dryomin, I.V., Zgurovets O.V. Doslidzhennja rezhymiv roboty ob'jednanyh energo-system z potuzhnymy vitrovymy elektro- stancijamy ta akumuljatornymy batarejamy [Investigation of the operating modes of integrated power systems with powerful wind power plants and accumulator batteries]. *Problemy Zahal'noi Enerhetyky [The Problems of General Energy]*. 2018. No. 2. pp. 15–20. (Ukr.). — <https://doi.org/10.15407/pge2018.02.015>
 6. Batareya Tesla stabilizirovala energoset' Avstralii, kogda otkazala ugol'naya TES [Tesla battery stabilized the power grid of Australia when the coal power plant failed]. — [https:// elektrovesti.net/58153_batareya-tesla-stabilizirovala-energосet-avstralii-kogda-otkazala-ugol'naya-tes](https://elektrovesti.net/58153_batareya-tesla-stabilizirovala-energосet-avstralii-kogda-otkazala-ugol'naya-tes)

Received October 1, 2018

УДК 628.49

**Іванов Ю.В., П'ятничко О.І., канд. техн. наук,
Жук Г.В., докт. техн. наук, Онопа Л.Р.,
Крушневич С.П., канд. техн. наук,
Вербовський О.В., канд. техн. наук**

Інститут газу НАН України, Київ

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: ivjuv2102@ukr.net

Моделювання процесів вилучення CO₂ та H₂S з біогазу з використанням амінової та водної абсорбції

Проведено дослідження технологічних схем виробництва біометану з біогазу з використанням найбільш розповсюджених амінових та водних абсорбційних процесів вилучення діоксиду вуглецю та сірководню з біогазу. З використанням програмного моделювання для амінового процесу запропоновано ефективний абсорбент МДЕА_{мод} — водний розчин метилдіетаноламіну та моноетаноламіну. Даний абсорбент може бути ефективно застосований для різного складу біогазу та для діапазону тиску від атмосферного до 0,28 МПа. При цьому теплове навантаження ребойлера десорбера менше у 1,5–4 рази у порівнянні з використанням розчинів моноетаноламіну. Порівняння енергетичних витрат на виробництво біометану з використанням амінової та водної технологій показує, що з урахуванням більшого виходу біометану в аміновому процесі на 8–15 %, ніж при водній абсорбції (втрати CH₄ за рахунок розчинення у H₂O), та використання цієї різниці для нагрівання ребойлера амінового десорбера ці витрати співмірні. При потребі виробництва діоксиду вуглецю як товарного продукту аміновий процес має перевагу, тому що отриманий в цьому процесі CO₂ має концентрацію до 98 % проти 80 % при застосуванні водної абсорбції. Отримані результати моделювання амінового та водного процесів вилучення CO₂ та H₂S можуть бути використані в технологіях очищення біогазу та виробництва біометану — аналога природного газу, а також діоксиду вуглецю як товарного продукту. *Бібл. 24, рис.6, табл. 4.*

Ключові слова: природний газ, біогаз, біометан, діоксид вуглецю, сірководень, абсорбція, десорбція, ребойлер, енерговитрати.

Вимоги до якості біогазу для заміщення природного газу та його використання

Ринок біогазу на сьогодні найбільш розвинутий в Європі, що пояснюється тим, що саме розвинені країни ЄС першими впровадили програми переходу до альтернативних джерел енергії та планомірно підтримували ініціативи, спрямовані на впровадження нових технологій. У даний час європейський ринок біогазових установок (БГУ) оцінюється у 2 млрд дол. та, за прогнозами, має зрости до 25 млрд дол. до 2020 р. [1].

Перше місце в Європі з виробництва біогазу (БГ) займає Німеччина, що має більше половини всіх установок. При цьому тільки 7 % виробленого цими підприємствами біогазу надходить у газопроводи, решта використовується для потреб виробника. У перспективі до 20 % природного газу, що використовується в країні, може бути замінено біогазом [1].

Україна має достатньо високий потенціал біомаси для біопалив, зокрема потенціал виробництва біогазу різного походження, що, за оцінками [2], може складати 30–40 млрд м³. Цей потенційний обсяг біогазового ринку в Україні може бути освоєний протягом 10–15 років (до 2030 р.).

За даними [3], станом на кінець 2016 р. в Україні встановлено 21 МВт біогазових установок, на початок 2018 р. – майже 40 МВт таких потужностей, з яких близько 15 МВт – це БГУ, які працюють на полігонах твердих побутових відходів, 25 МВт – це потужності, що виробляють біогаз з відходів сільського господарства.

Необхідною передумовою реалізації цих проектів на першому етапі є запровадження економічно обґрунтованого зеленого тарифу для електроенергії з біогазу. Аналогічно з виробництвом електроенергії доцільно заохочувати впровадження у виробництво біометану (БМ) для прямого заміщення природного газу (ПГ), використання його як моторного палива та тепла.

Основними компонентами біогазу різного походження є метан та діоксид вуглецю (вміст останнього у біогазі може досягати 50 %). Наявність у складі біогазу CO₂ зменшує його теплоту згоряння та нормальну швидкість поширення полум'я у порівнянні з природним газом. У зв'язку з цим безпосереднє використання БГ замість природного у теплових та силових установках вимагає додаткових витрат на доопрацювання паливного обладнання, а також створення систем регулювання складу газоповітряних сумішей.

З техніко-економічних позицій очевидна доцільність організації переробки біогазу в збагачену метанову фракцію з вилученням діоксиду вуглецю, який може бути також товарним продуктом, що використовується для виробництва добрив, у харчовій промисловості як консервант, при зварюванні як захисне середовище, як холодоагент та робоче тіло в теплоенергетичних установках та ін.

Вміст сірководню у БГ може досягати 3 % (об.). Сірководень спільно з водяними парами та особливо у комбінації з вуглекислим газом здійснює суттєвий корозійний вплив на металеві поверхні газопроводів та газообладнання, причому швидкість корозії може досягати 0,5–1 мм/рік. Технічними умовами на вуглеводневу сировину для нафтохімічного виробництва вміст сірчистих сполук, у тому числі сірководню, суворо обмежується, вони допустимі у межах 0,002–0,005 % (мас.).

При спалюванні БГ сірководень переходить в оксиди сірки. Вони, взаємодіючи з водяною парою, утворюють сірчану та сірчисту кислоти, які також є корозійно активними. Крім того, H₂S, SO₂ та SO₃ належать до високотоксичних газів – мають другий клас небезпеки.

В Україні основні характеристики біогазу визначаються за ДСТУ 7721:2015. Цей ДСТУ поширюється на газ, який виробляють БГУ з біомаси сільськогосподарських та переробних підприємств, сміттєпереробних господарств, комунальних та міських очисних споруд. Стандарт встановлює вимоги до фізико-хімічних показників якості біогазу, який отримують під час анаеробного метанового зброджування з біомаси, та визначає методи їх контролювання на державних та комунальних господарських об'єктах та присадибних господарствах. Вимоги до якості такого БГ залежать від технології його подальшого використання у котлах, когенераційних установках, газових плитах для побутових цілей.

Більшість існуючих стандартів на біометан, розроблених в європейських країнах, регулюють його властивості при подачі в мережі ПГ. Стандарт на БМ при його використанні як моторного палива застосовується тільки у Швеції (SS 155438:1999). Вимоги до якості БМ варіюються у широких межах для різних країн [4]. Наприклад, у Голландії та Франції концентрація CH₄ в біометані може опускатися до 85 та 86 % відповідно, у Швеції вміст CH₄ в БМ має перевищувати 97 %. Кількість діоксиду вуглецю та сірководню в біометані, згідно європейських стандартів, знаходиться у межах 2,5–6 % (об.) CO₂ та 5–10 мг/м³ H₂S.

Магістральні та розподільні мережі в Україні призначені для транспортування тільки ПГ, яким є «природний газ, нафтовий (попутний) газ, газ (метан) вугільних родовищ та газ сланцевих товщ — корисна копалина, що є сумішшю вуглеводнів та неуглеводневих компонентів, що перебуває в газоподібному стані за стандартних умов (тиск — 760 мм рт. ст., температура — 20 °С) і є товарною продукцією» [5]. Залежно від того, де буде використовуватися газ, до його якості пред'являються вимоги відповідно до ТУ У 320.00158764.007-95 [6].

Якість газу в газорозподільних мережах має відповідати вимогам Кодексу газотранспортної системи [7]: «Виробники біогазу або інших видів газу з альтернативних джерел мають право на отримання доступу до газотранспортних і газорозподільних систем, газосховищ, установки LNG та на приєднання до газотранспортних та газорозподільних систем за умови дотримання технічних норм та стандартів безпеки відповідно до законодавства та за умови, що біогаз або інші види газу з альтернативних джерел за своїми фізико-технічними характеристиками відповідають стандартам на природний газ».

Так, калорійність ПГ чинним Кодексом встановлює, що теплота згоряння (нижча) має бути не менше 32,66 МДж/м³ (7800 ккал/м³), концентрація метану не менше 90 % (об.). Вміст діоксиду вуглецю та сірководню (у тому числі інших сірчаных сполук) у природному газі має бути не більше 2 % (об.) та 0,02 г/м³ відповідно. Очевидно, що біометан, отриманий з біогазу, має відповідати цим нормам.

Аналіз ефективності абсорбційних способів вилучення CO₂ та H₂S з біогазу

Для вилучення CO₂ з різних технологічних газів, у тому числі з БГ, найчастіше використовують абсорбційні процеси [8–10]. Найбільш розповсюдженими в країнах ЄС технологіями переробки біогазу до біометану є амінова абсорбція та технологія водяного скрубера [11].

При наявності джерела достатньої кількості води застосування процесу водної абсорбції очищення БГ може бути ефективним. Водне очищення газу від діоксиду вуглецю під тиском дуже ефективно при високому вмісті CO₂ у газі. Цей спосіб відрізняється простотою та дає можливість багаторазово використовувати оборотну воду. Однак одночасно з розчиненням діоксиду вуглецю у воді розчинюється і метан, що призводить до його втрат у процесі десорбції.

Для амінового процесу вилучення діоксиду вуглецю та сірководню з біогазу, в тому числі зі звалищного біогазу полігонів твердих побутових відходів, експлуатаційні витрати складаються значною мірою (до 80 %) з кількості циркулюючого абсорбенту та з енергетичних витрат на його регенерацію.

У роботах [12–15] показано, що амінову очистку БГ доцільно проводити із застосуванням водної суміші метилдіетаноламіну (МДЕА) та моноетаноламіну (МЕА), що знижує витрати тепла на регенерацію насиченого сорбенту та зменшує теплове навантаження дефлегматора у 1,5–3 рази у порівнянні з використанням традиційних розчинів моноетаноламіну, а також зменшує на 25 % теплове навантаження теплообмінника — охолоджувача регенованого абсорбента. Для такого технологічного процесу визначені оптимальні параметри абсорбції-десорбції [16–18]: температура регенованого абсорбенту на вході в абсорбер складає 45 °С, тиск в абсорбері — 0,26–0,28 МПа, в десорбері — 0,16–0,18 МПа.

Розрахунки питомих енергетичних витрат на виробництво БМ як моторного палива та подання його на АГНКС із застосуванням амінової та водної технологій очистки БГ від CO₂ та H₂S наведено у роботі [19]. Порівняння показало, що аміновий процес має на 20–30 % енергетичні витрати більше, ніж при водній абсорбції, і це при тому, що при розрахунках в аміновій схемі був використаний абсорбент незмінного складу. Очевидно, що ця різниця буде збільшуватися при використанні регенованого сорбенту. Однак амінова абсорбція дає вихід біометану в середньому на 15 % більше, ніж водна. Використання цієї різниці БМ у значній мірі компенсує витрати на регенерацію насиченого абсорбенту.

Наведені вище результати моделювання амінового процесу очищення біогазу до біометану були отримані для підвищеного тиску абсорбції, незмінного («чистого», нерегенованого) складу амінового абсорбенту та, як правило, для конкретного складу біогазу. Тому актуальним є проведення аналогічних досліджень для широкого діапазону концентрацій CO₂ в біогазі, використання регенованого складу сорбенту, низького тиску абсорбції біогазу, що дасть змогу мінімізувати енергетичні витрати компресора біогазу.

Моделювання абсорбційних процесів вилучення CO₂ з біогазу

Далі представлені результати моделювання амінових та водних абсорбційних процесів ви-

лущення CO_2 та H_2S з біогазу. Розрахунки проводили для питомої витрати біогазу $1,0 \text{ м}^3/\text{год}$ та максимального теплового навантаження ребойлера десорбера $1,5 \text{ кВт}$.

Амінова абсорбція

На рис.1 наведена принципова технологічна схема очищення біогазу водними розчинами амінів, отримання біометану та газоподібного діоксиду вуглецю. Моделювання процесів відбувалося з використанням ПС HYSYS (Aspen HYSYS release 3.2).

Біогаз (потік 1) при $P_{\text{абс}} = 0,12\text{--}0,28 \text{ МПа}$ та $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ поступає в абсорбер А-1. Абсорбер зрошується водним розчином хемосорбента при $t_{\text{абс}} = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ (потік 9). У колоні-абсорбері концентрація діоксиду вуглецю у біогазі знижується приблизно до 2 % (об.). Очищений біогаз (потік 2) спрямовується споживачеві. Насичений розчин хемосорбента (потік 3) поступає у рекуперативний теплообмінник ТО-1, в якому нагрівається до температури $90\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$ гарячим зворотним потоком 7 регенованого розчину сорбенту, що виходить з десорбера Д-1. Нагрітий насичений розчин сорбенту (потік 4) поступає у верхню частину десорбера Д-1, де здійснюється відпарювання поглиненого діоксиду вуглецю до необхідної концентрації. Процес регенерації здійснюється при температурі кипіння хемосорбента $100\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$. Парогазова суміш, яка виходить з верхньої частини десорбера, охолоджується в конденсаторі до $25\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$, при цьому водяна пара конденсується та поступає у десорбер як зрошування (флегма) у верхню його частину, а газ виходить з конденсатора (потік 5) та містить в основному діоксид вуглецю (близько 98 % (об.)). Регенеро-

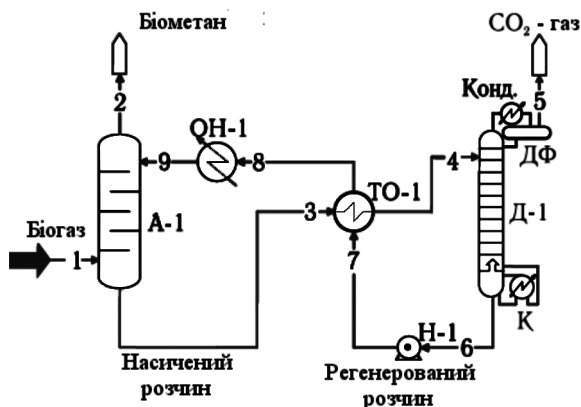


Рис.1. Принципова технологічна схема амінового очищення біогазу: А-1 — абсорбер; Д-1 — десорбер; ДФ — дефлегматор; К — кип'ятильник; ТО-1 — рекуперативний теплообмінник; ОН-1 — теплообмінник (охолоджувач); Н-1 — насос.

ваний розчин хемосорбента (потік 6) насосом Н-1 подається у рекуперативний теплообмінник ТО-1 (потік 7), потім в охолоджувач ОН-1 (потік 8), після охолоджувача ОН-1 поступає (потік 9) у верхню частину абсорбера А-1.

Визначення мінімального тиску в абсорбері та десорбері

Для визначення мінімального тиску в десорбері були використані характеристики експериментальної установки з виробництва біометану з біогазу [20].

На рис.2 наведено залежність теплового навантаження ребойлера десорбера та температури регенованого абсорбенту на виході з десорбера від тиску в десорбері для біогазу з вмістом CH_4 та CO_2 відповідно 63 та 34 % (об.) та витрати БГ — $20 \text{ нм}^3/\text{год}$. Склад абсорбенту, % (мас.): МДЕА — 40; МЕА — 10; H_2O — 50. Витрата абсорбенту — $170 \text{ кг}/\text{год}$. Вміст CO_2 в отриманому біометані $\leq 2 \%$.

При вилученні діоксиду вуглецю з біогазу та отриманні біометану з вмістом $\text{CH}_4 \geq 90 \%$ тиск у десорбері може бути мінімальним та складати приблизно $0,11 \text{ МПа}$, при цьому температура регенованого абсорбенту на виході з десорбера становить близько $103 \text{ }^\circ\text{C}$.

Теплове навантаження ребойлера десорбера при $P = 0,11 \text{ МПа}$ майже на $1 \text{ кВт}/\text{год}$ вище у порівнянні з навантаженням при оптимальному тиску $0,16 \text{ МПа}$. Якщо тиск в абсорбері прийняти $0,12 \text{ МПа}$, то робота при стисненні БГ буде зменшена приблизно на $0,8 \text{ кВт}/\text{год}$ у порівнянні з визначеним оптимальним тиском в абсорбері $0,26 \text{ МПа}$, що в значній мірі компенсує збільшені витрати на регенерацію.

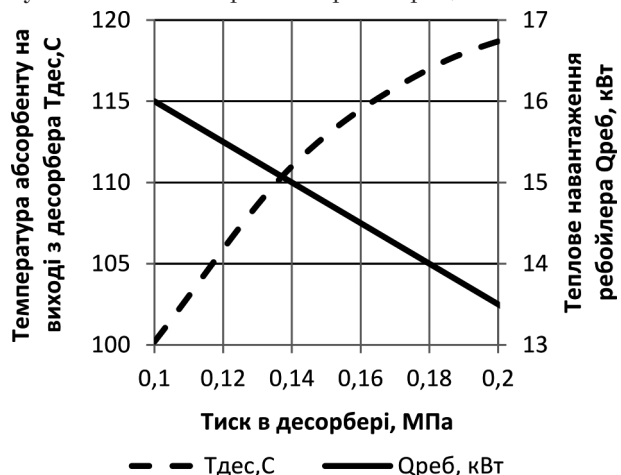


Рис.2. Залежність теплового навантаження ребойлера десорбера та температури регенованого абсорбенту на виході з десорбера від тиску в десорбері.

Таблиця 1. Показники процесу вилучення кислих компонентів з біогазу аміновими абсорбентами

Показники процесу абсорбції-десорбції	Міра вилучення CO ₂		
	0,6	0,65	0,7
Витрата абсорбенту, кг/год	16,5/22,5	15,3/21,0	14,4/19,8
Вміст у біометані*:			
CH ₄ , % (об.)	89/90	89/90	90/90
CO ₂ , % (об.)	2,0/2,0	2,0/1,4	2,0/1,0
H ₂ S, мг/нм ³	10,0/132	9,6/142	13,5/130
Температура насиченого абсорбенту на вході у десорбер, °С	88/90	88/90	89/90
Температура регенованого абсорбенту на виході з десорбера, °С	100/100	101/101	102/101
Теплове навантаження ребойлера десорбера, кВт	0,73/1,78	0,76/2,45	0,83/3,5
Ступінь карбонізації абсорбенту, моль CO ₂ /моль абсорбента:			
насиченого	0,532/0,526	0,431/0,517	0,423/0,510
регенованого	0,174/0,210	0,151/0,181	0,127/0,151

Примітка. У числівнику – абсорбент МДЕА_{мод}, у знаменнику – MEA_{20%}. Розрахунки абсорбції зроблені при реальному (забрудненому) складі абсорбенту та вмісті в біометані CO₂ до 2 % (об.). * Концентрація компонентів у біометані наведена без урахування осушки до необхідної точки роси.

Застосування амінових абсорбентів різного складу

У табл.1 наведені показники процесу вилучення CO₂ та H₂S аміновими абсорбентами з біогазу такого складу, % (об.): CH₄ – 50; CO₂ – 47; H₂S – 1; N₂ – 1; H₂O – 1. Склад МДЕА_{мод} – 40 % МДЕА + 10 % MEA + 50 % H₂O. Склад MEA_{20%} – 20 % MEA + 80 % H₂O. Витрата біогазу G = 1,0 нм³/год, температура та тиск абсорбента на вході в абсорбер t_{абс} = 40 °С та P_{абс} = 0,12 МПа, тиск у десорбері P_{дес} = 0,11 МПа. Концентрація CO₂ в біометані ≤ 2 % (об.). Міра вилучення CO₂ – це частка вилученого CO₂ від кількості CO₂ у насиченому розчині абсорбенту, що надходить у десорбер.

На рис.3 показана залежність теплового навантаження ребойлера десорбера від міри вилучення CO₂ з біогазу.

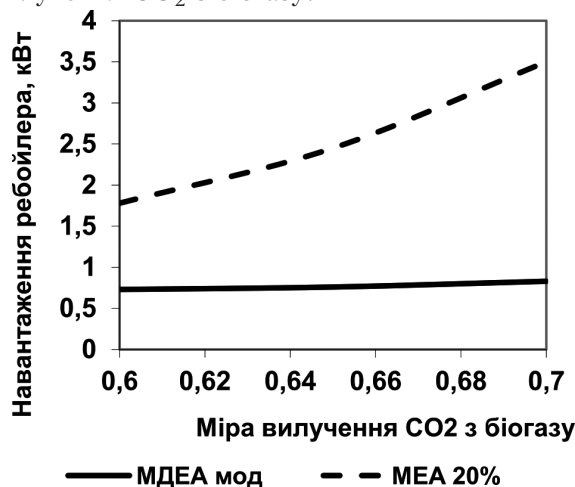


Рис.3. Залежність теплового навантаження ребойлера десорбера від міри вилучення CO₂ з біогазу.

При використанні абсорбента МДЕА_{мод} навантаження ребойлера десорбера практично не залежить від міри вилучення CO₂. Продуктивність по біогазу можна збільшити до 2 нм³/год, при цьому теплове навантаження ребойлера близьке до встановленого – 1,5 кВт. Максимальна концентрація H₂S у біометані становить 13,5 мг/м³, що нижче гранично допустимої концентрації 20 мг/м³.

Для абсорбента MEA_{20%} при збільшенні міри вилучення CO₂ від 0,6 до 0,7 навантаження зростає у 2 рази, що перевищує встановлений максимум 1,5 кВт при всіх ступенях вилучення CO₂. Продуктивність по біогазу необхідно зменшити у 2 рази – до 0,5 м³/год. При наявності в біогазі H₂S вміст його в отриманому біометані становить 130–142 мг/нм³, що у 7 разів перевищує максимально допустиму норму 20 мг/нм³.

Слід також зазначити нижчу міру карбонізації абсорбенту МДЕА_{мод} у порівнянні з MEA_{20%}, що означає більш низьку корозійну активність абсорбенту МДЕА_{мод}.

Вилучення CO₂ з біогазу різного складу

У табл.2 наведені показники процесу абсорбції-десорбції CO₂ з біогазу різного складу з вмістом CH₄ від 40 до 60 % (об.) та з вмістом CO₂ від 57 до 37 % (об.) відповідно. Витрата біогазу – 1,0 нм³/год. Температура та тиск в абсорбері t_{абс} = 40 °С та P_{абс} = 0,12 МПа, тиск у десорбері P_{дес} = 0,11 МПа. Витрати абсорбенту склали 20–22 кг/год, тобто практично були однаковими для трьох складів біогазу.

Склад I, % (об.): CH₄ – 40; CO₂ – 57; N₂ – 1; H₂O – 2. Склад II, % (об.): CH₄ – 50; CO₂ – 47; N₂ – 1; H₂O – 2. Склад III, % (об.): CH₄ – 60; CO₂ – 37; N₂ – 1; H₂O – 2.

Таблиця 2. Показники процесу вилучення CO₂ з біогазу різного складу абсорбентом МДЕА_{мод}

Показники процесу абсорбції-десорбції	I	II	III
Витрата абсорбенту, кг/год	22	20	20
Міра вилучення CH ₄ з біогазу, % (об.)	100	100	100
Вміст у біометані*, % (об.):			
CH ₄	88,0	90,0	90,5
CO ₂	2,0	1,0	0,7
Температура насиченого абсорбенту на вході в десорбер, °С	89	90	90
Температура регенованого абсорбенту на виході з десорбера, °С	100	102	103
Теплове навантаження ребойлера десорбера, кВт	1,0	1,06	1,35

Примітка. Розрахунки абсорбції зроблені при реальному (забрудненому) складі абсорбенту МДЕА_{мод}. * Концентрація компонента у біометані наведена без урахування осушки до необхідної точки роси.

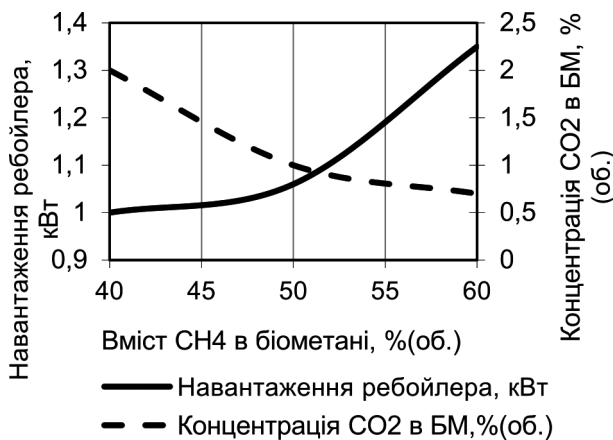


Рис. 4. Залежність теплового навантаження ребойлера десорбера та вмісту CO₂ у біометані при його вилученні з біогазу

За даними табл. 2 на рис. 4 наведені графіки залежності теплових навантажень ребойлера десорбера та вмісту CO₂ в отриманому біометані з біогазу різного складу.

Вилучення CO₂ з біогазу різного складу при постійній витраті та складу абсорбенту при збільшенні концентрації CH₄ у біогазі від 40 до 60 % та зменшенні вмісту CO₂ у БГ з 57 до 37 % призводить до зниження концентрації CO₂ в біометані з 2 до 0,7 %. При цьому максимальне теплове навантаження ребойлера десорбера становить 1,35 кВт, що не перевищує допустиме навантаження 1,5 кВт.

Вилучення CO₂ з біогазу при підвищеному тиску в абсорбері

У табл. 3 наведені показники амінового процесу вилучення CO₂ з біогазу абсорбентом МДЕА_{мод} при зміні тиску в абсорбері P_{абс} від 0,12 до 0,16 МПа.

Склад біогазу, % (об.): CH₄ – 50; CO₂ – 47; N₂ – 1; H₂O – 2. Витрата біогазу – 1,0 нм³/год. Температура та тиск в абсорбері t_{абс} = 40 °С та P_{абс} = 0,12–0,16 МПа, тиск у десорбері P_{дес} = 0,11 МПа.

Ефективність процесу абсорбції підвищується зі збільшенням тиску в абсорбері від 0,12 до 0,16 МПа, про що свідчить збільшення концентрації CH₄ в біометані від 90 до 92,4 % та, як наслідок, збільшення калорійності біометану від 7767 до 7974 ккал/м³.

Витрата абсорбенту зменшується з 20 до 15,5 кг/год, що призводить до зниження теплового навантаження ребойлера десорбера з 1,05 до 0,69 кВт. Разом з тим, підвищення тиску в абсорбері вимагає додаткової потужності компресора.

При використанні амінового процесу очищення біогазу від CO₂ абсорбент МДЕА_{мод} є більш ефективним у порівнянні з абсорбентом MEA_{20%} при підвищеному тиску процесу абсорбції-десорбції та практично при атмосферному тиску, тому що за інших рівних умов дає можливість підвищити продуктивність по біогазу в 2,5–4 рази (див. табл. 1), при цьому теплове навантаження ребойлера не перевищує максимально допустиме значення 1,5 кВт. Сірководень в біогазі також більш ефективно поглинається абсорбентом МДЕА_{мод}. Максимальна концентрація H₂S в біометані становить 135 мг/м³ при гранично допустимій концентрації 20 мг/м³. Ступінь карбонізації абсорбенту МДЕА_{мод} менше у порівнянні з абсорбентом MEA_{20%}, тому корозійна активність абсорбенту МДЕА_{мод} нижче.

При очищенні від CO₂ біогазу з вмістом метану 40–60 % із застосуванням абсорбенту з постійними витратами та складом концентрація CO₂ в біометані знижується з 2 до 0,7 %, а теплове навантаження ребойлера десорбера не перевищує встановлене 1,5 кВт.

Збільшення тиску в абсорбері підвищує ефективність процесу абсорбції, збільшує калорійність біометану на 2,7 %, зменшує на 20 % витрати абсорбенту, що призводить до зниження теплового навантаження ребойлера десорбера на 30 %. Однак, підвищений тиск в абсорбері збільшує капітальні витрати технологічної схеми, тому що вимагає установки більш потужного компресора.

Таблиця 3. Показники амінового процесу вилучення CO₂ з біогазу при тиску в абсорбері P_{абс} = 0,12–0,16 МПа

Показники процесу абсорбції-десорбції	0,12 МПа	0,14 МПа	0,16 МПа
Вихід біометану, нм ³ /год	0,555	0,546	0,541
Витрата абсорбенту, кг/год	20,7	17,5	15,5
Вміст у біометані*, % (об.):			
CH ₄	90,0	91,6	92,4
CO ₂	1,1	0,44	0,42
Калорійність біометану, ккал/м ³	7767	7905	7974
Теплове навантаження ребойлера десорбера, кВт	1,05	0,75	0,69
Потужність компресора подачі біогазу в абсорбер, кВт	0,0018	0,0085	0,0144

Примітка. Розрахунки абсорбції зроблені при реальному (забрудненому) складі абсорбенту МДЕА_{мод}. * Концентрація компонента у біометані наведена без урахування осушки до необхідної точки роси.

Водна абсорбція

При моделюванні процесу водної абсорбції CO₂ та H₂S з біогазу була використана програмна система ГазКондНафта [21–24].

Технологічна схема процесу водної абсорбції CO₂ з біогазу представлена на рис.5.

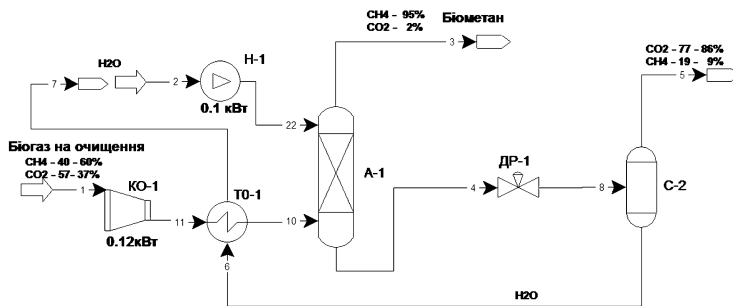
Склад біогазу, % (об.): CH₄ – 40–60; CO₂ – 37–57; H₂S – 1; N₂ – 1; H₂O – 1.

Біогаз (потік 1) у кількості 1,0 нм³/год при t = 30 °С стискується в компресорі КО-1 до 1,0 МПа, охолоджується у рекуперативному теплообміннику ТО-1 водним потоком 6 та поступає в абсорбер А-1. Абсорбер зрошується

водним потоком 22 при t = 25 °С. У колонії-абсорбері концентрація діоксиду вуглецю у біогазі знижується до близько 2 % (об.). Очищений біогаз – біометан (потік 3) – поступає у блок осушки (на схемі не показано), де з нього видаляється залишкова вода. Насичений CO₂ водний розчин (потік 4) дроселюється у ДР-1 до тиску 0,11–0,12 МПа, далі поступає в сепаратор С-2, де з нього виділяються газова фаза (потік 5) та вода (потік 6), яка спочатку проходить через рекуперативний теплообмінник ТО-1, а потім насосом Н-1 потік 7/2 стискується до 1,0 МПа та подається (потік 22) у верхню частину абсорбера А-1.

Розрахунки проводилися для двох варіантів: А – контроль концентрації CO₂ у біометані 2,0 % (об.); Б – контроль концентрації H₂S у біометані 20 мг/нм³.

Основні результати моделювання водного абсорбційного процесу вилучення кислих компонентів з біогазу та отримання біометану наведені у табл.4. Витрата біогазу G = 1,0 нм³/год. Температура та тиск абсорбенту на вході в абсорбер t_{абс} = 30 °С, P_{абс} = 1,0 МПа, тиск у десорбері P_{дес} = 0,12 МПа. Концентрації CO₂ в отриманому біометані з біогазу різного складу різні. Склад І*, % (об.): CH₄ – 40; CO₂ – 57; N₂ – 1; H₂S – 1; H₂O – 1. Склад ІІ*, % (об.): CH₄ – 50; CO₂ – 47; N₂ – 1; H₂S – 1; H₂O – 1. Склад ІІІ*, % (об.): CH₄ – 60; CO₂ – 37; N₂ – 1; H₂S – 1; H₂O – 1. Абсорбент – 100 % H₂O.

Рис.5. Технологічна схема процесу водної абсорбції CO₂ з біогазу**Таблиця 4. Показники процесу вилучення CO₂ з біогазу різного складу з використанням процесу водної абсорбції**

Показники процесу абсорбції-десорбції	І*	ІІ*	ІІІ*
Витрата абсорбенту, кг/год	184/186	194/205	192/220
Ступінь вилучення CH ₄ з біогазу, % (об.):	91,3/91,3	91,8/91,2	92,5/91,2
Концентрація у біометані:			
CO ₂ , % (об.)	2,0/2,0	2,0/1,6	2,0/1,1
H ₂ S, мг/нм ³	22/20	27/20	37/20
Потужність компресора біогазу, кВт	0,12	0,12	0,12
Потужність водяного насоса, кВт	0,07	0,08	0,09

Примітка. У числівнику – варіант А, у знаменнику – варіант Б.

Для варіанта А при контролі концентрації CO_2 у БМ — 2,0 %, при збільшенні концентрації CH_4 у БГ від 40 до 60 % спостерігається зростання вмісту H_2S у БМ від практично допустимого 22 $\text{мг}/\text{нм}^3$, до перевищення його майже у 2 рази — до 37 $\text{мг}/\text{нм}^3$.

Для варіанта Б при контролі концентрації H_2S у БМ — 20 $\text{мг}/\text{нм}^3$, при збільшенні концентрації CH_4 у БГ від 40 до 60 % вміст CO_2 у БМ зменшується від 2 до 1 %, тобто не перевищує задану граничну концентрацію 2 %. Міра вилучення CH_4 з біогазу складає 91,3–92,5 %, тобто середня втрата CH_4 у біометані близько 8 %.

Стенд для дослідження сорбційних процесів

Для обґрунтованого практичного використання результатів моделювання процесів вилучення CO_2 з біогазу створена дослідна установка, принципова схема якої наведена на рис.6. Результати фізичних досліджень на ній будуть порівняні з результатами аналітичного моделювання процесів сорбції-десорбції при рівних умовах.

На першому етапі досліджується поглинальна спроможність сорбенту у статичному стані (без проходження газу). Спочатку камера заповнюється сорбентом, що досліджується, після чого закривається та герметизується. Потім виконується продувка камери метаном під незначним надлишковим тиском для витіснення повітря. Далі вихід газу з камери перекривається, дослідна камера по чергово заповнюється метаном та вуглекислотою невеликими порціями до потрібного тиску, після чого вхід у камеру 12 також перекривається та відбираються проби з верхньої 10-ї та нижньої 9-ї частини дослідної камери. Після цього проводять відбір проб газу через певні проміжки часу. За допомогою хроматографічного аналізу визначається зміна співвідношення концентрацій метану та вуглекислоти з часом.

Другим етапом досліджень є вивчення поглинальної спроможності сорбенту під час безперервного продування дослідної камери сумішшю метану та вуглекислоти. Для цього у схему додаються вимірювачі витрати метану 18 та вуглекислоти 19, які дають можливість контролювати правильний баланс газів, що змішуються. Періодично відбираються проби з нижньої та верхньої частини камери, за допомогою хроматографічного аналізу визначаються зміни концентрацій метану та вуглекислоти на вході та виході дослідної камери з часом. Таким чином досліджуються різні види сорбентів.

