

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

УДК 621.594; 575,3; 536.7; 482

Підвищення термодинамічної ефективності виробництва і використання діоксиду вуглецю

Г. К. Лавренченко¹, Б. Г. Грудка²✉¹ТОВ «Інститут низькотемпературних енерготехнологій», а/с 188, Одеса, 65026, Україна;²Одеська національна академія харчових технологій, вул. Дворянська, 1/3, Одеса, 65082, Україна✉ e-mail: ¹lavrenchenko.g.k@gmail.com; ²bogdangennadievich@gmail.comORCID: ¹<https://orcid.org/0000-0002-8239-7587>; ²<https://orcid.org/0000-0003-1200-5442>

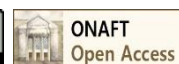
У цій статті досліджується комплекс проблем, починаючи від отримання газоподібного діоксиду вуглецю з різних джерел постачання та завершуючи аналізом характеристик вуглекислотних установок. Удосконалення вуглекислотних установок безпосередньо пов'язано з підвищенням ефективності застосовуваних в них процесів, способів і схем. Приділено увагу економічному отриманню CO₂ з продуктів згорання природного газу. Пропонується заміна в абсорбційно-десорбційній установці абсорбенту MEA на абсорбент МДЕА (метилдіетаноламін), що дозволить заощадити гріючий пар і зменшити кратність циркуляції розчину. Розглянуто два типи вуглекислотних станцій, що працюють на природному газі: традиційної технологічної побудови; і з новими схемами, в яких застосовуються процеси когенерації та тригенерації. В даний час вважається, що доцільніше виробляти один універсальний продукт – низькотемпературний рідкий діоксид вуглецю, який легко можна трансформувати в будь-який інший його вид і необхідний стан. Обґрунтовано зниження енергетичних витрат в установках традиційного типу. На їх основі можна проводити модернізацію і реконструкцію існуючих вуглекислотних станцій. Показано, що при використанні продуктів згорання від стороннього джерела, наприклад, котельні установки, вуглекислотна станція для виробництва тієї ж кількості низькотемпературного рідкого діоксиду вуглецю буде витрачати, як мінімум, на 30% менше природного газу. Включення когенераційної установки до складу вуглекислотної станції дозволить одночасно виробляти крім рідкого діоксиду вуглецю, також електроенергію і теплоту. Утилізація теплових потоків в такій вуглекислотній станції може здійснюватися в паротурбінній установці, яка генерує додатково до 40% електроенергії. Видалення кисню з димових газів і повне осушення і очищення викидного потоку з абсорбера дозволяє отримати чистий газоподібний азот як додатковий продукт. Ексергетичний ККД запропонованого енерготехнологічного комплексу досягає 40%, тобто в 10 разів перевищує його значення для традиційних вуглекислотних станцій.

Ключові слова: Діоксид вуглецю; Абсорбент; Природний газ; Утилізація теплоти; Абсорбційна холодильна машина; Паротурбінна установка; Ефективність; Ексергетичний ККД

doi: <https://doi.org/10.15673/ret.v56i3-4.1948>

© The Author(s) 2020. This article is an open access publication

This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY)

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

1. Вступ

Діоксид вуглецю застосовується в різних галузях харчової та хімічної промисловості, маши-

нобудуванні, металургії, енергетиці, в сільському господарстві і т.д.

Технологія його виробництва залежить від виду джерел сировини, а енергетичні витрати – від

досконалості термодинамічних циклів, схем і устаткування.

Розглянемо різні способи виробництва CO_2 в газоподібному і конденсованому станах, проаналізуємо запропоновані способи підвищення їх ефективності.

Для виробництва CO_2 використовуються чотири його основні джерела сировини і відповідно чотири різні технологічні схеми установок: гази бродіння (виробництво спирту, пива), димові гази (спалювання палива), гази конверсії у виробництві аміаку і вуглекислота природного походження. Технології і установки, що використовуються в процесах отримання CO_2 , мають ряд особливостей, обумовлених видом сировини.

Так, в процесах бродіння при виробництві спирту, пива виходить велика кількість чистого газоподібного CO_2 (на 1 кг спирту доводиться 0,95 кг діоксиду вуглецю). Основна перевага даного методу виробництва діоксиду вуглецю полягає в

тому, що можна повністю виключити абсорбційно-десорбційну систему його очищення завдяки високій концентрації кінцевого продукту у вихідній сировині. Для отримання чистого діоксиду вуглецю з продуктів бродіння досить організувати очищення газу від крапель рідини, органічних домішок і не допускати попадання повітря в газ. Очищений і осушений діоксид вуглецю надходить в холодну частину установки для його подальшого зрідження. На жаль, якість одержуваного з цієї сировини діоксиду вуглецю не завжди влаштовує споживачів. Він виявляється насиченим продуктами бродіння.

З газів конверсії метану отримують суміш $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CO}_2$. Залежно від кінцевої схеми, прийнятої в виробництві аміаку, склад газової суміші, що відходить, може бути різним. Але у всіх випадках справедливо наступне співвідношення: на 1 кг виробленого аміаку припадає приблизно 2,5 кг діоксиду вуглецю (рис. 1).

