



УКРАЇНА

(19) UA (11) 50562 (13) U  
(51) МПК (2009)  
B01D 53/14

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ БІОГАЗУ

1

2

(21) u201000105

(22) 11.01.2010

(24) 10.06.2010

(46) 10.06.2010, Бюл.№ 11, 2010 р.

(72) КОВАЛЬЧУК ВІКТОР ГРИГОРОВИЧ, П'ЯТНИЧКО ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ

(73) КОВАЛЬЧУК ВІКТОР ГРИГОРОВИЧ, П'ЯТНИЧКО ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ

(57) Спосіб очищення біогазу, який включає обробку біогазу абсорбентом та подальшу регенерацію абсорбенту з наступним поверненням його в цикл, який **відрізняється** тим, що як абсорбент використовують хемосорбент - водний розчин метилдіетаноламіну, регенерацію якого здійснюють нагріванням його та відпарюванням поглинутих газів.

Пропозиція належить до способів очищення газів абсорбцією. Спосіб може бути застосований для очищення біогазу, одержуваного шляхом анаеробного зброджування органічних речовин.

Біогаз - це суміш газів, компонентами якої є: метан ( $\text{CH}_4$ ), діоксид вуглецю ( $\text{CO}_2$ ), сірководень ( $\text{H}_2\text{S}$ ), кисень ( $\text{O}_2$ ), водень ( $\text{H}_2$ ), азот ( $\text{N}_2$ ) та інші домішки в залежності від способу одержання біогазу. Біогаз з метантенків міських каналізаційних очисних споруд має більш стабільний склад, ніж з інших джерел. Вміст основного здатного горіти компоненту - метану на різних установках складає 60÷70% (об.). Найбільш значимі коливання складу біогазу спостерігаються при переробці сільськогосподарських відходів, при якій вміст метану може змінюватися в межах від 50 до 70% (об.).

Вміст метану в біогазі з міських звалищ може змінюватися в більш широких межах, близько 35÷80% (об.). Виходячи з того, що азот, кисень, сірководень та інші домішки містяться в більшості біогазів в невеликій кількості, то можна вважати, що основними складовими біогазу є метан та діоксид вуглецю, і подальше використання біогазу в якості палива повинно базуватися на оптимальному регулюванні цих сполук шляхом очищення дешевим способом.

Відомий спосіб очищення біогазу хемосорбентом. [Патент Молдови МД №2334], який полягає в тому, що біогаз очищують від  $\text{CO}_2$  шляхом контакту газу з водним розчином хемосорбенту. Як хемосорбент використовують моноетаноламін (МЕА). Після контакту з біогазом насичений діоксидом вуглецю хемосорбент регенерують шляхом нагрівання.

Але цей спосіб більш придатний для очищен-

ня технологічних газів з низьким парціальним тиском  $\text{CO}_2$ , тому що висока поглинаюча здатність МЕА, особливо при низьких парціальних тисках  $\text{CO}_2$ , надає можливість тонкої очистки газу до глибини очищення, яка сягає величини 0,01% об.  $\text{CO}_2$ , а таке тонке очищення біогазу не потрібне. З другого боку, цей спосіб також не придатний для очищення біогазу, оскільки вміст діоксиду вуглецю в ньому може сягати вище 50% об. В результаті в розчині МЕА (абсорбенті) концентрація  $\text{CO}_2$  сягає високих величин (вище 0.5 моль  $\text{CO}_2$ / моль МