

**Г.К. Лавренченко, А.В. Копытин**

Украинская ассоциация производителей технических газов «УА-СИГМА», а/я 271, г. Одесса, Украина, 65026  
e-mail: uasigma@paco.net

## ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

*Совершенствование углекислотных установок напрямую связано с повышением эффективности применяемых в них процессов, способов и схем. Рассмотрены два типа углекислотных станций, использующих природный газ: с традиционным технологическим построением; с новыми схемами, в которых применяются процессы когенерации и тригенерации. Обоснованы направления снижения энергетических затрат в установках традиционного типа. На их основе можно проводить модернизацию и реконструкцию существующих углекислотных станций. Показано, что при использовании дымового газа от постороннего источника, например, котельной установки, углекислотная станция для производства прежнего количества низкотемпературного жидкого диоксида углерода будет расходовать, как минимум, на 30 % меньше природного газа. Включение когенерационной установки в состав углекислотной станции позволит одновременно производить кроме жидкого диоксида углерода, электроэнергию и теплоту. Утилизация тепловых потоков в такой углекислотной станции может осуществляться в паротурбинной установке, генерирующей дополнительно до 40 % электроэнергии. Удаление кислорода из дымовых газов и полная осушка и очистка отбросного потока из абсорбера позволяет получить чистый газообразный азот как дополнительный продукт. Эксергетический КПД предложенного энерготехнологического комплекса достигает 40 %, т.е. в 10 раз превышает его значение для традиционных углекислотных станций.*

**Ключевые слова:** Диоксид углерода. Углекислотная установка. Абсорбент. Моноэтанолламин. Метилдиэтанолламин. Природный газ. Углекислотный компрессор. Цикл среднего давления. Цикл высокого давления. Экономия природного газа. Электроэнергия. Теплота. Утилизация теплоты. Абсорбционная холодильная машина. Паротурбинная установка. Эффективность. Эксергетический КПД.

**G.K. Lavrenchenko, A.V. Kopytin**

## INCREASE OF ENERGETECHNOLOGICAL EFFICIENCY OF MANUFACTURING AND USING OF CARBON DIOXIDE

*Perfection of carbon dioxide plants is directly connected with increase of efficiency of processes used in them, methods and circuits. Two types of carbon dioxide stations using natural gas are considered: with traditional technological construction; with new circuits in which processes of cogeneration and three-generation are applied. Directions of decrease of power expenses in plants of traditional type are proved. On their basis is possible to spend modernization and reconstruction of existing carbon dioxide stations. It is shown that at use of combustion gas from an extraneous source, for example, boiler plant, carbon dioxide station for manufacture of former quantity of low-temperature liquid carbon dioxide will spend, at least, on 30 % less than natural gas. Including of cogeneration plant in structure of carbon dioxide stations will allow to make simultaneously liquid carbon dioxide, electric power and heat. Recycling of thermal streams in such carbon dioxide stations can realise in steam-turbine station, enables to generate up to 40 % of additional electric power. Removal of oxygen from combustion gases, full dewatering and clearing of waste stream from an absorber allows to receive pure gaseous nitrogen as an additional product. Exergic efficiency of offered energetechnological complex reaches 40 %, i.e. in 10 times exceeds its value for traditional carbon dioxide station.*

**Keywords:** Carbon dioxide. Carbon dioxide plant. Absorbent. Monoethanolamine. Methyl-diethanolamine. Natural gas. Carbon dioxide compressor. Cycle of average pressure. Cycle of high pressure. Economy of natural gas. Electric power. Heat. Recycling of heat. Absorption refrigerating machine. Steam-turbine plant. Efficiency. Exergic efficiency.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Диоксид углерода применяется в различных отраслях пищевой и химической промышленности, машиностроении, металлургии, энергетике, в сельском хозяйстве и т.д.

Технология его производства зависит от вида источников сырья, а энергетические затраты — от совершенства термодинамических циклов, схем и оборудования.

Рассмотрим различные способы производства  $\text{CO}_2$  в газообразном и конденсированном состояниях, проанализируем предлагаемые способы повышения их эффективности.

## 2. ОСОБЕННОСТИ ИСТОЧНИКОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Для производства  $\text{CO}_2$  используются четыре его основные источника сырья и соответственно четыре различные технологические схемы установок: газы брожения (производство спирта, пива), дымовые газы (сжигание топлива), газы конверсии в производстве аммиака и углекислота природного происхождения. Используемые в процессах получения  $\text{CO}_2$  технологии и установки обладают рядом особенностей, обусловленных видом сырья.

Так, в процессах брожения при производстве спирта, пива получается большое количество чистого газообразного  $\text{CO}_2$  (на 1 кг спирта приходится 0,95 кг диоксида углерода). Основное преимущество данного метода производства диоксида углерода заключается в том, что можно полностью исключить абсорбционно-десорбционную систему благодаря высокой концентрации конечного продукта в исходном сырье. Для получения чистого диоксида углерода из продуктов брожения достаточно организовать очистку газа от капель жидкости, органических примесей и не допускать попадания воздуха в газ. Очищенный и осушенный диоксид углерода поступает в холодную часть установки для его последующего ожижения. К сожалению, качество получаемого из этого сырья диоксида углерода не всегда устраивает потребителей. Он оказывается насыщенным продуктами брожения, придающими ему неприятный запах.

Из газов конверсии метана получают смесь  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ - $\text{CO}_2$ . В зависимости от конечной схемы, принятой в производстве аммиака, состав отходящей газовой

смеси может быть различным. Но во всех случаях справедливо следующее соотношение: на 1 кг произведенного аммиака приходится примерно 2,5 кг диоксида углерода (см. рис. 1).

Производство  $\text{CO}_2$  из сырья, которое извлекается из недр Земли, основывается на получении его из насыщенной газом минеральной воды. Большое количество диоксида углерода содержится в природных карбонатах  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ . Разложение природных карбонатов производится в процессах получения из них цемента, извести, магнезии и пр. В качестве побочного продукта обжига здесь образуется дымовой газ с содержанием диоксида углерода до 40 %.

Получение диоксида углерода из дымовых газов, основанное на абсорбционно-десорбционном методе, отличается сложностью и относительно невысокой энергетической эффективностью. Из-за этого, а также роста цен на природный газ, себестоимость диоксида углерода существенно возрастает по сравнению с ранее описанными способами. Указанное обстоятельство является следствием того, что продукты горения — дымовые газы содержат всего 9-20 % диоксида углерода. Таким образом, для получения чистого конечного продукта необходимо  $\text{CO}_2$  вначале извлечь, используя сложный абсорбционно-десорбционный способ (см. рис. 2).

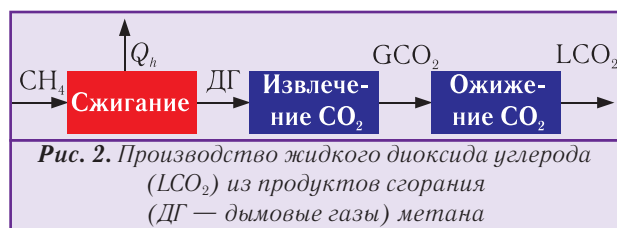


Рис. 2. Производство жидкого диоксида углерода ( $\text{LCO}_2$ ) из продуктов сгорания ( $\text{DG}$  — дымовые газы) метана

Следует отметить, что данный метод обладает и неоспоримым преимуществом — он может быть реализован как независимое производство, а именно без жёсткой связи с каким-либо основным производством, в отличие от ранее описанных методов. Соответственно, его мощности будут определяться потребностью в диоксиде углерода, а не возможностями основного производства.

Известно, что при сжигании ПГ получают дымовые газы и теплоту [1-4], а в качестве поглотителей  $\text{CO}_2$  используют растворы моноэтаноламина, поташа или соды. Наиболее распространённым абсорбентом является раствор моноэтаноламина (МЭА).

В состав традиционной углекислотной станции входит: узел очистки и охлаждения потока дымовых газов (содовый и/или водяной скрубберы, в кото-

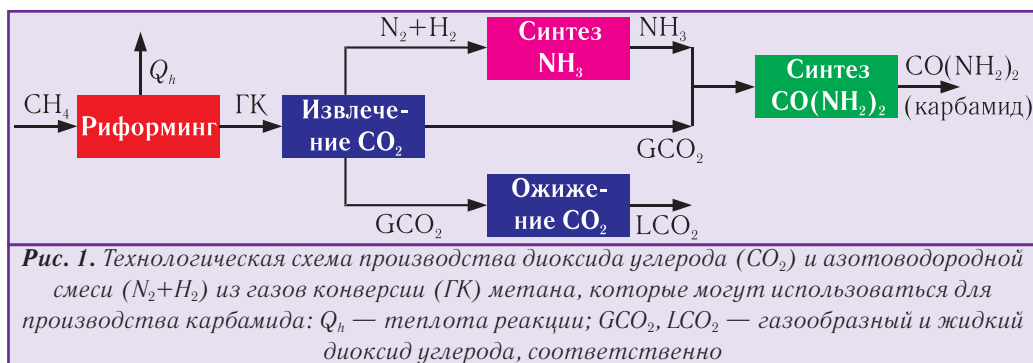


Рис. 1. Технологическая схема производства диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) и азотоводородной смеси ( $\text{N}_2+\text{H}_2$ ) из газов конверсии ( $\text{ГК}$ ) метана, которые могут использоваться для производства карбамида:  $Q_h$  — теплота реакции;  $\text{GCO}_2$ ,  $\text{LCO}_2$  — газообразный и жидкий диоксид углерода, соответственно

рых производится охлаждение и очистка потока от сернистого газа); узел извлечения  $\text{CO}_2$  (абсорбер, теплообменная группа, десорбер, блок очистки диоксида углерода); узел компримирования  $\text{CO}_2$  (установка по производству жидкого диоксида углерода); узел регенерации моноэтаноламина (не всегда имеется в наличии); система охлаждения циркулирующей воды (градирня); узел наполнения реципиентов и изотермических ёмкостей произведённым продуктом.

Несмотря на стандартный набор узлов и аппаратов, входящих в состав углекислотной станции, существуют различия в реализуемых циклах производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода. Сейчас преимущественно эксплуатируются холодильные углекислотные установки (ХУУ), работающие по циклу высокого давления (ЦВД) (давление нагнетания газообразного  $\text{CO}_2$  — 7 МПа), и только небольшая их часть (новые установки или установки зарубежных фирм) — по циклу среднего давления (ЦСД) (1,5-1,8 МПа). Это объясняется тем, что углекислотные установки традиционного типа в соответствии с разрабатываемыми проектами предназначались для производства высокотемпературного диоксида углерода, низкотемпературного диоксида углерода и сухого льда. В настоящее время считается, что целесообразнее производить один универсальный продукт — низкотемпературный жидкий диоксид углерода, который можно легко трансформировать в любой другой его вид и состояние.

Анализ показывает, что  $\text{CO}_2$ , получаемый из продуктов конверсии природного газа, характеризуется высоким качеством и относительно небольшими затратами. Поэтому в существенном совершенствовании нуждаются в основном способы производства диоксида углерода, основанные на сжигании природного газа. Проанализируем недостатки применяемых схем и технологий, а также пути их преодоления и значительного улучшения.

### 3. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ УГЛЕКИСЛОТНЫХ УСТАНОВОК, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ

Изучение показателей работы и характеристик, находящихся в эксплуатации углекислотных установок и станций, позволяет наметить следующие основные направления и пути их совершенствования:

1. В ХУУ, работающих по ЦВД, следует переходить на углекислотные компрессоры «сухого» сжатия, всасывающие газ с давлением, равным давлению десорбции  $\text{CO}_2$ ; необходимо включать в состав ХУУ низкотемпературную холодильную машину с небольшой холодопроизводительностью для переохлаждения жидкого  $\text{CO}_2$  перед его дросселированием в изотермическую ёмкость с целью увеличения выхода продуктового  $\text{CO}_2$ .

2. Заменить в абсорбционно-десорбционной установке (АДУ) абсорбент МЭА на МДЭА (метилдиэтанолламин) или на новый более эффективный, что поз-

волит сэкономить греющий пар (который может быть также продуктом) и уменьшить кратность циркуляции раствора (с одновременным снижением энергозатрат).

3. Снижать расход природного газа за счёт использования дымовых газов от других источников (если имеются на предприятии котельные установки, производящие технологический водяной пар и горячую воду).

4. Эффективно использовать высокий энергетический потенциал природного газа для выработки электроэнергии и теплоты в когенерационной установке, а затем продукты сгорания направлять в АДУ для разделения.

5. Эффективно утилизировать теплоту дымовых газов и газообразного диоксида углерода на выходе из десорбера с целью выработки холода или дополнительного количества электроэнергии.

6. Производить азот как дополнительный продукт, в компримированном или жидком виде (при необходимости).

Остановимся более подробно на рассмотрении указанных направлений.

### 4. УЛУЧШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК УСТАНОВОК ТРАДИЦИОННОГО ТИПА, ОСНОВАННЫХ НА СГОРАНИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Для повышения эффективности находящихся в работе ХУУ, использующих ЦВД, можно предложить несколько решений.

#### 4.1. Использование теплоты дымовых газов для производства холода

Для этого необходимо использовать абсорбционную бромистолитиевую машину, работающую на дымовых газах. Данная АБХМ будет вырабатывать холодную воду с температурой  $+7...+12$  °С, которую целесообразно применять для конденсации диоксида углерода. Компримирование  $\text{CO}_2$  в многоступенчатом углекислотном компрессоре обычно осуществляется до 6,5 МПа при температуре конденсации  $+25$  °С.

Преимуществом данного решения является: 1) температура конденсации диоксида углерода не будет зависеть от температуры окружающей среды; 2) температура конденсации становится ниже на 10-15 °С по сравнению с тем значением, что соответствует давлению насыщения  $\text{CO}_2$ , и достигает значения  $+10$  °С, т.е. жидкий диоксид углерода переохлаждается перед его дросселированием; 3) снижение температуры конденсации диоксида углерода до  $+10$  °С позволяет, соответственно, понизить и конечное давление нагнетания газообразного  $\text{CO}_2$  (до 4,5 МПа вместо 6,5 МПа), что в свою очередь положительно отражается на энергозатратах.

Однако теплоту дымовых газов можно использовать более эффективно, если применить абсорбционную водоаммиачную холодильную машину (АВХМ). С её помощью удастся производить холод на уровне  $-30...-35$  °С. Данное решение является более рациональным и способствует переходу на каскадный цикл

среднего давления, что приводит к большому энергосбережению. Но могут возникать и трудности, вызванные тем, что комплектную АВХМ в настоящее время никто серийно не изготавливает. Вместо АВХМ более рационально применять низкотемпературные компрессорные холодильные машины и поршневые углекислотные компрессоры среднего давления.

В некоторых случаях на предприятиях используют аммиачные компрессорные холодильные машины для выработки охлажденной воды для обеспечения ею конденсации  $\text{CO}_2$ .

В любом случае для стабилизации процесса конденсации и производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода следует использовать холодильные машины (целесообразнее и эффективнее — АВХМ) для переохлаждения жидкого диоксида углерода перед дросселированием до  $+10\text{ }^\circ\text{C}$ .

Если же нет возможности использовать теплоту дымовых газов, то необходимо применить (и тем самым утилизировать) бросовые источники теплоты в виде горячей воды и водяного пара, имеющих на многих предприятиях, либо холодные источники. В качестве холодных источников может выступать артезианская вода. Её применение делает намного эффективнее любой термодинамический цикл за счёт компримирования диоксида углерода до более низких давлений.

Теперь рассмотрим второе направление снижения затрат при производстве  $\text{CO}_2$ , способствующее существенному (до 40 %) увеличению выхода продуктового низкотемпературного диоксида углерода.

#### 4.2. Применение переохлаждения жидкого $\text{CO}_2$ после конденсатора

С этой целью можно использовать низкотемпературную холодильную машину. Надо учитывать, что существует оптимальная температура, соответствующая минимуму удельных энергозатрат при производстве жидкого низкотемпературного диоксида углерода. Исследование включения малой ХМ в ХУУ, работающую по циклу высокого давления, показало, что оптимальной температурой переохлаждения является  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Для этого достаточно установить ХМ с температу-

рой кипения хладагента  $-25...-30\text{ }^\circ\text{C}$ .