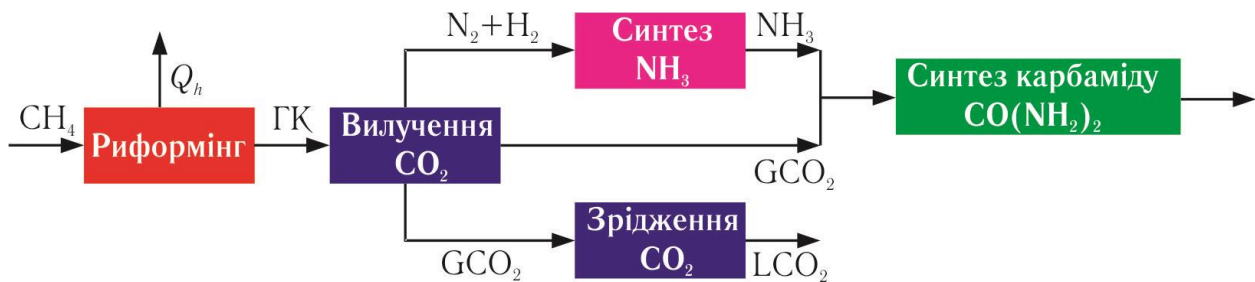


Рисунок 1 – Технологічна схема виробництва діоксиду вуглецю (CO_2) і азотоводородної суміші ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) з газів конверсії (ГК) метану, які можуть використовуватися для виробництва карбаміду: Q_h – теплота реакції; GCO_2 , LCO_2 – газоподібний і рідкий діоксид вуглецю, відповідно

Виробництво CO_2 з сировини, яка видобувається з надр Землі, ґрунтується на отриманні його з насиченої газом мінеральної води. Велика кількість діоксиду вуглецю міститься в природних карбонатах MgCO_3 , CaCO_3 . Розкладання природних карбонатів виробляється в процесах отримання з них цементу, вапна, магнезії та ін. В якості побічного продукту випалу тут утворюється димовий газ з вмістом діоксиду вуглецю до 40%.

Отримання діоксиду вуглецю з димових газів, засноване на абсорбційно-десорбційному методі, відрізняється складністю і відносно невисокою енергетичною ефективністю. Із-за цього, а також зростання цін на природний газ, собівартість діоксиду вуглецю істотно зростає в порівнянні з раніше описаними способами. Вказана обставина є наслідком того, що продукти горіння – димові гази містять всього 9-20% діоксиду вуглецю. Таким

чином, для отримання чистого кінцевого продукту необхідно CO_2 спочатку витягти, використовуючи складний абсорбційно-десорбційний спосіб (рис. 2).



Рисунок 2 – Виробництво рідкого діоксиду вуглецю (LCO_2) з продуктів згоряння (ДГ – димові гази)

Слід зазначити, що даний метод має і незаперечну перевагу. Він може бути реалізований як незалежне виробництво, а саме без жорсткого зв'язку з будь-яким основним виробництвом, на відміну від раніше описаних методів. Відповідно, його потужності будуть визначатися потребою в діоксиді вуглецю, а не можливостями основного виробництва.

Відомо, що при спалюванні природного газу (ПГ) отримують димові гази і теплоту [1-4], а в якості поглиначів CO₂ використовують розчини моноетаноламіна, поташу або соди. Найбільш поширеним абсорбентом є розчин моноетаноламіна (МЕА).

До складу традиційної вуглекислотної станції входить: вузол очищення і охолодження потоку димових газів (содовий і/або водяний скрубери, в яких відбувається охолодження і очищення потоку від сірчистого газу); вузол вилучення CO₂ (абсорбер, теплообмінна група, десорбер, блок очищення діоксиду вуглецю); вузол компримування CO₂ (установка з виробництва рідкого діоксиду вуглецю); вузол регенерації моноетаноламіна (не завжди є в наявності); система охолодження циркулюючої води (градирня); вузол наповнення реципієнтів та ізотермічних ємностей виробленим продуктом.

Незважаючи на стандартний набір вузлів і апаратів, що входять до складу вуглекислотної станції, існують розбіжності у реалізованих циклах виробництва рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю. Зараз переважно експлуатуються холодильні вуглекислотні установки (ХВУ), що працюють по циклу високого тиску (ЦВТ) (тиск нагнітання газоподібного CO₂ – 7 МПа), і тільки невелика їх частина (нові установки або установки зарубіжних фірм) – по циклу середнього тиску (ЦСТ) 1,5-1,8 МПа. Це пояснюється тим, що вуглекислотні установки традиційного типу відповідно до розроблених проектів призначалися для виробництва високотемпературного діоксиду вуглецю, низькотемпературного діоксиду вуглецю і сухого льоду. В даний час вважається, що доцільніше виробляти один універсальний продукт – низькотемпературний рідкий діоксид вуглецю,

Аналіз показує, що CO₂, який отримується з продуктів конверсії ПГ, характеризується високою якістю і відносно невеликими витратами. Тому суттєвого вдосконалення потребують в основному способи виробництва діоксиду вуглецю, засновані на спалюванні природного газу. Проаналізуємо недоліки застосовуваних схем і технологій, а також шляхи їх подолання та значного поліпшення.

3. Основні напрямки вдосконалення вуглекислотних установок, які використовують природний газ

Вивчення показників роботи і характеристик,

вуглекислотних установок і станцій, які перебувають в експлуатації, дозволяє окреслити такі основні напрями та шляхи їх вдосконалення:

1. У ХВУ, що працюють по ЦВТ, слід переходити на вуглекислотні компресори «сухого» стиснення, які всмоктують газ з тиском, рівним тиску десорбції CO₂; необхідно включати до складу ХВУ низькотемпературну холодильну машину з невеликою холодопродуктивністю для переохолодження рідкого CO₂ перед його дроселюванням в ізотермічну ємність з метою збільшення виходу продуктового CO₂.

2. Замінити в абсорбційно-десорбційній установці (АДУ) абсорбент МЕА на МДЕА (метилдіетаноламін) або на новий більш ефективний, що дозволить заощадити гріючий пар (який може бути також продуктом) і зменшити кратність циркуляції розчину (з одночасним зниженням енерговитрат).

3. Знижувати витрати природного газу за рахунок використання димових газів від інших джерел (якщо є на підприємстві котельні установки, що виробляють технологічну водяну пару і гарячу воду).

4. Ефективно використовувати високий енергетичний потенціал природного газу для вироблення електроенергії і теплоти в когенераційній установці, а потім продукти згоряння направляти в АДУ для поділу.

