

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕН-
НЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Расчет перспективной технологии удаления углекислого газа из газовых
выбросов**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института химии

Трофимова Тимура Георгиевича

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

И.А. Никифоров

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

профессор, д.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2023

ВВЕДЕНИЕ

Цель бакалаврской квалификационной работы - технико-экономическое обоснование новых режимов абсорбционно – криогенного метода удаления углекислого газа из отходящих газов.

Структура и объем работы. Бакалаврская работа изложена на 45 страницах, состоит из введения, четырех разделов и заключения. Список использованных источников включает 30 наименований. Текст сопровождается 2 таблицами и 14 рисунками.

Основное содержание работы

Газообразные загрязняющие вещества можно разделить на две основные категории: первичные и вторичные. Основной вред наносят вещества, которые выбрасываются непосредственно в процессе производства или в результате работы технологического оборудования. Типичными примерами первичных газообразных загрязняющих веществ являются содержащиеся в газовых выбросах диоксид серы, оксид азота и диоксид азота, окись углерода и частично окисленные органические соединения, образующиеся в результате сжигания углеводородов.

Ко вторичным газообразным загрязняющим веществам относятся:

- газообразные и парофазные соединения, образующиеся в результате реакций между первичными загрязнителями в атмосфере или между основным загрязняющим веществом и природными соединениями в окружающей среде;
- фотохимические окислители, которые образуются в процессе инициированных солнечным светом взаимодействий оксидов азота, органических соединений и углерода.

По способу работы систем аспирации различают несколько основных методов очистки газов:

- механический;
- химический;

- физико-химический.

Механические способы очистки подразумевают фильтрацию отходящих промышленных газов от твердых включений и в зависимости от способа действия делятся на два вида:

- сухая;
- мокрая.

Распространенные установки очистки выбросов с применением сухого метода включают в себя циклоны, пылеосадительные камеры, рукавные и электрические фильтры.

К устройствам очистки выбросов с помощью химических процессов относятся установки, в которых наряду для подачи жидкости используются:

- абсорбенты;
- адсорбенты;
- катализаторы.

Метод абсорбции основан на способности жидкого поглотителя (абсорбента) растворять в себе один или несколько вредных веществ. При этом важное значение в технологии очистки имеют температура и давление внутри устройства. В качестве абсорбентов применяются вода, растворы кислот, щелочей и другие химические растворы, которые подбираются с учетом вида загрязнений. Например, для удаления из газов NH_3 , HCl , HF целесообразно применять в виде абсорбента воду, поскольку на 1 кг воды приходится более ста грамм растворенных химических веществ. Для увеличения степени очистки (до 92%) от хлористого водорода применяют 3%-й раствор щелочи.

Процесс адсорбции представляет собой диффузию с образованием повышенной концентрации выделяющихся газов на границе раздела при связывании примесей на поверхности жидкого или твердого соединения. Этот процесс часто используется в системах контроля выбросов, в которых в качестве адсорбентов используются активированный уголь, силикагель, цеолиты и синтетические

смолы. Конструкция таких устройств проста: загрязненный газ попадает в корпус фильтра и равномерно распределяется по всей массе адсорбера. Во время прохода в наполнителе остаются примеси, а чистый воздух выбрасывается наружу.

Каталитический метод представляет собой превращение вредных компонентов в вещества менее вредные или безвредные за счёт прохождения химических реакций между веществами загрязнений с одним из компонентов, находящимся в очищаемом газе или с добавляемым в очищаемый газ веществом-катализатором. В качестве катализатора используются платина и платиносодержащие вещества, оксиды меди и марганца, марганцевая руда, выполненные в виде шариков, гранул, колец или проволоки в виде спирали.

Специфика эксплуатации запорно-регулирующей арматуры на объектах газовой промышленности требует особенно тщательной очистки от влаги и механических частиц отбираемого из газопровода природного газа, который направляется в приводы с пневматической или пневмогидравлической системой управления запорно-регулирующих устройств. Установки подготовки импульсного газа используются на компрессорных станциях магистрального газопровода. Их основными параметрами являются: пропускная способность, рабочее давление, степень осушки или влагосодержание газа. УПИГ должна обеспечивать непрерывную осушку природного газа, работать в широком диапазоне давлений без потери производительности (пропускной способности) и качества осушки, но при этом необходимо, чтобы установка имела компактные габаритные размеры (прежде всего минимальную высоту) для обеспечения размещения и обслуживания установки в транспортабельном контейнере. Пропускная способность блока осушки составляет от 300 до 500 ст. м³/ч, при этом давление на входе в установку может изменяться и составлять от 11,8 МПа до 3,5 МПа, влагосодержание осушенного газа должно соответствовать температуре точки росы не выше 218 К (-55°C).

Для обеспечения производительности 500 ст. м³ /ч при давлении 9,8 МПа необходимо удалить из газа 125 г воды за час, а при давлении 3,5 МПа вследствие повышения влагосодержания необходимо удалить из газа 300 г воды за час, таким образом объем адсорбента и диаметр сечения должны рассчитываться, проверяться и иметь запас для обеспечения возможности работы на низком давлении.