Покажем, как улучшаются показатели ХУУ, производящей низкотемпературный жидкий диоксид углерода при использовании переохлаждения  $\text{CO}_2$  (см. табл. 1).

Из табл. 1 видно, что первый вариант работы ХУУ отражает затраты энергии при производстве низкотемпературного жидкого  $\text{CO}_2$  в термодинамическом цикле с дросселированием жидкости с температурой её конденсации. После дросселирования доля образующихся паров  $\text{CO}_2$  составляет 46 %, что обуславливает низкую эффективность и значительные потери в установке. Второй вариант работы установки предполагает использование артезианской воды, которая позволяет переохладить жидкий диоксид углерода перед дросселем до  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Это решение позволяет снизить количество образующихся паров и тем самым увеличить выход жидкого низкотемпературного диоксида углерода на 15-17 %. При этом дополнительные энергозатраты незначительны и расходуются на привод насосов, подающих воду. В третьем варианте реализуемого цикла применяется АВХМ, использующая теплоту дымовых газов и обеспечивающая как конденсацию, так и переохлаждение высокотемпературного диоксида углерода до  $+10\text{ }^\circ\text{C}$ . Данное решение на треть снижает потери  $\text{CO}_2$ . Энергозатраты, связанные с включением АВХМ в углекислотную холодильную машину, соизмеримы с затратами при организации работы по второму варианту.

Дальнейшего повышения эффективности ХУУ можно достичь за счёт низкотемпературной холодильной машины для переохлаждения жидкого  $\text{CO}_2$  после конденсатора. С её помощью жидкий  $\text{CO}_2$  охлаждается до оптимальной температуры, которая отвечает максимуму производительности и, кроме этого, обеспечивает работоспособность блока осушки. Исследования работы блоков осушки диоксида углерода показали, что при правильной её организации расход газообразного диоксида углерода на их регенерацию будет составлять 3-5 % от компримируемого потока  $\text{CO}_2$ . В связи с этим переохлаждение жидкого  $\text{CO}_2$  перед дросселем до температуры  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  снижает потери  $\text{CO}_2$  после его дросселирования до 5 %. В эти 5 % заложены потери  $\text{CO}_2$  от теплопритоков из окружающей среды (1-2 %) и его расход на регенерацию (3-4 %) адсорбента.

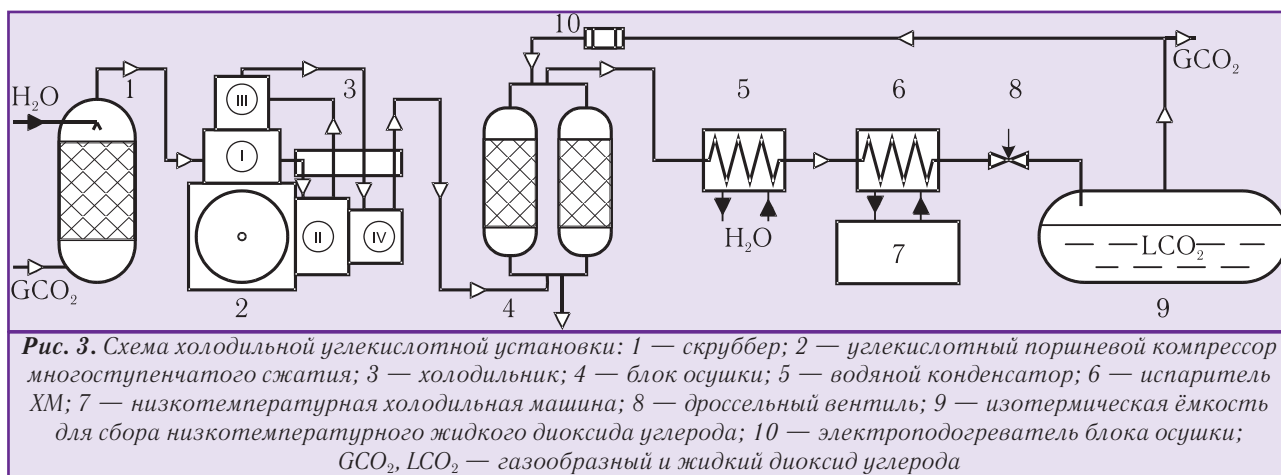
Последний (четвёртый) из предлагаемых вариантов (см. рис. 3) позволяет значительно (от 25 до 40 %) увеличить выход жидкого низкотемпературного диоксида углерода, количество которого достигает до 95...97 % от подаваемого в конденсатор после компрессора сжатого  $\text{CO}_2$ . Об эффективности предложенных путей совершенствования ХУУ свидетельствует также снижение удельного расхода электроэнергии от 0,21 до 0,13 кВт·ч/кг.

В ХУУ (см. рис. 3) конденсацию  $\text{CO}_2$  можно осуществить в водяном конденсаторе 5 не только водопроводной водой, как в варианте 1, но также с помощью артезианской воды (вариант

**Таблица 1.** Характеристики цикла, реализуемого в углекислотной холодильной установке высокого давления, для производства низкотемпературного жидкого диоксида углерода

Тип цикла	Давление нагнетания $P$ , МПа	Температура конденсации $\text{CO}_2 t_k$ , $^\circ\text{C}$	Температура дросселирования $\text{CO}_2 t_{др}$ , $^\circ\text{C}$	Степень сухости $\text{CO}_2 x$	Удельное энергопотребление $N_{уд}$ , кВт·ч/кг*
1	6,5	25	25	0,46	0,208
2	6,5	25	20	0,38	0,188
3	6,5	10	10	0,3	0,166
4	6,5	25	-20	0,05	0,134

**Примечание:** \*) Удельный расход электроэнергии отнесён к количеству производимого жидкого низкотемпературного диоксида углерода при сжатии 1000 кг/ч газообразного  $\text{CO}_2$  в углекислотном компрессоре установки.