5. Ефективно утилізувати теплоту димових газів і газоподібного діоксиду вуглецю на виході з десорбера з метою вироблення холоду або додаткової кількості електроенергії.

6. Виробляти азот як додатковий продукт, в компримованому або рідкому вигляді (при необхідності).

Зупинимося детальніше на розгляді зазначених напрямків.

4. Поліпшення характеристик установок традиційного типу, заснованих на згорянні природного газу

Для підвищення ефективності ХВУ, які знаходяться в роботі і використовують ЦВТ, можна запропонувати кілька рішень.

4.1. Використання теплоти димових газів для виробництва холоду

Для цього необхідно застосувати абсорбційну бромістолітєву машину, що використовує теплоту

димових газів. Дана АБХМ буде виробляти холодну воду з температурою $+7...+12$ °С, яку доцільно направити на конденсацію діоксиду вуглецю. Компримування CO_2 в багатоступеневому вуглекислотному компресорі зазвичай здійснюється до 6,5 МПа при температурі конденсації $+25$ °С.

Перевагою даного рішення є: 1) температура конденсації діоксиду вуглецю не буде залежати від температури навколишнього середовища; 2) температура конденсації стає нижче на $10-15$ °С в порівнянні з тим значенням, що відповідає тиску насичення CO_2 , і досягає значення $+10$ °С, тобто рідкий діоксид вуглецю переохолоджується перед його дроселюванням; 3) зниження температури конденсації діоксиду вуглецю до $+10$ °С дозволяє, відповідно, знизити і кінцевий тиск нагнітання газоподібного CO_2 (до 4,5 МПа замість 6,5 МПа), що в свою чергу позитивно відбивається на енерговитратах.

Однак теплоту димових газів можна використовувати більш ефективно, якщо застосувати абсорбційну водоаміачну холодильну машину (АВХМ). З її допомогою вдасться виробляти холод на рівні температур $-30...-35$ °С. Дане рішення є більш раціональним і сприяє переходу на каскадний цикл середнього тиску, що призводить до більшого енергозбереження. Але можуть виникати і труднощі, викликані тим, що комплектну АВХМ в даний час ніхто серійно не виготовляє. Замість АВХМ можна застосовувати низькотемпературні компресорні холодильні машини і поршневі вуглекислотні компресори середнього тиску.

У деяких випадках на підприємствах використовують аміачні компресорні холодильні машини для вироблення охолодженої води для забезпечення нею процесу конденсації CO_2 .

У будь-якому випадку для стабілізації процесу конденсації і виробництва рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю слід застосовувати холодильні машини (доцільніше і ефективніше – АВХМ) для переохолодження рідкого діоксиду вуглецю перед дроселюванням до $+10$ °С.

Якщо ж немає можливості використовувати теплоту димових газів, то можна звернути увагу (і тим самим утилізувати) на викидні джерела теплоти у вигляді гарячої води і водяної пари, наявних на багатьох підприємствах, або холодні джерела. Як холодне джерело може виступати артезіанська вода. Її використання робить набагато ефективніше будь-який термодинамічний цикл за рахунок компримування діоксиду вуглецю до більш низь-

ких тисків.

Тепер розглянемо другий напрямок зниження витрат при виробництві CO_2 , що сприяє суттєвому (до 40%) збільшенню виходу продуктового низькотемпературного діоксиду вуглецю.

4.2. Застосування переохолодження рідкого CO_2 після конденсатора

З цією метою можна використовувати низькотемпературну холодильну машину (ХМ). Треба враховувати, що існує оптимальна температура, відповідна мінімуму питомих енерговитрат при виробництві рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю. Дослідження включення малої ХМ в ХВУ, що працює за циклом високого тиску, показало, що оптимальною температурою переохолодження є -20 °С. Для цього досить встановити ХМ з температурою кипіння холодоагенту $-25...-30$ °С.

Покажемо, як поліпшуються показники ХВУ, що виробляє низькотемпературний рідкий діоксид вуглецю при використанні переохолодження CO_2 (табл. 1).

Таблиця 1 – Характеристики циклу, що реалізується у вуглекислотній холодильній установці високого тиску для виробництва низькотемпературного рідкого діоксиду вуглецю

| Тип циклу | Тиск нагнітання p , МПа | Температура конденсації CO_2 t_k , °С | Температура дроселювання CO_2 $t_{др}$, °С | Ступінь сухості CO_2 x | Питоме енергоспоживання $N_{пит}^*$, кВтгод/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 |

Примітка: *) *Питома витрата електроенергії віднесена до кількості виробленого рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю, при стисненні 1000 кг/год газоподібного CO_2 в вуглекислотному компресорі.*

У табл. 1 перший варіант роботи ХВУ відображає витрати енергії при виробництві низькотемпературного рідкого CO_2 в термодинамічному циклі з дроселюванням рідини, що має температуру її конденсації. Після дроселювання частка утвореної пари CO_2 становить 46%, що обумовлює низьку ефективність і значні втрати в установці.

Другий варіант роботи установки передбачає використання артезіанської води, яка дозволяє переохолодити рідкий діоксид вуглецю перед дроселем до 20 °С. Це рішення дозволяє знизити кількість утвореної пари і тим самим збільшити вихід рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю на 15-17%. При цьому додаткові енерговитрати незначні і витрачаються на привід насосів, що подають воду. У третьому варіанті циклу застосовується АБХМ, що використовує теплоту димових газів і забезпечує як конденсацію, так і переохолодження високотемпературного діоксиду вуглецю до +10°С. Дане рішення на третину знижує втрати CO₂. Енерговитрати, пов'язані з включення АБХМ в вуглекислотну холодильну машину, співмірні з витратами при організації роботи по другому варіанту.

