



АБСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ КОТЕЛЬНЫХ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА АТМОСФЕРУ

Людмила Аркадьевна Кормина ¹, Дарья Сергеевна Зайцева ²

^{1, 2} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

¹ kormina_la@mail.ru

² zaytsevazds@yandex.ru

Аннотация. Снижение воздействия выбросов загрязняющих веществ, в т.ч. диоксида углерода, образующегося при сжигании ископаемого топлива, может быть осуществлено при применении технологий улавливания, утилизации и захоронения. Поглощение CO₂ после сжигания используется в основном на действующих котлоагрегатах – источниках выбросов, где для хемосорбции углекислого газа применяются различные растворители-абсорбенты.

Показана актуальность решения вопроса улавливания диоксида углерода из продуктов сгорания природного газа производственных котельных. Предложен метод улавливания диоксида углерода химической абсорбцией с использованием растворов метилдиэтанолamina (МДЭА) на примере производственной котельной АО «Алтайвагон». Дымовые газы, содержащие CO₂, поступают на очистку в углекислотный цех предприятия с последующей утилизацией углекислого газа, который используется на АО «Алтайвагон» для производства сварочных работ. Предложенный хемосорбент МДЭА отечественного производства по сравнению с используемым в настоящее время на предприятии импортным аналогом обладает определенными преимуществами, что позволит снизить циркуляцию раствора абсорбента, более полно использовать хемосорбент, уменьшить энергозатраты; ввиду низкой коррозионной активности используемого абсорбента и отсутствия смолообразования снизятся затраты на обслуживание и ремонт оборудования. За счет применения отечественного МДЭА взамен импортных аналогов, а также за счет более длительного срока работы абсорбента без снижения его характеристик и добавления свежего абсорбента в процессе эксплуатации произойдет значительная экономия средств на закупку абсорбента.

Улавливание выбросов загрязняющих веществ из дымовых газов позволит решить вопросы как ресурсосбережения, так и уменьшения антропогенной нагрузки на окружающую среду. Кроме того, улавливание диоксида углерода будет способствовать достижению углеродной нейтральности предприятия.

Ключевые слова: процесс абсорбционной очистки газов, дымовые газы, техногенный источник, диоксид углерода, регенерация сорбента, утилизация диоксида углерода, химическая абсорбция, хемосорбент, метилдиэтанолamin, энергозатраты, углеродная нейтральность.

Для цитирования: Кормина, Л. А., Зайцева, Д. С. Абсорбционная очистка газов производственных котельных для снижения антропогенной нагрузки на атмосферу // Ползуновский вестник. 2022. № 2. С. 117 - 121. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.02.016. EDN: <https://elibrary.ru/kudrvp>.

ABSORPTION GAS PURIFICATION OF PRODUCTION BOILER ROOMS FOR REDUCING ANTHROPOGENIC LOAD ON THE ATMOSPHERE

Lyudmila A. Kormina ¹, Daria S. Zaitseva ²

^{1,2} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

¹ kormina_la@mail.ru

² zaitsevazds@yandex.ru

Abstract. Reducing the impact of emissions of pollutants, including carbon dioxide, formed during the combustion of fossil fuels, can be carried out with the use of technologies of capture, disposal and burial. The absorption of CO₂ after combustion is mainly used in operating boiler units – sources of emissions, where various solvent -absorbers are used for the chemisorption of carbon dioxide.

The urgency of solving the problem of carbon dioxide capture from natural gas combustion products of industrial boilers is shown. A method of carbon dioxide capture by chemical absorption using solutions of methyldiethanolamine (MDEA) is proposed on the example of a production boiler house of JSC Altayvagon. Flue gases containing CO₂ are supplied to the carbon dioxide workshop of the enterprise for cleaning, followed by the utilization of carbon dioxide, which is used at Altaivagon JSC for welding operations. The proposed chemisorbent MDEA of domestic production in comparison with the imported analogue currently used at the enterprise has certain advantages, which will reduce the circulation of the absorbent solution, use the chemisorbent more fully, reduce energy consumption; due to the low corrosion activity of the absorbent used and the absence of tar formation, the costs of maintenance and repair of equipment will decrease. Due to the use of domestic MDEA instead of imported analogues, as well as due to a longer service life of the absorbent without reducing its characteristics and adding fresh absorbent during operation, significant savings on the purchase of the absorbent will occur.