2) или охлаждённой воды, подаваемой из АБХМ (вариант 3). Это позволит снизить нагрузку на низкотемпературную ХМ, а значит снизит её энергопотребление.

Что касается циклов среднего давления, то в них можно использовать АБХМ (абсорбционную водоаммиачную холодильную машину) вместо обычно применяемых компрессорных ХМ. Однако как в первом, так и во втором случаях, используя бросовые источники теплоты в АБХМ, можно получать холодную воду для охлаждения межступенчатых и концевых холодильников углекислотных компрессоров и холодильных машин, а также для снижения температуры газообразного  $CO_2$  в водяном скруббере. Наличие бросового теплового источника на предприятии позволяет использовать его в зимнее время года для отопления производственных помещений, а в летнее — для выработки холода и в технологических процессах.

Установим, какое место предложенное усовершенствование занимает по сравнению с каскадной схемой. Анализ различных термодинамических циклов производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода показал, что наиболее выгодно с этой целью применять углекислотный компрессор среднего давления с холодильной машиной для ожижения  $CO_2$ . Удельные затраты электроэнергии на производство жидкого низкотемпературного диоксида углерода в каскадной схеме составят 0,13 кВт·ч/кг  $CO_2$  вместо 0,16-0,2 кВт·ч/кг  $CO_2$ , что присуще традиционным установкам [5]. Однако, как нами было показано, эффективность производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода по циклу высокого давления можно довести до эффективности установок, реализующих цикл среднего давления. Показатели, как можно заметить, очень близки: 0,134 кВт·ч/кг (для циклов высокого давления, см. табл. 1, пункт 4) и 0,13 кВт·ч/кг для циклов среднего давления.

Не следует забывать, что повышение эффективности циклов производства жидкого диоксида углерода следует осуществлять одновременно с повышением качества производимого продукта. А для этого необходимо решать ряд задач, связанных с улучшением очистки диоксида углерода от масла, влаги и примесей, содержащихся в нём. Все эти мероприятия пред-

усматривают, что для повышения качества производимого жидкого диоксида углерода следует: 1) перевести углекислотные компрессоры на «сухое» компримирование, т.е. отказаться от смазки цилиндров компрессора; 2) установить новые сепараторы-влагоотделители со степенью очистки, достигающей 99,99 %; 3) использовать новые адсорбенты, позволяющие эффективно осушать диоксид углерода; 4) использовать ректификационные колонны для очистки жидкого низкотемпературного диоксида углерода от примесей  $CO$  и др. газов.

#### 4.3. Использование других источников дымовых газов

Получение диоксида углерода из дымовых газов может быть осуществлено двумя способами: с производством водяного пара или без его выработки. Отличительной особенностью таких установок является конструктивное исполнение парового котла и десорбера. При производстве водяного пара паровой котёл и кипятильник раствора расположены отдельно, а при реализации схемы без применения водяного пара — совмещены в аппарате, который называется генератором  $CO_2$ .

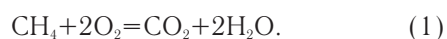
В первом случае теплоту, получаемую при сжигании природного газа, используют для производства водяного пара, часть которого (50-70 %) расходуется на процесс десорбции  $CO_2$  из раствора МЭА. Во втором случае вся полученная теплота передаётся непосредственно раствору абсорбента.

Данным установкам присущ один из недостатков, вызванный производством избыточного количества теплоты, достигающего 30-40 %. Для повышения эффективности использования теплоты и снижения энергозатрат углекислотными установками можно применять абсорбционную водоаммиачную холодильную машину (АВХМ) для конденсации  $CO_2$ . Это позволит в такой каскадной схеме снизить удельный расход электроэнергии на производство жидкого низкотемпературного диоксида углерода на 23 % (с 0,13 до 0,1 кВт·ч/кг  $CO_2$ ) в установках, работающих по циклу среднего давления [5]. Или же до 0,13 кВт·ч/кг  $CO_2$  в установках, работающих по циклу высокого давления и производящих низкотемпературный диоксид углерода. Излишков теплоты достаточно для того, чтобы с

помощью АВХМ обеспечить ожижение всего диоксида углерода, извлечённого из продуктов сгорания. Таким образом, производимой теплоты в таких станциях хватает для обеспечения ею как процесса десорбции  $\text{CO}_2$  из раствора абсорбента, так и генератора АВХМ.

Использование избытка водяного пара или горячих дымовых газов позволяет повысить эффективность системы производства диоксида углерода за счёт снижения расхода природного газа при сохранении прежнего производства диоксида углерода. Это возможно осуществить, если на предприятии имеется котельная установка, которая выбрасывает дымовые газы в атмосферу. Их можно использовать в установке по производству диоксида углерода.