Подальшого підвищення ефективності ХВУ можна досягти за рахунок низькотемпературної холодильної машини для переохолодження рідкого CO₂ після конденсатора. З її допомогою рідкий CO₂ охолоджується до оптимальної температури,

яка відповідає максимуму продуктивності і, крім цього, забезпечує працездатність блоку осушення. Дослідження роботи блоків осушення діоксиду вуглецю показали, що при правильній її організації витрата газоподібного діоксиду вуглецю на їх регенерацію становитиме 3-5% від компримованого потоку CO₂. У зв'язку з цим переохолодження рідкого CO₂ перед дроселем до температури -20 °С знижує втрати CO₂ після його дроселювання до 5%. У ці 5% закладені втрати CO₂ від теплопритоків з навколишнього середовища (1-2%) і його витрата на регенерацію адсорбенту (3-4%).

Останній (четвертий) із запропонованих варіантів (рис. 3) дозволяє значно (від 25 до 40%) збільшити вихід рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю, кількість якого досягає 95 ... 97% від поданого в конденсатор після стиснення в компресорі. Про ефективність запропонованих шляхів вдосконалення ХВУ свідчить також зниження питомої витрати електроенергії від 0,21 до 0,13 кВтгод/кг.

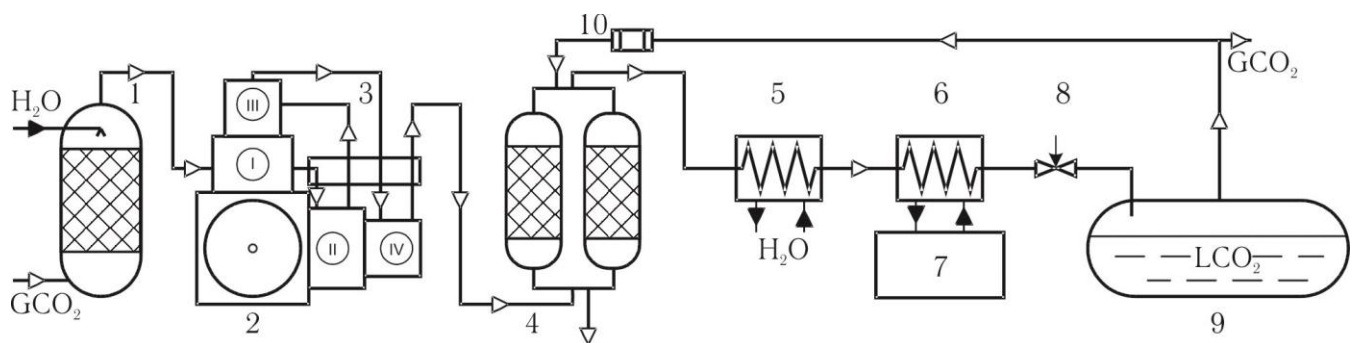


Рисунок 3 – Схема холодильної вуглекислотної установки:

1 – скруббер; 2 – вуглекислотний поршневий компресор багатоступеневого стиснення; 3 – холодильник; 4 – блок осушення; 5 – водяний конденсатор; 6 – випарник ХМ; 7 – низькотемпературна холодильна машина; 8 – дросельний вентиль; 9 – ізотермічна сміть для збору низькотемпературного рідкого діоксиду вуглецю; 10 – електричний обігрівач блоку осушення; GCO₂, LCO₂ – газоподібний і рідкий діоксид вуглецю, відповідно

У ХВУ (рис. 3) конденсацію CO₂ можна здійснити у водяному конденсаторі 5 не тільки водопровідною водою, як у варіанті 1, але також за допомогою артезіанської води (варіант 2) або охолодженої води, яка подається з АБХМ (варіант 3). Це дозволить знизити навантаження на низькотемпературну ХМ, а значить знизить її енергоспоживання.

Що стосується циклів середнього тиску, то в них можна використовувати АБХМ (абсорбційну водоаміачну холодильну машину) замість звичайно застосовуваних компресорних ХМ. Однак як у першому, так і в другому випадках, використову-

ючи непридатні джерела теплоти в АБХМ, можна отримувати холодну воду для охолодження міжступеневих і кінцевих холодильників вуглекислотних компресорів і холодильних машин, а також для зниження температури газоподібного CO₂ в водяному скруббері. Наявність непридатного теплового джерела на підприємстві дозволяє використовувати його в зимову пору року для опалення виробничих приміщень, а в літній – для вироблення холоду і в технологічних процесах.

Встановимо, яке місце запропоноване удосконалення займає в порівнянні з каскадною схемою.

Аналіз різних термодинамічних циклів виробництва рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю показав, що найбільш вигідно з цією метою застосовувати вуглекислотний компресор середнього тиску з холодильною машиною для зрідження CO₂. Питомі витрати електроенергії на виробництво рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю в каскадній схемі складуть 0,13 кВтгод/кг CO₂ замість (0,16-0,2) кВтгод/кг CO₂, що притаманне традиційним установкам [5]. Однак, як нами було показано, ефективність виробництва рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю по циклу високого тиску можна довести до ефективності установок, що реалізують цикл середнього тиску. Показники, як можна помітити, дуже близькі: 0,134 кВтгод/кг (для циклів високого тиску, див табл. 1).

Не слід забувати, що підвищення ефективності циклів виробництва рідкого діоксиду вуглецю слід здійснювати одночасно з підвищенням якості виробленого продукту. А для цього необхідно вирішувати ряд завдань, пов'язаних з поліпшенням очищення діоксиду вуглецю від мастила, вологи і домішок, що містяться в ньому. Всі ці заходи передбачають, що для підвищення якості виробленого рідкого діоксиду вуглецю слід: 1) перевести вуглекислотні компресори на «сухе» компримування, тобто відмовитися від змащування циліндрів компресора; 2) встановити нові сепаратори-вологівіддільники зі ступенем очищення, що досягає 99,99%; 3) використовувати нові адсорбенти, що дозволяють ефективно осушувати діоксид вуглецю; 4) використовувати ректифікаційні колони для очищення рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю від домішок CO та ін. газів.