Capturing emissions of pollutants from flue gases will solve the issues of both resource conservation and reduction of anthropogenic load on the environment. In addition, carbon dioxide capture will contribute to achieving carbon neutrality of the enterprise.

Keywords: absorption gas purification process, flue gases, technogenic source, carbon dioxide, sorbent regeneration, carbon dioxide utilization, chemical absorption, chemisorbent, methyldiethanolamine, energy consumption, carbon neutrality.

For citation: Kormina, L. A. & Zaitseva, D. S. (2022). Absorption gas purification of production boiler rooms for reducing anthropogenic load on the atmosphere. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 117-121. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.02.016.

В настоящий момент реальной альтернативы используемым технологиям сжигания ископаемого топлива не существует.

Возможность решения вопросов достижения углеродной нейтральности при сжигании топлива может быть осуществлена при применении технологий улавливания, утилизации и захоронения диоксида углерода (CCUS) [1–2].

Поглощение диоксида углерода из источника выброса – самая затратная часть существующих технологий и в зависимости от характеристики техногенного источника может осуществляться по трем вариантам [3–5]:

- предварительное сжигание, включающее газификацию топлива с отделением диоксида углерода;

- кислородно-топливное сжигание топлива с образованием пара и CO₂, с последующим его улавливанием из продуктов сжигания;

- улавливание углекислого газа после сжигания топлива для последующего использования CO₂ в технологических процессах.

Поглощение CO₂ после сжигания используется в основном на действующих котлоагрегатах – источниках выбросов, где для хемосорбции углекислого газа применяются различные растворители-абсорбенты.

АБСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ КОТЕЛЬНЫХ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА АТМОСФЕРУ

Большое влияние на антропогенную нагрузку на воздушную среду оказывают дымовые газы, отходящие от производственных котельных промышленных предприятий.

АО «Алтайвагон» является одним из ведущих предприятий России по производству железнодорожного транспорта.

Теплоснабжение предприятия осуществляется в котельной, основным топливом которой является природный газ. Дымовые газы, содержащие CO_2 , поступают на очистку в углекислотный цех с последующей утилизацией углекислого газа, который используется на АО «Алтайвагон» для производства сварочных работ [8].

Сварочные работы в среде углекислого газа являются наиболее экономичными и эффективными разновидностями электродуговой сварки.

Улавливание и использование диоксида углерода в производстве снижает затраты на проведение сварочных работ и способствует снижению антропогенного воздействия на атмосферу.

В зависимости от параметров котельного оборудования и источников выбросов вредных веществ, экономических условий производства применяют различные методы улавливания CO_2 из продуктов сжигания ископаемого топлива. Одним из наиболее эффективных и экономичных является хемосорбционный метод, основанный на химической реакции углекислого газа с жидким поглотителем – хемосорбентом [6].

Наибольшее распространение в промышленности получила очистка газов растворами этаноламинов. Изучению этого метода посвящено большое количество работ, однако и сейчас продолжают исследования с целью его усовершенствования и интенсификации [7].

На ОАО «Алтайвагон» в углекислотном цехе производят улавливание CO_2 из продуктов сжигания природного газа хемосорбцией раствором моноэтаноламина (МЭА).

Преимуществом МЭА является его большая абсорбционная емкость при низких концентрациях кислых газов, что обеспечивает тонкую очистку газов от CO_2 .

При этом использование МЭА связано с определенными трудностями:

- высокие затраты энергии на регенерацию хемосорбента;
- существенная роль побочных реакций и деградация рабочего раствора;
- коррозия материалов оборудования, что ведет к быстрому его износу.

На основании проведенного анализа известных методов очистки газов от диоксида углерода в качестве абсорбента, обладающего меньшей деградацией и коррозионной активностью рабочего раствора, требующего меньших затрат энергии на регенерацию, нами предложена замена МЭА на один из третичных аминов – метилдиэтаноламин (МДЭА) [9].