Расчётным путём покажем, в какой степени можно снизить расход природного газа. Запишем основную реакцию стехиометрического горения метана, так как природный газ в основном состоит из него:



Из реакции следует, что при сжигании 1 моля  $\text{CH}_4$  в среде кислорода воздуха (2 моля  $\text{O}_2$ ) образуется 1 моль  $\text{CO}_2$  и 2 моля  $\text{H}_2\text{O}$ . С учётом молярных масс веществ, входящих в реакцию, её можно представить в массовых эквивалентах в пересчёте на расход 1 кг  $\text{CH}_4$ . Получим следующее соотношение:

$$1 \text{ кг } \text{CH}_4 + 4 \text{ кг } \text{O}_2 = 2,75 \text{ кг } \text{CO}_2 + 2,25 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}. \quad (2)$$

Низшая теплотворная способность метана составляет  $Q_c^* = 8500 \text{ ккал/м}^3$  или  $35,6 \text{ МДж/м}^3$  ( $49,7 \text{ МДж/кг}$ ). Удельный расход теплоты в виде водяного пара (ВП) на обеспечение процесса десорбции  $\text{CO}_2$  из раствора абсорбента по данным [1] составляет от 4 до 6 кг ВП /кг  $\text{CO}_2$ , которую можно представить в виде удельного расхода теплоты на регенерацию раствора абсорбента  $q_{\text{мЭЛ}} = 9000 \dots 13000 \text{ кДж/кг } \text{CO}_2$ . Таким образом, если принять удельный расход теплоты  $q_{\text{мЭЛ}} = 11000 \text{ кДж/кг } \text{CO}_2$  и термический КПД парового котла  $\eta_{\text{ПК}} = 0,85$  согласно [6], то можно найти расход природного газа, теплота сгорания которого будет использоваться на обеспечение процесса десорбции:

$$G_{\text{CH}_4} = \frac{G_{\text{CO}_2} q_{\text{мЭЛ}}}{Q_c^* \eta_{\text{ПК}}}. \quad (3)$$

При подстановке известных данных в уравнение (3) получим расход природного газа  $G_{\text{CH}_4} = 0,716 \text{ кг}$ . Таким образом, расход природного газа можно снизить на  $(1 - 0,716)$ , т.е. на  $0,284 \text{ кг}$  ( $28,4 \%$ ).

Результат свидетельствует о том, что даже в существующих в эксплуатации углекислотных установках, которые были спроектированы в 70-80-ые гг. прошлого столетия, можно достичь снижения расхода природного газа до  $30 \%$ , при этом сохранив паспортную производительность по диоксиду углерода, за счёт использования сторонних дымовых газов (при условии, что не требуется водяной пар на другие технологические процессы).

Создавая новые углекислотные станции, в которых применяются современные абсорбенты и более эффективные паровые котлы с термическими КПД  $0,92 \dots 0,98$ , расход природного газа можно снизить на  $50 \%$  за счёт использования дымовых газов, в качестве дополнительного сырья, от ближайших котельных установок и водогрейных котлов.

Рассмотрим пример. На предприятии имеется углекислотная установка для производства  $1000 \text{ кг/ч}$  жидкого низкотемпературного диоксида углерода, которая потребляет  $510 \text{ м}^3/\text{ч}$  природного газа. Расход природного газа обусловлен необходимостью производства заданного количества диоксида углерода. Однако в установке имеется избыток теплоты в виде произведённого водяного пара либо теплоты дымовых газов. Если снизить расход природного газа настолько, чтобы только избавиться от излишков теплоты, а недостающую часть дымовых газов, которые несут в себе  $\text{CO}_2$ , направить в углекислотную установку из заводской котельной, то будет обеспечиваться её работоспособность и выполняться все материальные и энергетические балансы.

Анализ использования дополнительного количества дымовых газов от котельной в существующей углекислотной станции показал, что расход природного газа можно снизить на  $30 \%$  или на  $153 \text{ м}^3/\text{ч}$ . При этом производительность установки остаётся прежней, т.е. на уровне  $1000 \text{ кг/ч}$ .

Дальнейшее развитие схем производства жидкого диоксида углерода и повышение их эффективности связано как с рациональным применением дымовых газов для производства дополнительного продукта — азота, так и с использованием внутренней энергии самого природного газа в когенерационных установках для выработки электроэнергии.

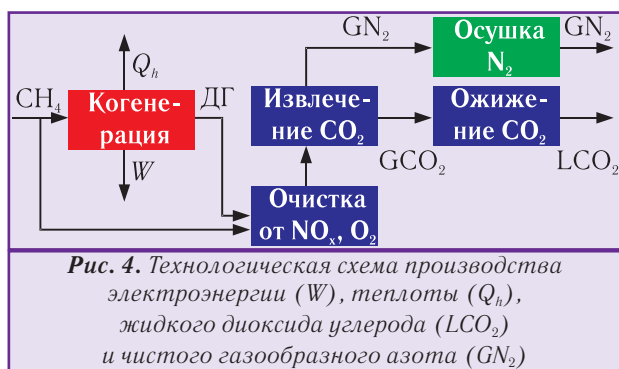
## 5. КОГЕНЕРАЦИОННЫЕ И ТРИГЕНЕРАЦИОННЫЕ УСТАНОВКИ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ

Остановимся на анализе более эффективных способов производства диоксида углерода с одновременным получением электрической и тепловой энергии (применение когенерационной установки), а также газообразного азота [7-9].

Совершенствование систем, использующих природный газ, позволяет выйти на новый уровень производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода без потребления электроэнергии. Это становится возможным при эффективной реализации внутренней энергии топлива и утилизации полученной при этом теплоты. Так как природный газ является высокоэнергетичным топливом, то целесообразнее использовать его вначале для производства электроэнергии и теплоты, а затем выделить из дымовых газов газообразный азот и газообразный диоксид углерода для последующего его сжижения.