4.3. Використання інших джерел димових газів

Отримання діоксиду вуглецю з димових газів може бути здійснено двома способами: з виробництвом водяної пари або без її вироблення. Відмінною особливістю таких установок є конструктивне виконання парового котла і десорбера. При виробництві водяної пари паровий котел і кип'ятильник розчину розташовані окремо, а при реалізації схеми без застосування водяної пари – суміщені в апараті, який називається генератором CO₂.

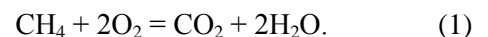
У першому випадку теплоту, що одержується при спалюванні природного газу, використовують для виробництва водяної пари, частина якої (50-70%) витрачається на процес десорбції CO₂ з розчину MEA. У другому випадку вся отримана теп-

лота передається безпосередньо розчину абсорбенту.

Даним установкам притаманний недолік, викликаний виробництвом надмірної кількості теплоти, що досягає 30-40%. Для підвищення ефективності використання теплоти і зниження енерговитрат вуглекислотними установками можна застосовувати абсорбційну водоаміачну холодильну машину (АВХМ) для конденсації CO₂. Це дозволить в такій каскадній схемі знизити питомі витрати електроенергії на виробництво рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю на 23% (з 0,13 до 0,1 кВтгод/кг CO₂) в установках, що реалізують цикл середнього тиску [5]. Або ж в установках, що реалізують цикл високого тиску і виробляють низькотемпературний діоксид вуглецю, знизити до 0,13 кВтгод/кг CO₂. Надлишків теплоти достатньо для того, щоб за допомогою АВХМ забезпечити зрідження всього діоксиду вуглецю, вилученого з продуктів згорання. Таким чином, отриманої в таких станціях теплоти достатньо для забезпечення нею як процесу десорбції CO₂ з розчину абсорбенту, так і генератора АВХМ.

Використання надлишку водяної пари або гарячих димових газів дозволяє підвищити ефективність системи виробництва діоксиду вуглецю за рахунок зниження витрат природного газу при збереженні того ж виробництва діоксиду вуглецю. Це можливо здійснити, якщо на підприємстві є котельня установка, яка викидає димові гази в атмосферу. Їх можна використовувати в установці з виробництва діоксиду вуглецю.

Розрахунковим шляхом покажемо, якою мірою можна знизити витрату природного газу. Запишемо основну реакцію стехіометричного горіння метану, так як природний газ в основному складається з нього:



З реакції слід, що при спалюванні 1 моля CH₄ в середовищі кисню повітря (2 моля O₂) утворюється 1 моль CO₂ і 2 моля H₂O. З урахуванням мольних мас речовин, що входять в реакцію, її можна уявити в масових еквівалентах в перерахунку на витрату 1 кг CH₄. Отримаємо наступне співвідношення:



Нижча теплотворна здатність метану становить $Q_c^H = 35,6 \text{ МДж/м}^3$ (49,7 МДж/кг). Питома ви-

трата теплоти у вигляді водяної пари (ВП) на забезпечення процесу десорбції CO_2 з розчину абсорбенту за даними [1] становить від 4 до 6 кг ВП на кг CO_2 , яку можна представити у вигляді питомої витрати теплоти на регенерацію розчину абсорбенту $q_{\text{МЕА}} = 9000 \dots 13000$ кДж/кг CO_2 . Таким чином, якщо прийняти питому витрату теплоти $q_{\text{МЕА}} = 11000$ кДж/кг CO_2 і термічний ККД парового котла $\eta_{\text{ПК}} = 0,85$ згідно [6], то можна знайти витрату природного газу, теплота згоряння якого буде використовуватися на забезпечення процесу десорбції:

$$G_{\text{CH}_4} = \frac{G_{\text{CO}_2} \cdot q_{\text{МЕА}}}{Q_{\text{н}}^c \cdot \eta_{\text{ПК}}} \quad (3)$$

При підстановці відомих даних в рівняння (3) отримаємо витрату природного газу $G_{\text{CH}_4} = 0,716$ кг. Таким чином, витрату природного газу можна знизити на $(1 - 0,716)$, тобто на 0,284 кг (28,4%).

Результат свідчить про те, що навіть в існуючих в експлуатації вуглекислотних установках, які були спроектовані в 70-80-ті рр. минулого століття, можна досягти зниження витрат природного газу до 30%, при цьому зберігаючи паспортну продуктивність по діоксиду вуглецю за рахунок використання сторонніх димових газів (за умови, що не потрібна водяна пара на інші технологічні процеси).

Створюючи нові вуглекислотні станції, в яких застосовуються сучасні абсорбенти і більш ефективні парові котли з термічними ККД 0,92 ... 0,98, витрату природного газу можна знизити на 50% за рахунок використання димових газів, в якості додаткової сировини, від найближчих котельних установок і водогрійних котлів.

Розглянемо приклад. На підприємстві є вуглекислотна установка для виробництва 1000 кг/год рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю, яка споживає 510 м³/год природного газу. Витрата природного газу обумовлена необхідністю виробництва заданої кількості діоксиду вуглецю. Однак в установці є надлишок теплоти у вигляді виробленої водяної пари або теплоти димових газів. Якщо знизити витрату природного газу настільки, щоб тільки позбутися від надлишків теплоти, а відсутню частину димових газів, які несуть в собі CO_2 , направити в вуглекислотну установку із заводської котельні, то буде забезпечуватися її працездатність і виконуватися всі матеріальні та енергетичні баланси.

Аналіз використання додаткової кількості ди-

мових газів від котельні в існуючій вуглекислотній станції показав, що витрату природного газу можна знизити на 30% або на 153 м³/год. При цьому продуктивність установки залишається колишньою, тобто на рівні 1000 кг/год.