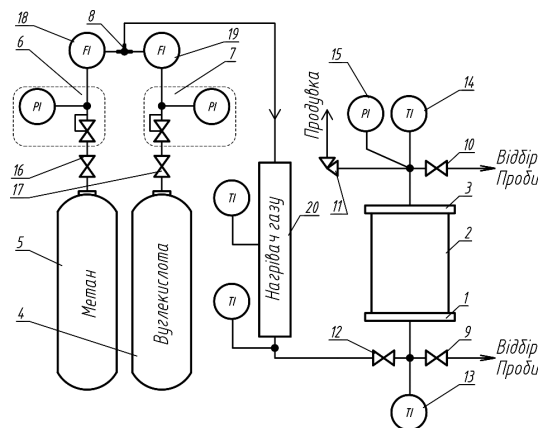


Рис.6. Схема дослідної установки: 1, 3 — фланці; 2 — дослідна камера; 4 — балон з CO_2 ; 5 — балон з CH_4 ; 6, 7 — редукційні пристрої; 8 — пристрій для змішування газів; 9, 10, 12, 16, 17 — крани; 11 — аварійний клапан; 13, 14 — температурні датчики; 15 — манометр; 18, 19 — вимірювачі витрати метану та вуглекислоти.

Для процесу адсорбції витрата газу через дослідну камеру визначається відповідно швидкості проходження його через адсорбент $V = 0,1 \text{ м/с}$. Внутрішній діаметр камери $D = 76 \text{ мм}$, площа поперечного перерізу без врахування адсорбенту $F_{\text{п}} = 4,536 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Приймаючи, що адсорбент перекриває 50 % поперечного перерізу, реальна площа поперечного перерізу становитиме $F_{\text{п}} = 2,268 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Витрата газу складають $G = 2,268 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с} = 0,82 \text{ м}^3/\text{год}$.

Третім етапом досліджень буде включення у схему системи регенерації сорбенту, що вміщує нагрівач газу потужністю 1,5 кВт, встановлений на вході у дослідну камеру. Це дасть можливість розігріти сорбент до температури, при якій починається інтенсивне виділення вуглекислоти, що була поглинена під час попередніх дослідів. Під час цих дослідів вивчається процес регенерації сорбенту та підтверджується кількість вуглекислоти, яка була поглинена сорбентом. За наявності технічної можливості будуть виконані дослідження твердого адсорбенту для визначення зміни його маси після насичення вуглекислотою.

Висновки

Розглянуті сучасні технології виробництва біометану з біогазу з вмістом метану від 40 до 60 %. З використанням комп'ютерного моделювання розроблені технологічні схеми найбільш поширених амінових та водних процесів вилучення діоксиду вуглецю та сірководню з біогазу.

Для амінового процесу запропонований ефективний абсорбент МДЕА_{мод}, застосування якого зменшує навантаження ребойлера десорбера у 1,5–4 рази у порівнянні з використанням

розчинів MEA для міри вилучення CO₂ від 0,6 до 0,7 та для діапазону тиску від практично атмосферного 0,11 МПа до 0,26–0,28 МПа.

Вміст у біогазі сірководню (та інших сірчаних сполук) регламентується концентрацією його в біометані не більше 20 мг/нм³, що є визначальною у розрахунках процесів вилучення кислих компонентів з БГ, при цьому концентрації діоксиду вуглецю в БМ не перевищують допустиму (2 %) для водного та амінового процесів.

Середні енергетичні витрати на очистку 1 нм³/год БГ та на виробництво БМ (з вмістом CO₂ ≤ 2 %) при застосуванні амінового та водного способів складають 0,77 та 0,2 кВт відповідно, але при цьому вихід метану з БГ в аміновому процесі в середньому на 8 % більше, ніж у водному, через зменшення втрат при десорбції. Цей надлишок метану складає в еквіваленті теплоти згоряння 0,55–0,60 кВт, і його можна використати для компенсації витрат на регенерацію насиченого абсорбенту. Таким чином, реальні енергетичні витрати при застосуванні цих процесів близькі.

Водна абсорбція потребує значної кількості води, крім того, при потребі виробництва діоксиду вуглецю аміновий процес має перевагу, тому що концентрація CO₂ на виході з десорбера складає до 98 % проти 80 % при застосуванні водної абсорбції.

Результати наведених розрахунків та досліджень можуть бути використані для оптимізації процесів вилучення озоноруйнуючого діоксиду вуглецю з технологічних газів, а також очищення біогазу для отримання біометану — аналога природного газу — та діоксиду вуглецю як товарного продукту.

Список літератури

1. Проект Консалтингової групи «Текарт» в області чистих технологій. Біогаз: делаем деньги из отходов производства. Москва, 2015 г. — http://www.cleandex.ru/artiles/2015/12/12/biogas_making_money_from_waste
2. Міністерство аграрної політики та продовольства України. Департамент інженерно-технічного забезпечення та сільськогосподарського машинобудування. Стан та перспективи виробництва біо-газу в Україні. Київ, 2012 р. — <http://uabio.org/img/files/news/pdf/min-agro.pdf>
3. За останні три роки майже втричі зросли потужності біогазових установок в Україні. Урядовий портал. Державне агентство з енергоефективності та енергозбереження України, 26.03. 2018 р. — <https://www.kmu.gov.ua/ua/news/za-ostanni-tri-roki-majzhe-vtrichi-zrosli-potuzhnosti-biogazovih-ustanovok-v-ukrayini>
4. Mattias Svensson. Biomethane standards. Gas quality standardization of biomethane, going from national to international level. *European workshop Biomethane*, Brussels, 11 March 2014.
5. Закон України 329-VIII «Про засади функціонування ринку природного газу» від 09.04.2015. — <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/329-19>
6. ТУ У 320.001.58764.007-95. Гази горючі природні, що подаються в магістральні газопроводи. Технічні умови. — Введ. 01.01.95.
7. Постанова національної комісії, що здійснює державне регулювання у сферах енергетики та комунальних послуг № 2493 від 30.09.2015 «Про затвердження Кодексу газотранспортної системи». — <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1378-15>.
8. Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельрод Ю.В., Маркина М.И., Сергеев С.П., Харьковская Е.Н. Очистка технологических газов. М. : Химия, 1977. 488 с.
9. Бекиров Т.М. Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов. М. : Недра, 1980. 293 с.
10. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. Часть 1. Первичная переработка углеводородных газов : Учеб. пособие. М. : Недра, 2004. 246 с.
11. Гелетуха Г.Г., Кучерук П.П., Матвеев Ю.Б. Перспективы производства и использования биометана в Украине. *Аналитическая записка БАУ*. 2014. № 11. — <http://www.uabio.org/activity/uabio-analytics>
12. 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.
13. Пятничко А.И., Иванов Ю.В., Жук Г.В., Будняк С.В. Абсорбционное извлечение метана и диоксида углерода из биогаза. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2012. № 1. С. 4–10.
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. Ivanov Yu., Pyatnichko O., Zhuk H., Onopa L., Soltanibereshne M. Extraction of carbon dioxide from gas mixtures with amines absorbing process. *Intern. Sci. Conf. «Environmental and Climate Technologies», CONECT 2017*, Riga, Latvia, 10–12 May 2017, *Energy Procedia*. 2017. Vol. 128. P. 240–247.
16. Пятничко А.И., Иванов Ю.В., Жук Г.В., Онопа Л.Р. Оптимизация параметров технологической схемы аминовой очистки биогаза от CO₂ и H₂S. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2015. № 1. С. 14–21.
17. 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.