ЗАО «Химтек Инжиниринг» предлагает новые абсорбенты на основе активированного МДЭА под торговой маркой «Новамин» – это смешанный трехкомпонентный абсорбент, содержащий химические абсорбенты (МДЭА, вторичные амины, пиперазин) и физические (метиловые эфиры этиленгликолей).

МДЭА был успешно использован при очистке природных газов Оренбургского месторождения от кислых компонентов – диоксида углерода и сероводорода. Была достигнута требуемая степень очистки газа от CO_2 при меньшем удельном расходе поглотителя за счет снижения его деградации, уменьшена коррозионная активность, исключены отложения продуктов деградации поглотителя на поверхностях теплообменного оборудования, что привело к уменьшению затрат энергии на десорбцию поглотительного раствора [10–12].

Среди преимуществ хемосорбента на основе МДЭА по сравнению с раствором МЭА следует отметить его меньшую скорость деградации и коррозионную активность в растворе, меньшую удельную теплоемкость и теплоту реакции с CO_2 , что обеспечивает легкость регенерации абсорбента и существенное снижение энергозатрат.

Температура кипения МДЭА составляет 247°C , что значительно выше температуры кипения МЭА (170°C). При десорбции МЭА при рабочей температуре в колонне $120\text{--}130^\circ\text{C}$ имеются большие потери амина за счет уноса его паров. При десорбции МДЭА унос амина при регенерации абсорбента при рабочих условиях в десорбере значительно ниже.

Следовательно, использование МДЭА вместо МЭА позволит снизить циркуляцию раствора абсорбента, более полно использовать хемосорбент, за счет меньшей теплоты десорбции поглотителя обеспечит экономию энергозатрат.

Ввиду низкой коррозионной активности используемого абсорбента и отсутствия смолообразования снизятся затраты на обслуживание и ремонт оборудования.

За счет применения отечественного МДЭА взамен импортных аналогов, а также

за счет более длительного срока работы абсорбента без снижения его характеристик и добавления свежего МЭА в процессе эксплуатации произойдет значительная экономия средств на закупку абсорбента.

Также установлено, что при замерзании рабочего МДЭА-абсорбента, в отличие от раствора МЭА, не происходит его кристаллизации с увеличением объема, поэтому в случае аварийной остановки в зимний период с точки зрения разрыва оборудования абсорбент на основе МДЭА менее опасен, чем раствор МЭА.

На основе анализа известных поглотителей и оценки существующих установок поглощения диоксида углерода нами предложена принципиальная технологическая схема очистки дымовых газов производственной котельной АО «Алтайвагон», включающая хемосорбцию диоксида углерода водным раствором МДЭА с последующей регенерацией хемосорбента с получением углекислоты.

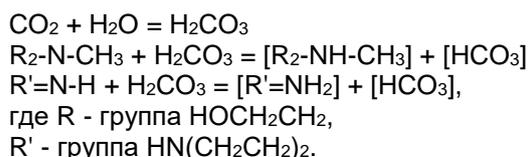
Исходное сырье – продукты сжигания газообразного топлива – природного газа состава в месте отбора:

$$C(CO_2) = 15 \%, C(O_2) = 5 \%, C(N_2) = 80 \%$$

Конечным продуктом установки является углекислота, которая может быть получена в газообразном и жидком состоянии.

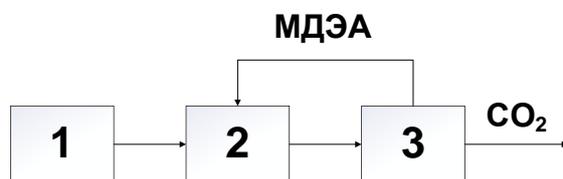
Метилдиэтаноламин (МДЭА) $[(HO-CH_2-CH_2)_2-N-CH_3]$ относится к третичным алканоламинам, у которых реакционная способность азотсодержащей группы несколько ниже, чем у первичных алканоламинов, таких как МЭА $[(HO-CH_2-CH_2-NH_2)]$, но выше, чем у других третичных аминов, таких как триэтаноламин (ТЭА) $[(HO-CH_2-CH_2)_3-N]$.