Такое эффективное использование внутренней энергии природного газа можно осуществить в газопоршневых когенерационных установках. Теплоту об-

разовавшихся дымовых газов рационально применить в паротурбинных установках с низкотемпературным рабочим телом для производства дополнительной электроэнергии [7]. Можно с помощью этой теплоты вырабатывать и холод в теплоизолирующих холодильных машинах, который будет расходоваться внутри комплекса. Всё это позволяет создать автономно и эффективно действующие энерготехнологические комплексы, использующие только природный газ, с целью выработки электроэнергии, теплоты, жидкого низкотемпературного диоксида углерода и чистого газообразного азота (см. рис. 4).



Однако прямое включение когенерационной установки в схему углекислотной установки может и не дать искомого результата, так как существует ряд проблем, которые негативно влияют на процессы производства диоксида углерода и чистого газообразного азота. Кратко остановимся на них.

Первая проблема — наличие кислорода в дымовых газах. Вторая проблема — недостаточно высокий температурный потенциал производимой теплоты. Он в когенерационной установке (в виде горячей воды с температурой 90 °С) действительно низок. Для процесса десорбции  $CO_2$  из раствора абсорбента нужна теплота (водяной пар или дымовые газы) с температурой не ниже 130...140 °С.

Для решения указанных выше проблем требуется обеспечить полное удаление кислорода из продуктов сгорания. При этом природный газ должен использоваться в стандартной когенерационной установке для производства электроэнергии, теплоты и дымовых газов, из которых в ней затем выделяются диоксид углерода и азот. Дымовой газ можно очистить от кислорода, т.е. привести его состав к стехиометрическому, за счёт добавления к нему части природного газа. Такое дожигание кислорода можно осуществить двумя способами.

Для использования первого способа предлагается применить специальную горелку, работающую за счёт сжигания природного газа в среде кислорода дымовых газов [6]. В ней дымовой газ выступает в качестве окислителя, но только с другим содержанием кислорода, в отличие от воздуха. При этом будет производиться дополнительное количество теплоты достаточно высокого потенциала, которую необходимо отводить от котельного агрегата. В этом случае решается од-

новременно и вторая проблема — производство теплоты высокого потенциала. Основным преимуществом такого способа является простота его исполнения.

При реализации второго способа предлагается использовать каталитическое горение природного газа в среде кислорода дымовых газов [7,8]. Так как дымовой газ в основном состоит из диоксида углерода, азота, водяного пара и кислорода и на выходе из когенерационной установки имеет температуру около 500 °С, то целесообразно проводить парокислородную каталитическую конверсию природного газа. Дымовой газ смешивается в смесителе с природным газом и поступает в трубное пространство реактора, который заполнен катализатором. В результате процесса каталитической конверсии получается водород  $H_2$  и оксид углерода  $CO$ . Кислород дымового газа в реакции с  $H_2$  и  $CO$  образует пары воды и  $CO_2$ . Производимая одновременно с этим теплота используется для подогрева раствора МЭА в десорбере. В итоге обеспечивается стехиометрический состав дымовых газов (газов конверсии).

Как нами уже отмечалось, в углекислотной установке, работающей на природном газе, существуют потоки теплоты, температурный потенциал которых полезно не используется. К таким тепловым потокам относится дымовой газ, имеющий температуру 350 °С. В когенерационной установке имеется горячая вода из системы охлаждения двигателя, температура которой может достигать 96 °С.

Теплоты дымовых газов, как показал анализ, достаточно для обеспечения ею абсорбционной водоаммиачной холодильной машины (АВХМ), вырабатывающей холод при температуре  $-35$  °С. Этот холод можно использовать для ожижения всего диоксида углерода при реализации ЦСД в ХУУ.

Это позволит снизить удельный расход электроэнергии на производство жидкого низкотемпературного диоксида углерода на 23 % (с 0,138 до 0,11 кВт·ч/кг  $CO_2$ ), что характерно для установок, работающих по циклу среднего давления [5], или же до 0,139 кВт·ч/кг  $CO_2$  — для установок, работающих по циклу высокого давления.

Отсюда следует вывод, что теплоты дымовых газов хватает для того, чтобы обеспечить конденсацию всего диоксида углерода, извлечённого из продуктов сгорания. Это обстоятельство позволяет применять процессы тригенерации в энерготехнологических комплексах, т.е. одновременно производить электрическую энергию, теплоту и холод. Последовательности процессов можно представить в следующем виде. Природный газ используется в двигателе когенерационной установки, производящей электрическую и тепловую (в виде горячих дымовых газов и воды) энергию. Тепловая энергия дымовых газов когенерационной установки используется в генераторе абсорбционной водоаммиачной холодильной машины для выработки холода при температуре  $-35$  °С, который расходуется для ожижения  $CO_2$  в верхнем каскаде ХУУ.

Однако более выгодно утилизировать теплоту всех трёх тепловых источников в паротурбинной уста-

новке (ПТУ), работающей на пентане, для выработки дополнительного количества электроэнергии [8]. Рис. 5 иллюстрирует технологическую схему энерготехнологического комплекса, использующего когенерационную и паротурбинную установки. На ней схематично показан подвод теплоты ( $Q_h$ ) от когенерационной и абсорбционно-десорбционной установок к паротурбинной установке. Благодаря эффективной утилизации всех источников тепловой энергии в ПТУ можно произвести дополнительно 30..40 % электроэнергии. Газообразный азот, отбираемый из абсорбера, очищается и осушается в адсорбционных блоках. В табл. 2 приведены характеристики энерготехнологического комплекса, изображённого на рис. 5. Для сравнения в ней указаны характеристики традиционной установки.