Подальший розвиток схем виробництва рідкого діоксиду вуглецю і підвищення їх ефективності пов'язано як з раціональним застосуванням димових газів для виробництва додаткового продукту – азоту, так і з використанням внутрішньої енергії самого природного газу в когенераційних установках для вироблення електроенергії.

5. Когенераційні і тригенераційні установи, що використовують природний газ

Зупинимося на аналізі більш ефективних способів виробництва діоксиду вуглецю з одночасним отриманням електричної і теплової енергії (застосування когенераційної установки), а також газоподібного азоту [7,8].

Удосконалення систем, що використовують природний газ, дозволяє вийти на новий рівень виробництва рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю без споживання електроенергії. Це стає можливим при ефективній реалізації внутрішньої енергії палива і утилізації отриманої при цьому теплоти. Так як природний газ є високоенергетичним паливом, то доцільніше використовувати його спочатку для виробництва електроенергії і теплоти, а потім виділити з димових газів газоподібний азот і газоподібний діоксид вуглецю для подальшого зрідження останнього.

Таке ефективне використання внутрішньої енергії природного газу можна здійснити в газопоршневих когенераційних установках. Теплоту утворених димових газів раціонально застосувати в паротурбінних установках з низькотемпературним робочим тілом для виробництва додаткової електроенергії [7]. Можна за допомогою цієї теплоти виробляти і холод в тепловикористальних холодильних машинах, який буде витрачатися усередині комплексу. Все це дозволяє створити автономно і ефективно діючі енерготехнологічні комплекси, що використовують тільки природний газ, з метою вироблення електроенергії, теплоти, рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю і чистого газоподібного азоту (рис. 4).

Однак пряме включення когенераційної установки в схему вуглекислотної установки може і не дати бажаного результату, так як існує ряд проб-

лем, які негативно впливають на процеси виробництва діоксиду вуглецю і чистого газоподібного азоту. Коротко зупинимося на них.

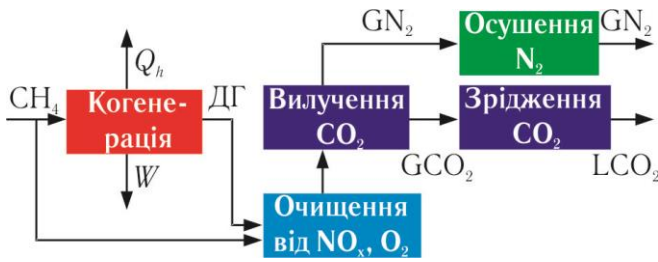


Рисунок 4 – Технологічна схема виробництва електроенергії (W), теплоти (Q_h), рідкого діоксиду вуглецю (LCO_2) і чистого газоподібного азоту (GN_2)

Перша проблема – наявність кисню в димових газах. Друга проблема – недостатньо високий температурний потенціал виробленої теплоти. Він в когенераційній установці (у вигляді гарячої води з температурою $90\text{ }^\circ\text{C}$) дійсно низький. Для процесу десорбції CO_2 з розчину абсорбенту потрібна теплота (водяна пара або димові гази) з температурою не нижче $130 \dots 140\text{ }^\circ\text{C}$.

Для вирішення зазначених вище проблем потрібно забезпечити повне видалення кисню з продуктів згоряння. При цьому природний газ повинен використовуватися в стандартній когенераційній установці для виробництва електроенергії, теплоти і димових газів, з яких в ній потім виділяються діоксид вуглецю і азот. Димовий газ можна очистити від кисню, тобто привести його склад до стехіометричного, за рахунок додавання до нього частини природного газу. Таке дожигання кисню можна здійснити двома способами.

Для використання першого способу пропонується застосувати спеціальний паливник, що працює за рахунок спалювання природного газу в середовищі кисню димових газів [6]. У ньому димовий газ виступає в якості окислювача, але тільки з меншим вмістом кисню, на відміну від повітря. При цьому буде вироблятися додаткова кількість теплоти досить високого потенціалу, яку необхідно відводити від котельного агрегату. В цьому випадку вирішується одночасно і друга проблема – виробництво теплоти високого потенціалу. Основною перевагою такого способу є простота його виконання.

При реалізації другого способу пропонується використовувати каталітичне горіння природного газу в середовищі кисню димових газів [7,8]. Так

як димовий газ в основному складається з діоксиду вуглецю, азоту, водяної пари і кисню і на виході з когенераційної установки має температуру близько $500\text{ }^\circ\text{C}$, то доцільно здійснювати парокисневу каталітичну конверсію природного газу. Димовий газ змішується в змішувачі з природним газом і надходить в трубний простір реактора, який заповнений каталізатором. В результаті процесу каталітичної конверсії виходить водень H_2 і оксид вуглецю CO . Кисень димового газу в реакції з H_2 і CO утворює пари води і CO_2 . Вироблена одночасно з цим теплота використовується для підігріву розчину МЕА в десорбері. В результаті забезпечується стехіометричний склад димових газів (газів конверсії).

Як нами вже зазначалося, у вуглекислотній установці, що працює на природному газі, існують потоки теплоти, температурний потенціал яких корисно не використовується. До таких теплових потоків відноситься димовий газ, який має температуру $350\text{ }^\circ\text{C}$. У когенераційній установці є гаряча вода з системи охолодження двигуна, температура якої може досягати $96\text{ }^\circ\text{C}$.

Теплоти димових газів, як показав аналіз, досить для забезпечення нею абсорбційної водоаміачної холодильної машини (АВХМ), що виробляє холод при температурі $-35\text{ }^\circ\text{C}$. Цей холод можна використовувати для зрідження всього діоксиду вуглецю при реалізації ЦСТ в ХВУ.

Це дозволить знизити питомі витрати електроенергії на виробництво рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю на 23% (з $0,138$ до $0,11$ кВтгод/кг CO_2), що характерно для установок, що працюють за циклом середнього тиску [5], або ж до $0,139$ кВтгод/кг CO_2 – для установок, що працюють за циклом високого тиску.