Для поглощения CO_2 , применяется водный раствор МДЭА, обладающий щелочными свойствами, в результате реакции с кислым газом образуются соли слабой угольной кислоты, которые при температуре выше $100^\circ C$ диссоциируют с выделением из раствора диоксида углерода [9]:



Обобщенная схема потоков получения углекислоты из дымовых газов приведена на рисунке 1.

Дымовые газы из котлоагрегатов поступают в охладитель газа 1, где проходят частичную отмывку от механических примесей и охлаждаются от $(100-130^\circ C)$ до $(40-45^\circ C)$.



1 – охладитель газа; 2 – абсорбер; 3 – десорбер

Рисунок 1 – Схема потоков получения углекислоты

Figure 1 - Scheme of flows for obtaining carbonic acid

Далее дымовые газы проходят восходящим путем через абсорбер 2, орошаемый сверху 40%-ным раствором метилдиэтанолamina. Карбонат и бикарбонат МДЭА выводятся снизу абсорбера в противоточный теплообменник, где ему отдает тепло горячий регенерированный раствор МДЭА, после чего поступают в десорбер 3 для регенерации и выделения из раствора диоксида углерода. Десорбция раствора МДЭА происходит подачей острого пара. Регенерированный раствор МДЭА из десорбера 3 последовательно поступает в теплообменники и холодильники, где охлаждается до $40^\circ C$ и возвращается в абсорбер 1, замыкая цикл очистки газа.

Из отходящей из десорбера парогазовой смеси после охлаждения и отделения конденсата отводится газообразный диоксид углерода, который поступает в отделение компрессии для получения углекислоты.

Внедрение предложенной схемы позволит повысить эффективность улавливания CO_2 из дымовых газов производственной котельной, снизить затраты на производство углекислоты для проведения сварочных работ, а также решить проблемы достижения углеродной нейтральности предприятия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. CCUS: монетизация выбросов CO_2 / С. Клубков, К. Емельянов, Н. Зотов. VYCON Consulting. Август, 2021.
2. Ахметова В.Р., Смирнов О.В. Улавливание и хранение диоксида углерода – проблемы и перспективы // Башкирский химический журнал. 2020. Т. 27. № 3. С. 103–115.
3. Maddali V., Tularam G.A., Glynn P. Economic and Time-Sensitive Issues Surrounding CCS : A Policy Analysis

АБСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ КОТЕЛЬНЫХ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА АТМОСФЕРУ

// *Environmental Science and Technology*. Т. 49. Вып. 15. P. 8959–8968. 4 August 2015.

4. Songolzadeh M., Soleimani M., Takht Ravanchi M., Songolzadeh R. Carbon dioxide separation from flue gases : A technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions // *The Scientific World Journal*. Т. 2014. 2014.

5. Hongqun Yang, Zhenghe Xu, Maohong Fan, Rajender, Gupta Rachid, B. Slimane, Alan E. Bland, Ian Wright. Progress in carbon dioxide separation and capture : A review // *Journal of Environmental Sciences*. V. 20. Issue 1. 2008. P. 14–27.

6. Abass A. Olajire. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review // *Energy*. V. 35. Issue 6. June 2010. P. 2610–2628.

7. N. Dave, T. Do, G. Puxty, R. Rowland, P.H.M. Feron, M.I. Attalla. CO₂ capture by aqueous amines and aqueous ammonia – A Comparison // *Energy Procedia*. V. 1. Issue 1. February 2009. P. 949–954.

8. Кормина Л.А., Зайцева Д.С. Решение проблемы снижения углеродного следа на АО «Алтайвагон» // *Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Современные направления технологического развития и повышения эффективности промышленного производства в экономике Алтайского края»*. Барнаул, АлтГТУ. 2021. С. 96–99.

9. Семенова Т.А., Лейтес И.Л. Очистка технологических газов ; Изд. 2-е, пер. и доп. М. : Химия, 1977. 487 с.

10. Лаврентьев И.А. Анализ применения новых сорбентов в процессах абсорбционной очистки технических и природных газов от сероводорода и углекислого газа. [Электрон. текстовые дан.]. Режим доступа : <http://sintez-oka.com>. свободный. Доклад на семинаре в ОАО «Гипрогазоочистка» 21–23 мая 2001 года.