При проектировании УПИГ главной задачей является увеличение эффективности осушки, которая характеризуется минимальными энергетическими затратами и уменьшением потерь газа при технологических операциях разгрузки трубопроводов и продувках адсорбера в процессе регенерации.

В частности, проверено, что в случае применения вакуума на цеолитовых адсорбентах, десорбция воды достигается при пороговой температуре регенерации 423 К (150°С), что ниже температуры регенерации цеолитного адсорбента при атмосферном или избыточном давлении. Например, в установке для регенерации цеолита от паров воды использован нагрев адсорбера электрическим током до 633 К (до 360 °С).

Основными факторами, определяющими эффективность термовакuumной регенерации относительно термической, являются:

- глубина десорбции;
- сокращение времени на проведение регенерации;
- сокращение потерь природного газа;
- энергопотребление установки.

Установка для мембранно-абсорбционной очистки газовых смесей от кислых компонентов, отличающаяся тем, что теплообменники рециркуляционных мембранно-контакторных модулей соединены тепловыми насосами для перекачки тепла и охлаждения жидкого абсорбента, поступающего в абсорберы, и нагрева жидкого абсорбента, поступающего в десорберы.

Установка относится к устройствам для разделения и очистки газов. Ее основное назначение - очистка различных газовых смесей от кислых компонентов,

а именно, от CO_2 методом абсорбции, помимо этого она может быть использована в нефтегазовой промышленности, в химической и других отраслях промышленности.

Дымовые газы, природный газ и биогаз в большом количестве содержат в себе кислые компоненты, которые состоят из CO_2 и H_2S .

Самыми распространенными устройством для реализации абсорбционного метода является использование масообменных абсорбционных колонн. Установка состоит из двух вертикальных колонн - абсорбера и десорбера, соединенных трубопроводами и побудителем расхода для непрерывной циркуляции жидкого абсорбента между ними. На десорбере установлен теплообменник для подогрева поступающей жидкости. Нижняя часть абсорбера оснащена трубопроводом для подачи исходного очищаемого газа, а верхняя - для отбора очищенного газа. Верхняя часть десорбера оснащена трубопроводом для отвода, выделенного в нем после десорбции кислого газа. В качестве абсорбента применяются водные растворы, отлично поглощающие кислые газы, чаще всего, амины. В роли сорбента используется дистиллированная вода. Одним из вероятных вариантов реализации подобных установок является применение абсорбера в виде барботажной колонны.

Абсорбционные установки в виде колонн имеют следующие достоинства и недостатки. К достоинствам относятся возможность достижения высокого уровня очищения от кислых компонентов, возможность организации непрерывного процесса в течение долгого времени. К недостаткам относится сравнительно ограниченный период эксплуатации жидкого абсорбента, который за счет прямого контакта с очищаемым газом подвержен химическим изменениям, в частности, окислению при использовании в качестве сырья дымовых газов.

Одной из наиболее близких по конструкции и принятой за образец является мембранно-абсорбционная установка (блок газоразделения), входящая в состав системы комплексной переработки органических отходов. Установка нужна

для очистки биогазов от кислых компонентов. Она представляет собой побудитель расхода очищаемого газа и мембранный контакторный модуль, изготовленный по рециркуляционной схеме, которая содержит контакторный абсорбер и контакторный десорбер, газовую коммуникацию для подачи очищаемой смеси в контакторный абсорбер, газовую коммуникацию для отвода газовой смеси из контакторного абсорбера, газовую коммуникацию для отвода кислых компонентов из контакторного десорбера, жидкостную коммуникацию для рециркуляционного соединения контакторного абсорбера и контакторного десорбера, насос для прокачки жидкости в жидкостной коммуникации и установленные на ней теплообменники. Основную задачу, которую решает эта установка, является очистка биогаза от кислых компонентов, в частности, диоксида углерода. Объемная концентрация диоксида углерода может быть понижена от 30-50% объемных до величин 1-3% и ниже. Однако производимый продукт (биогаз) на выходе установки имеет относительную влажность на уровне 100%. Повышенная влажность ухудшает потребительские качества и затрудняет использование биогазового топлива.

Положительный результат от использования технологического решения заключается в следующем:

- обеспечение финишной осушки и улучшение потребительских свойств очищенных от примесей газовых смесей.
- уменьшение себестоимости полной переработки газовых смесей из-за применения единой абсорбционной технологии очистки и осушки.
- уменьшение энергозатрат на абсорбционную очистку и осушку газовых смесей из-за применения тепловых ресурсов установки.

К основным этапам подготовки газа относятся:

Контроль точки росы: во многих случаях сброс давления на устье скважины вызовет отделение газа от нефти. Сырой природный газ обычно собирается из группы соседних скважин и сначала обрабатывается в этом пункте сбора для

удаления свободной жидкости, воды и конденсата. Газ может быть отделен с помощью простой закрытой емкости, где газ отделяется под действием силы тяжести, в то время как в некоторых случаях для отделения сырой нефти от газового потока требуется многоступенчатый процесс разделения нефти с промежуточными нагревательными и охлаждающими устройствами. После транспортировки по трубопроводам необходим сепаратор для удаления конденсата. Конденсат обычно затем транспортируется на нефтеперерабатывающий завод, а вода утилизируется как сточные воды. Газовый поток поступает в перерабатывающую установку под высоким давлением.