**Рис. 5.** Схема энерготехнологического комплекса, использующего когенерационную и паротурбинную установки, со сгоранием природного газа в генераторе  $CO_2$  для получения: электроэнергии ( $W$ ), теплоты ( $Q_h$ ), жидкого диоксида углерода ( $LCO_2$ ) и чистого газообразного азота ( $GN_2$ )

Из данных, представленных в табл. 2, можно заключить, что эффективность разработанного нами энерготехнологического комплекса более чем в 10 раз выше по сравнению с традиционной схемой производства диоксида углерода.

Такие энерготехнологические комплексы можно внедрить в стандартные углекислотные установки или предложенные решения учесть при создании новых углекислотных станций, которые были бы рассчитаны на использование когенерационной и паротурбинной установок. Энерготехнологические комплексы могут производить до 2000 кВт электроэнергии; 1000 кг/ч жидкого низкотемпературного диоксида углерода и 5250 м<sup>3</sup>/ч чистого газообразного азота. Они характе-

ризуются высоким значением эксергетического КПД (до 40 %) и антиэмиссионным эффектом, связанным с производством электрической энергии на месте и полным извлечением диоксида углерода из продуктов сгорания, что свидетельствует также и об их высокой экологической эффективности [8,9].

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами разработан ряд предложений для улучшения характеристик находящихся в эксплуатации углекислотных станций. Одно из них позволяет использовать сторонний дымовой газ в углекислотной станции. Это решение даёт возможность почти на 30 % снизить расход природного газа при сохранении на прежнем уровне производства низкотемпературного жидкого диоксида углерода.

Для дальнейшего снижения затрат необходимо повышать эффективность узла абсорбции/десорбции. При переходе с МЭА-абсорбента на МДЭА-абсорбент удаётся уменьшить расход теплоты.

В результате использования более совершенных процессов, способов и циклов производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода можно создавать новые энерготехнологические комплексы. В них при потреблении только природного газа удастся производить электрическую и тепловую энергию, жидкий низкотемпературный диоксид углерода и газообразный азот.

Указанные технологические решения, направленные на улучшение энергетических характеристик углекислотных установок, позволяют: полностью использовать значительный энергетический потенциал природного газа; обеспечить высокую степень утилизации произведённой теплоты; произвести дополнительный продукт — чистый газообразный азот; снабдить потребителя собственной электроэнергией, теплотой; развить инфраструктуру предприятия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Пименова Т.Ф.** Производство и применение сухого льда, жидкого и газообразного диоксида углерода. — М.: Лёгкая и пищевая пром-сть, 1982. — 208 с.

2. Холодильная техника. Энциклопедический справочник в 2-ух книгах/ Книга 2-ая. Применение холода в промышленности и на транспорте. — М.: Госторгиздат, 1961. — 575 с.

3. **Тезиков А.Д.** Производство и применение сухого льда. — М.: Госторгиздат, 1960. — 128 с.

4. Производство сжиженной двуокиси углерода с помощью абсорбционной аммиачной холодильной машины,

**Таблица 2.** Характеристики энерготехнологического комплекса (ЭК) и традиционной установки (ТУ)

Наименование	ТУ	ЭК
Расход природного газа, кг/ч (м <sup>3</sup> /ч):	365 (510)	365 (510)
— в когенерационной установке	—	219 (306)
— в генераторе $CO_2$	—	146 (204)
Количество производимого низкотемпературного $CO_2$ , кг/ч	1000	1000
Количество производимого азота, м <sup>3</sup> /ч	—	5250
Затраты электроэнергии, кВт	340	350
Производимая электроэнергия (брутто), кВт	—	1950
— в когенерационной установке, кВт	—	1170
— в паротурбинной установке, кВт	—	780
Эксергетический КПД	4	41,4

использующей тепло дымовых газов/ **Р.Л. Данилов, Л.А. Тарасенко, А.Я. Величанский и др.**// Холодильная техника. — 1975. — № 9. — С. 23-27.

5. **Лавренченко Г.К., Копытин А.В., Швец С.Г.** Совершенствование комплексов для производства жидкого низкотемпературного диоксида углерода из дымовых газов. 2. Снижение энергопотребления в каскадных установках среднего давления// Технические газы. — 2004. — № 1. — С. 48-52.

6. **Михеев В.П.** Газовое топливо и его сжигание. — Л.: Недра, 1966. — 328 с.

7. Применение двухконтурных паротурбинных энергоустановок на низкокипящих рабочих телах в условиях гео-

термальных месторождений Украины/ **А.А. Долинский, В.Н. Клименко, Б.Д. Билека и др.**// Промышленная теплотехника. — 2000. — № 3. — С. 30-42.

8. **Лавренченко Г.К., Копытин А.В.** Энерготехнологические комплексы на природном газе с когенерационной и паротурбинной установками для производства электрической энергии, жидкого диоксида углерода и газообразного азота// Технические газы. — 2005. — № 2. — С. 11-21.

9. **Лавренченко Г.К., Копытин А.В.** Энерготехнологические комплексы на природном газе с когенерационной установкой и тепловым насосом для производства электрической энергии, жидкого диоксида углерода и газообразного азота// Технические газы. — 2005. — № 3. — С. 15-24.