18. П'ятничко О.І., Жук Г.В., Иванов Ю.В. та ін. Досвід утилізації звалищного газу в енергетичних установках в Україні. Київ : Agrar Media Group, 2015. 126 с.
19. Пятничко А.И., Иванов Ю.В., Жук Г.В., Онопа Л.Р., Солганиберешне М.А. Сравнительный анализ энергетических показателей аминного и водного абсорбционных процессов извлечения CO₂ и H₂S из биогаза. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2016. № 4. С. 29–38.
20. Virendra K. Vijay. Water scrubbing based biogas enrichment technology by iit Delhi. Centre for Rural Development & Technology Coordinator- BDTC IT, Delhi, 2013. — http://www.valorgas.soton.ac.uk/Pub_docs/Delhi_Aug_2013/Biogas%20Vehicle%203/biogas%20upgrading8-13.pdf
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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 и банк данных «СибДМ-углеводороды». *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2006. № 2. С. 10–13.

Надійшла до редакції 19.09.18

**Іванов Ю.В., Пятничко А.И., канд. техн. наук,
Жук Г.В., докт. техн. наук, Онопа Л.Р.,
Крушневич С.П., канд. техн. наук,
Вербовский А.В., канд. техн. наук**

Институт газа НАН Украины, Киев

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: ivjuv2102@ukr.net

Моделирование процессов извлечения CO₂ и H₂S из биогаза с использованием аминовой и водной абсорбции

Проведено исследование технологических схем производства биометана из биогаза с использованием наиболее распространенных аминных и водных абсорбционных процессов извлечения диоксида углерода и сероводорода из биогаза. С использованием программного моделирования для аминного процесса предложен эффективный абсорбент МДЕА_{мод} — водный раствор метилдиэтанолamina и моноэтанолamina. Данный абсорбент может эффективно применяться для разных составов биогаза в диапазоне давления от атмосферного до 0,28 МПа. При этом тепловая нагрузка ребойлера десорбера меньше в 1,5–4 раза по сравнению с использованием растворов моноэтанолamina. Сравнение энергетических затрат на производство биометана с использованием аминной и водной технологий показывает, что с учетом большего выхода биометана в аминном процессе на 8–15 %, чем при водной абсорбции (потери CH₄ за счет растворения в H₂O), и использования этой разницы для нагрева ребойлера аминного десорбера эти расходы соизмеримы. При необходимости производства диоксида углерода как товарного продукта аминный процесс имеет преимущество, так как полученный в этом процессе CO₂ имеет концентрацию до 98 % против 80 % при применении водной абсорбции. Полученные результаты моделирования аминного и водного процессов извлечения CO₂ и H₂S могут быть использованы в технологиях очистки биогаза и производства биометана — аналога природного газа, а также диоксида углерода как товарного продукта. *Библ. 24, рис. 6, табл. 4.*

Ключевые слова: природный газ, биогаз, биометан, диоксид углерода, сероводород, абсорбция, десорбция, ребойлер, энергозатраты.

Ivanov Yu.V., Pyatnichko A.I., Candidate of Technical Sciences,
Zhuk G.V., Doctor of Technical Sciences, **Onopa L.R.,**
Krushnevich S.P., Candidate of Technical Sciences,
Verbovsky A.V., Candidate of Technical Sciences
The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev
 39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: ivjuv2102@ukr.net

Simulation of CO₂ and H₂S Removal from Biogas Process by Amine and Water Absorption

The research of technological circuits of biomethane from biogas production with the use of the most widespread amine and water absorption processes of carbon dioxide and hydrogen sulfide removal from biogas is carried out. With the use of software modeling for the amine process, an effective absorbent MDEA_{mod} – an aqueous solution of methyl-diethanolamine and monoethanolamine is proposed. This absorbent can be effectively applied to a wide range of biogas and for a range of pressure practically from atmospheric to 0.28 MPa. At the same time, the heat load of desorber reboiler is less in 1.5–4 times compared with the use of monoethanolamine solutions. Comparison of energy costs for the production of biomethane using amine and water technology shows that taking into account the greater yield of biomethane in the amine process by 8–15 % than in water absorption (loss of CH₄ due to dissolution in H₂O), and the use of this difference to heat the amine desorber reboiler these costs are comparative. In the case of the need to produce carbon dioxide as a commodity product, the amine process has an advantage, since the CO₂ achieved in this process has a concentration of 98 % versus 80 % when using water absorption. The obtained results of simulation of CO₂ and H₂S removal process by amine and water absorption can be used in technologies of biogas refining and production of biomethane – an analogue of natural gas, as well as carbon dioxide as a commercial product. *Bibl. 24, Fig. 6, Tab. 4.*

Key words: natural gas, biogas, biomethane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, absorption, desorption, reboiler, energy costs.

References

1. Proekt Konsaltingovoy gruppyi «Tekart» v oblasti chistyyh tehnologiy. Biogaz: delaem dengi iz othodov proizvodstva. Moskva, 2015g. [Project of Consulting Group «Tekart» in the field of clean technologies. Biogas: we make money from production waste. Moscow 2015]. – http://www.cleandex.ru/articles/2015/12/12/biogas_making_money_from_waste
2. Ministerstvo ahrarnoi polityky ta prodovolstva Ukrainy. Departament inzhenerno-tekhnichnoho zabezpechennia ta silskohospodarskoho mashynobuduvannia. Stan ta perspektyvy vyrobnytstva biohazu v Ukraini. Kyiv, 2012 r. [Ministry of Agrarian Policy and Food of Ukraine. Department of Engineering Technical Support and Agricultural Machinery. Status and prospects of biogas production in Ukraine. Kyiv, 2012]. – <http://uabio.org/img/files/news/pdf/min-agro.pdf>
3. Za ostanni try roky maizhe vtrychi zrosly potuzhnosti biohazovykh ustanovok v Ukraini. Uriadovyi portal. Derzhavne ahentstvo z nerhoefektyvnosti ta enerhozberezhennia Ukrainy, 26.03. 2018r. [Over the last three years, the capacity of biogas plants in Ukraine has tripled. Government portal. State Agency for Negative Efficiency and Energy Conservation, 26.03. 2018]. – <https://www.kmu.gov.ua/ua/news/za-ostanni-tri-roki-majzhe-vtrychi-zrosli-potuzhnosti-biogazovykh-ustanovok-v-ukrayini>
4. Svensson M. Biomethane standards. Gas quality standardization of biomethane, going from national to international level. *European workshop Biomethane*, Brussels, 2014.
5. Zakon Ukrainy 329-VIII «Pro zasady funktsionuvannya rynku pryrodnoho hazu» vid 09.04.2015. [Law of Ukraine 329-VIII «On the principles of functioning of the natural gas market» of 09.04.2015]. – <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/329-19>
6. TU U 320.001.58764.007-95. Gazy goryuchi pryrodni, shho podayut'sya v magistralni gazoprovody. Texnichni umovy, [Combustible natural gas supplied to main gas pipelines. Specifications]. (Ukr.)
7. Postanova natsionalnoi komisiyi, shcho zdiysnyuye derzhavne rehulyuvannya u sferakh enerhetyky ta komunalnykh posluh № 2493 vid 30.09.2015 pro «Pro zatverdzhennya Kodeksu hazotransportnoi systemy». [Resolution of the national commission in accordance with the government regulation in power and commercial services No. 2493 dated September 30, 2015 «On Approval of the Code of the Gas Transportation System»]. – <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1378-15>