Удаление кислого газа: первоначальная очистка сырого природного газа обычно заключается в удалении кислых газов, CO_2 и H_2S , которые вызывают коррозию и представляют собой серьезную угрозу безопасности. Углекислый газ, удаляемый из газа, может быть использован для повторного впрыска в поддержку третичных усилий по повышению нефтеотдачи в районе местной добычи или может быть выброшен в атмосферу, если он соответствует экологическим нормам. Если отходящий газ содержит соединения серы (как сероводород), он обычно направляется в установку извлечения серы, которая преобразует сероводород в элементарную серу или серную кислоту. Процесс Клауса, безусловно, наиболее известен для извлечения элементарной серы. В случаях, когда требуется меньшее количество серы, из-за очень низкой концентрации в исходном газе или небольшого количества исходного газа, прямое окисление может быть предпочтительнее.

Обезвоживание: после установки удаления кислого газа газ направляется в секцию обезвоживания. Газовый поток в этом месте обычно насыщен водой (особенно если в качестве способа удаления кислых газов используется процесс абсорбции алканоламинов), поэтому он не может поступать в следующие криогенные агрегаты (из-за образования гидратов и других технических проблем). Обезвоживание природного газа осуществляется несколькими способами. Среди

них наиболее распространенными методами, используемыми в газовой промышленности, являются процессы физического поглощения (с гликолем в качестве растворителя) или, в качестве альтернативы, адсорбция с колебаниями температуры. Удаление ртути: ртуть должна быть удалена из-за ее токсичной природы, а также потому что она разъедает алюминий в теплообменниках, когда она смешивается с ним, ослабляя материал. Ртуть может быть удалена с помощью хемосорбции, пропитанного серой углеродного адсорбента или молекулярных сит.

Удаление азота: азот должен быть удален из-за его влияния на сжигание газа (образуются NO_x), а также для того, чтобы уменьшить размер и стоимость следующих перерабатывающих мощностей. Это, как правило, удаляют с помощью криогенных процессов, даже если могут быть использованы мембраны или другие абсорбирующие технологии.

Разделение метана: может происходить процесс деметанизации газового потока как отдельная операция в газовой установке или как часть блока сброса азота. Существуют различные процессы, доступные для этой цели, такие как криогенное разделение и абсорбция. По существу, криогенная обработка заключается в понижении температуры газового потока примерно до $-84\text{ }^\circ\text{C}$, при которой все углеводороды конденсируются, за исключением метана, который остается в газовой фазе. Вместо этого в процессе абсорбции используется "скудная" абсорбирующая нефть для отделения метана от остальных углеводородов.

Фракционирование: во время фракционирования различные газы, присутствующие в оставшемся газовом потоке, разделяются, используя различные точки кипения.

Одним из основных этапов подготовки природного газа является удаление CO_2 и H_2S , чтобы получить газ готовый к продаже. CO_2 необходимо удалять по двум главным причинам: во-первых, это негорючие компоненты, во-вторых, он может конденсироваться в криогенных установках. С другой стороны, H_2S является агрессивным соединением (в присутствии воды может привести к образованию серной кислоты), а также высокотоксичным. По этим причинам, как

правило, концентрация CO_2 в газе должна быть около 2-3 моль %, тогда как H_2S должна быть ниже 4 ppm.

В промышленности существует несколько доступных процессов удаления кислых газов, и выбор конкретного процесса зависит от нескольких факторов. Прежде всего, выбор зависит от качества и количества кислотных газовых загрязнений, подлежащих удалению. Выбор также зависит от других ключевых факторов, таких как условия температуры и давления, объем газа, подлежащего переработке, углеводородный состав газа и капитальные и эксплуатационные затраты. Для подготовки больших объемов газовых потоков, содержащих кислые газы, подходит как абсорбция в растворе амина, так и абсорбция в физическом растворителе. Однако процессы физического поглощения не являются экономически конкурентоспособными, когда содержание кислых газов низкое. Мембранная проницаемость особенно применима для удаления углекислого газа из газа высокого давления. Этот процесс становится менее конкурентоспособным по сравнению с абсорбционными процессами по мере увеличения размера установки. Адсорбция является жизнеспособным вариантом для удаления сероводорода, когда количество серы очень мало, и газ содержит более тяжелые соединения серы (такие как меркаптаны и углекислый газ), которые также должны быть удалены. Для того чтобы адсорбция была предпочтительным процессом удаления диоксида углерода, необходимо высокое парциальное давление диоксида углерода в сырье, необходимость очень низкой концентрации диоксида углерода в продукте и наличие других газообразных примесей, которые также могут быть удалены адсорбентом. Тем не менее, наиболее важным процессом для «подслащивания» природного газа является, безусловно, химическая абсорбция.