11. Щукин Н.Ю., Матросов Н.П. Новые сорбенты в очистке от CO₂ // *Химическая промышленность*. 2005. № 9. С. 32–52.

12. Лейтес И.Л., Громотков В.Н. Модернизация отделения абсорбционной очистки агрегата AM-70 ОАО «Невинномысский Азот» с заменой МЭА-раствора сорбентом на основе МДЭА отечественного производства // *Химическая промышленность*. 2002. № 1. С. 24–47.

Информация об авторах

Л. А. Кормина – к.т.н., доцент АлтГТУ им. И.И. Ползунова.

Д. С. Зайцева – студент группы 8ЭРПХ-11 АлтГТУ им. И.И. Ползунова.

REFERENCES

1. Klubkov, S., Emelyanov, K. & Zotov, N. (2021). CCUS: monetization of CO₂ emissions. *VYGON Consulting*, August 2021. (In Russ.).

2. Akhmetova, V.R. & Smirnov, O.V. (2020). Capture and storage of carbon dioxide - problems and prospects. *Bash-*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 28.03.2022; одобрена после рецензирования 06.05.2022; принята к публикации 17.05.2022.

The article was received by the editorial board on 28 Mar 22; approved after reviewing on 6 May 22; accepted for publication on 17 May 22.

kir Chemical Journal, 27(3), 103-115. (In Russ.).

3. Maddali, V., Tularam, G.A. & Glynn, P. (2015). Economic and Time-Sensitive Issues Surrounding CCS: A Policy Analysis. *Environmental Science and Technology*, 49(5), 8959-8968.

4. Songolzadeh, M., Soleimani, M., Takht Ravanchi, M. & Songolzadeh, R. (2014). Carbon dioxide separation from flue gases : A technological review of emphasizing reduction in greenhouse gas emissions. *The Scientific World Journal*. (2014).

5. Hongqun, Yang, Zhenghe, Xu, Maohong, Fan, Rajender, Gupta, Rachid B. Slimane, Alan E., Bland & Ian, Wright (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Science*, 20(1), 14-27.

6. Abass, A. Olajire. (2010). CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy*, 35(6), 2610-2628.

7. Dave, N., Do, T., Puxty, G., Rowland, R., Feron, P.H.M. & Attalla, M.I. (2009). CO₂ capture by aqueous amines and aqueous ammonia – A Comparison. *Energy Procedia*, 1(1), 949-954.

8. Kormina, L.A. & Zaitseva, D.S. (2021). Solving the problem of reducing the carbon footprint at JSC "Altaivagon". *Proceedings of the All-Russian Scientific and Practical Conference "Modern Directions of Technological Development and Improving the Efficiency of Industrial Production in the Economy of the Altai Territory"*, Barnaul, Altai State Technical University, 96-99. (In Russ.).

9. Semenova, T.A. & Leites, I.L. (1977). Purification of process gases, 2nd ed., trans. and additional. Moscow : Chemistry. (In Russ.).

10. Lavrentiev, I.A. (2001). *Analysis of the use of new sorbents in the processes of absorption purification of technical and natural gases from hydrogen sulfide and carbon dioxide*. Retrieved from: <http://sintez-oka.com/>. Report at a seminar at JSC "Giprogaзоочистка", May 21-23. (In Russ.).

11. Schukin, N.Yu. & Matrosov, N.P. (2005). New absorbents in purification from CO₂. *Chemical industry*, (9), 32-52. (In Russ.).

12. Leites, I.L. & Gromotkov, V.N. (2002). Modernization of the absorption treatment unit of the AM-70 unit of ОАО Nevinnomysky Azot with the replacement of the MEA solution with an absorbent based on domestic MDEA. *Chemical industry*, (1), 24-47. (In Russ.).

Information about the authors

L. A. Kormina - candidate of technical sciences, associate professor of Polzunov Altai State Technical University.

D. S. Zaitseva - student of the group 8ЭРПХ-11 of Polzunov Altai State Technical University.