Звідси випливає висновок, що теплоти димових газів вистачає для того, щоб забезпечити конденсацію всього діоксиду вуглецю, вилученого з продуктів згоряння. Ця обставина дозволяє застосовувати процеси тригенерації в енерготехнологічних комплексах, тобто одночасно виробляти електричну енергію, теплоту і холод. Послідовності процесів можна представити в наступному вигляді. Природний газ використовується в двигуні когенераційної установки, що виробляє електричну і теплову (у вигляді гарячих димових газів і води) енергію. Теплова енергія димових газів когенераційної установки використовується в генераторі абсорбційної водоаміачної холодильної машини для вироблення холоду при температурі

-35 °С, який витрачається для зрідження CO₂ в верхньому каскаді ХВУ.

Однак більш вигідно утилізувати теплоту всіх трьох теплових джерел в паротурбінній установці (ПТУ), що працює на пентані, для вироблення додаткової кількості електроенергії [8]. Рис 5 ілюструє технологічну схему енерготехнологічного комплексу, що використовує когенераційну і паротурбінну установи.

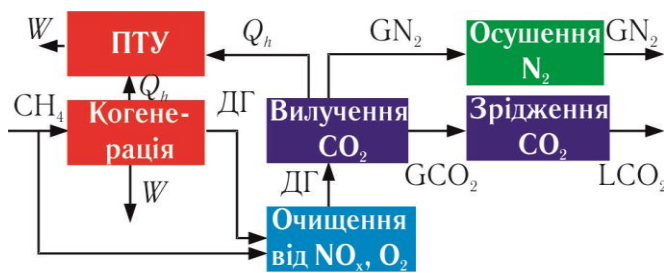


Рисунок 5 – Схема енерготехнологічного комплексу, який використовує когенераційну і паротурбінну установи зі згоранням природного газу в генераторі CO₂ для отримання: електроенергії (W), теплоти (Q_h), рідкого діоксиду вуглецю (LCO_2) і чистого газоподібного азоту (GN_2)

На ній схематично показано підведення теплоти (Q_h) від когенераційної і абсорбційно-десорбційної установок до паротурбінної установи. Завдяки ефективній утилізації всіх джерел теплової енергії в ПТУ можна зробити додатково 30 ... 40% електроенергії. Газоподібний азот, що відбирається з абсорбера, очищається і осушується в абсорбційних блоках. У табл. 2 наведені характеристики енерготехнологічного комплексу, зображеного на рис. 5. Для порівняння в ній вказані характеристики традиційної установи.

Таблиця 2 – Характеристики енерготехнологічного комплексу (ЕК) і традиційної установи (ТУ)

| Найменування | ТУ | ЕК |
|---|----------|----------|
| Витрата природного газу, кг/год (м ³ /год): | 365(510) | 365(510) |
| - в когенераційній установці | - | 219(306) |
| - в генераторі CO ₂ | - | 146(204) |
| Кількість вироблено низькотемпературного CO ₂ , кг/год | 1000 | 1000 |
| Кількість виробленого азоту, м ³ /год | - | 5250 |
| Витрачена потужність, кВт | 340 | 350 |
| Вироблена потужність (брутто), кВт: | - | 1950 |

Продовження таблиці 2

| Найменування | ТУ | ЕК |
|------------------------------|----|------|
| - в когенераційній установці | - | 1170 |
| - в паротурбінній установці | - | 780 |
| Ексергетичний ККД | 4 | 41,4 |

З даних, представлених в табл. 2, можна зробити висновок, що ефективність розробленого нами енерготехнологічного комплексу більш ніж в 10 разів вище в порівнянні з традиційною схемою виробництва діоксиду вуглецю.

Такі енерготехнологічні комплекси можна впровадити в стандартні вуглекислотні установи або запропоновані рішення врахувати при створенні нових вуглекислотних станцій, які були б розраховані на використання когенераційної і паротурбінної установок. Енерготехнологічні комплекси можуть виробляти до 2000 кВт електроенергії; 1000 кг/год рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю і 5250 м³/год чистого газоподібного азоту. Вони характеризуються високим значенням ексергетичного ККД (до 40%) і антиемісійним ефектом, пов'язаним з виробництвом електричної енергії на місці і повним вилученням діоксиду вуглецю з продуктів згорання, що свідчить також і про їх високу екологічну ефективність [8].

6. Висновки

Розроблено ряд пропозицій для поліпшення характеристик вуглекислотних станцій, що знаходяться в експлуатації. Одна з них дозволяє використовувати сторонній димовий газ у вуглекислотній станції. Це рішення дає можливість майже на 30% знизити витрату природного газу при збереженні на колишньому рівні виробництва низькотемпературного рідкого діоксиду вуглецю.

Для подальшого зниження витрат необхідно підвищувати ефективність вузла абсорбції/десорбції. При переході з МЕА-абсорбенту на МДЕА-абсорбент вдається зменшити витрату теплоти.

В результаті використання досконаліших процесів, способів і циклів виробництва рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю можна створювати нові енерготехнологічні комплекси. У них при споживанні тільки природного газу вдається виробляти електричну і теплову енергію, рідкий низькотемпературний діоксид вуглецю і газоподібний азот.

Зазначені технологічні рішення, спрямовані

на поліпшення енергетичних характеристик вуглекислотних установок, дозволяють: повністю використовувати значний енергетичний потенціал природного газу; забезпечити високий ступінь утилізації виробленої теплоти; виробляти додатковий продукт – чистий газоподібний азот; забезпечити споживача власною електроенергією, теплом; розвинути інфраструктуру підприємства.