8. Semenova T.A., Lejtes Y.L., Aksel'rod Yu.V., Markyna M.Y., Sergeev S.P., Kharkovskaya E.N. Ochistka tehnologicheskikh gazov. [Purification of process gases], Moscow : Hymiya, 1977. 488 p. (Rus.)
9. Bekirov T.M. Promyislovaya i zavodskaya obrabotka prirodnykh i neftyanykh gazov. [Field and factory processing of natural and petroleum gases], Moscow : Nedra, 1980. 293 p. (Rus.)
10. Lapidus A.L., Golubeva I.A., Zhagfarov F.G. Gazohimiya. Chast 1. Pervichnaya pererabotka uglevodorodnykh gazov. [Gas chemistry. Part 1. Primary processing of hydrocarbon gases], Moscow : Nedra, 2004. 246 p. (Rus.)
11. Geletuha G.G., Kucheruk P.P., Matveev Yu.B. Perspektivy proizvodstva i ispolzovaniya biometana v Ukraine, [Prospects for the production and use of biomethane in Ukraine]. *Analiticheskaya zapiska BAU, [BAU Policy Note]*. 2014. No. 11. — <http://www.uabio.org/activity/uabio-analytics> (Rus.)
12. Lavrenchenko G.K., Kopyitin A.V. Pyatnichko A.I., Ivanov Yu.V. Optimizatsiya sostava absorbenta «aminy — voda» uzla izvlecheniya CO₂ iz dyimovykh gazov [Optimization of the composition of the absorbent «amines — water» of the site for the extraction of CO₂ from flue gases]. *Tekhnicheskie gazy [Technical gases]*. 2011. No. 1. pp. 16–25. (Rus.)
13. Piatnichko A.I., Ivanov Yu.V., Zhuk G.V., Budnyak S.V. Absorbtsionnoe izvlechenie metana i dioksida ugleroda iz biogaza. [Extraction of Methane and Carbon Dioxide from Biogas by Absorption Method]. *Energotehnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2012. No. 1. pp. 4–10. (Rus.)
14. Pyatnichko A.I., Ivanov Yu.V., Zhuk G.V., Onopa L.R.. Sravnitelnyy analiz effektivnosti sposobov izvlecheniya dioksida ugleroda iz tehnologicheskikh gazov [Comparative analysis of the effectiveness of methods for extracting carbon dioxide from process gases.]. *Tekhnicheskie gazy [Technical gases]*. 2014. No. 4. pp. 58–66. (Rus.)
15. Ivanov Yu., Pyatnichko O., Zhuk H., Onopa L., Soltanibereshne M., Extraction of carbon dioxide from gas mixtures with amines absorbing process. *International Scientific Conference «Environmental and Climate Technologies», CONECT 2017*, Riga, Latvia, 10–12 May 2017. *Energy Procedia*. 2017. 128. pp. 240–247.
16. Pyatnichko A.I., Ivanov Yu.V., Zhuk G.V., Onopa L.R. Optimizatsiya parametrov tehnologicheskoy shemy aminovoy ochistki biogaza ot SO₂ i H₂S. [Amine Absorption Circuit Parameters Optimization for Biogas Refining from CO₂ and H₂S]. *Energotehnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2015. No. 1. pp. 14–21. (Rus.)
17. Pyatnichko A.I., Ivanov Yu.V., Zhuk G.V., Onopa L.R. Optimizatsiya parametrov ustanovki absorbtsii-desorbtsii dlya proizvodstva biometana iz biogaza [Optimization of parameters of an absorption/desorption unit for the production of biomethane from biogas]. *Tekhnicheskie gazy [Technical gases]*. 2015. No. 2. pp. 58–63. (Rus.)
18. Pyatnychko O.I., Zhuk G.V., Ivanov Yu.V. [Experience of landfill gas utilization in power plants in Ukraine]. Kiev : Agrar Media Group, 2015. 126 p. (Ukr.)
19. Pyatnichko A.I., Ivanov Yu.V., Zhuk G.V., Onopa L.R., Soltanibereshne M.A. Sravnitelnyy analiz energeticheskikh pokazateley aminovogo i vodnogo absorbtsionnykh protsessov izvlecheniya SO₂ i H₂S iz biogaza. [Comparative analysis of the energy indicators of amine and water absorption processes for the extraction of CO₂ and H₂S from biogas.]. *Energotehnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2016. No. 4. pp. 29–38. (Rus.)
20. Virendra K. Vijay. Water scrubbing based biogas enrichment technology by iit Delhi. Centre for Rural Development & Technology Coordinator-BDTC IIT, Delhi, 2013. Centre for Rural Development & Technology Coordinator- BDTC IIT, Delhi, 2013. — http://www.valorgas.soton.ac.uk/Pub_docs/Delhi_Aug_2013/Biogas%20Vehicle%203/biogas%20upgrading8-13.pdf
21. Kalashnikov O.V., Budnyak S.V., Ivanov Yu.V. Inzhenernyye raschetnyye modeli tehnologicheskikh sred neftyanykh i gazovykh promyislov. 5. Programnaya sistema GazKondNeft [Engineering design models of technological environments of oil and gas fields. 5. GazKondNeft software system]. *Ekotehnologii i resursosberezhenie. [Ecotechnologies and Resource Saving]*. 1996. No. 2. pp. 50–51. (Rus.)
22. Kalashnikov O.V., Ivanov Yu.V., Budnyak S.V. Voprosy adekvatnosti teplofizicheskoy bazyi programnykh sistem HYSYS, PRO-2 i GazKondNeft. 1. Uglevodorodnyye smesi [Questions of the adequacy of the thermophysical database of software systems HYSYS, PRO-2 and GazKondOil. 1. Hydrocarbon mixtures]. *Ekotehnologii i resursosberezhenie. [Ecotechnologies and Resource Saving]*. 1999. No. 6. pp. 13–18. (Rus.)
23. Kalashnikov O.V., Ivanov Yu.V., Budnyak S.V. Voprosy adekvatnosti teplofizicheskoy bazyi programnykh sistem HYSYS, PRO-2 i GazKondNeft. 2. Smesi uglevodorodov, vody, metanola i glikoley [Questions of the adequacy of the thermophysical database of software systems HYSYS, PRO-2 and GazKondOil. 2. Mixtures of hydrocarbons, water, methanol and glycols]. *Ekotehnologii i resursosberezhenie. [Ecotechnologies and Resource Saving]*. 2000. No. 1. pp. 31–35. (Rus.)
24. Kalashnikov O.V. Ivanov Yu.V., Onopa L.R. Voprosy adekvatnosti teplofizicheskoy bazyi programnykh sistem HYSYS, PRO-2 i GazKondNeft. 5. Problemy vyibora raschetnykh modeley gazo- i neftepromyislovykh tehnologicheskikh sred i bank dannykh «SiBDM-uglevodorody» [Questions of the adequacy of the thermophysical database of software systems HYSYS, PRO-2 and GazKondOil. 5. Problems of choice of design models of gas and oil field process media and data bank «SiBDM-hydrocarbons»]. *Ekotehnologii i resursosberezhenie. [Ecotechnologies and Resource Saving]*. 2006. No. 2. pp. 10–13. (Rus.)