Література

1. Піменова Т. Ф. Виробництво і застосування сухого льоду, рідкого і газоподібного діоксиду вуглецю. – М.: Легка і харчова промисловість, 1982. – 208 с.
2. Холодильна техніка. Енциклопедичний довідник в 2-ох книгах / Книга 2-га. Застосування холоду в промисловості і на транспорті. – М.: Госторгіздат, 1961. – 575 с.
3. Тезіков А. Д. Виробництво і застосування сухого льоду. – М.: Госторгіздат, 1960. – 128 с.
4. Данилов Р. Л., Тарасенко Л. А., Величанський А. Я. та ін. Виробництво зрідженого двоокису вуглецю за допомогою абсорбційної аміачної

холодильної машини, що використовує тепло димових газів // Холодильна техніка. – 1975. – № 9. – С. 23-27.

5. Лавренченко Г. К., Копитін О. В., Швець С. Г. Удосконалення комплексів для виробництва рідкого низькотемпературного діоксиду вуглецю з димових газів. 2. Зниження енергоспоживання в каскадних установках середнього тиску // Технічні газети. – 2004. – № 1. – С. 48-52.
6. Міхєєв В. П. Газове паливо і його спалювання. – Л.: Недра, 1966. – 328 с.
7. Долинський А. А., Клименко В. Н., Білека Б. Д. та ін. Застосування двоконтурних паротурбінних енергоустановок на низькокиплячих робочих тілах в умовах геотермальних родовищ України // Промислова теплотехніка. – 2000. – № 3. – С. 30-42.
8. Лавренченко Г. К., Копитін О. В. Енерготехнологічні комплекси на природному газі з когенераційною і паротурбінною установками для виробництва електричної енергії, рідкого діоксиду вуглецю і газоподібного азоту // Технічні газети. – 2005. – № 2. – С. 11-21.

Отримана в редакції 31.08.2020, прийнята до друку 08.12.2020

Improving the thermodynamic efficiency of production and use of carbon dioxide

G. Lavrenchenko¹✉, B. Hrudka²✉

¹«Institute of Low Temperature Energy Technology», POB 188, Odessa, 65026, Ukraine;

²Odessa National Academy of Food Technologies, 1/3 Dvoryanskaya str., Odessa, 65082, Ukraine

✉ e-mail: ¹lavrenchenko.g.k@gmail.com; ²bogdangennadievich@gmail.com

ORCID: ¹<https://orcid.org/0000-0002-8239-7587>; ²<https://orcid.org/0000-0003-1200-5442>

This paper examines a range of issues, from carbon dioxide production from various supply sources to the analysis of the characteristics of carbon dioxide units. The improvement of carbon dioxide units is directly related to increasing the efficiency of the processes, methods and schemes used in them. Attention is paid to the economic production of CO₂ from natural gas combustion products. It is proposed to replace the MEA absorbent with MDEA absorbent (methyldiethanolamine) in the absorption-desorption unit, which will save heating steam and reduce the multiplicity of solution circulation. Two types of carbon dioxide stations operating on natural gas are considered: traditional technological construction; and with new schemes that use cogeneration and trigeneration processes. It is currently considered expedient to produce one universal product – low-temperature liquid carbon dioxide, which can be easily transformed into any other type and desired state. The reduction of energy costs in traditional type units is substantiated. Based on them, it is possible to modernize and reconstruct existing carbon dioxide stations. It is shown that when using combustion products from an external source, such as boilers, a carbon dioxide unit to produce the same amount of low-temperature liquid carbon dioxide will consume at least 30% less natural gas. The inclusion of a cogeneration unit in the carbon dioxide unit will simultaneously produce in addition to liquid carbon dioxide, also electricity and heat. Utilization of heat flows in such a

carbon dioxide station can be carried out in a steam turbine unit, which generates an additional 40% of electricity. Removal of oxygen from the flue gases and complete drying and purification of the exhaust stream from the absorber allows to obtain pure gaseous nitrogen as an additional product. The exergy efficiency of the proposed energy-technological complex reaches 40%, ie 10 times its value for traditional carbon dioxide stations.

Keywords: Carbon dioxide; Absorbent; Natural gas; Heat utilization; Absorption refrigerating machine; Steam turbine unit; Efficiency; Exergetic efficiency

References

1. **Pimenova, T. F.** (1982) Production and use of dry ice, liquid and gaseous carbon dioxide. *Moscow: Light and Food Industry*, 208.
2. Refrigeration technique (1961) Encyclopedic reference book in 2 books / Book 2. Application of cold in industry and transport. *Moscow: Gostorgizdat*, 575.
3. **Tezиков, A. D.** (1960) Production and use of dry ice. *Moscow: Gostorgizdat*, 128.
4. **Danilov, R. L., Tarasenko, L. A., Velychansky, A. Ya. et al.** (1975) Production of liquefied carbon dioxide using absorption ammonia refrigeration machine that uses the heat of flue gases. *Refrigeration Technique*, 9, 23-27.
5. **Lavrenchenko, G. K., Kopytin, O. V., Shvets, S. G.** (2004) Improvement of complexes for production of liquid low-temperature carbon dioxide from flue gases. 2. Reduction of energy consumption in medium pressure cascade installations. *Industrial Gases*, 1, 48-52.
6. **Mikheev, V. P.** (1966) Gas fuel and its combustion. *Leningrad: Nedra*, 328.
7. **Dolinsky, A. A., Klimenko, V. N., Bileka, B. D. et al.** (2000) Application of double-circuit steam turbine power plants on low-boiling working bodies in the conditions of geothermal deposits of Ukraine. *Industrial Heat Engineering*, 3, 30-42.
8. **Lavrenchenko, G. K., Kopytin, O. V.** (2005) Energy complexes on natural gas with cogeneration and steam turbine plants for the production of electricity, liquid carbon dioxide and nitrogen gas. *Industrial Gases*, 2, 11-22.

Received 31 August 2020
Approved 08 December 2020
Available in Internet 11 January 2021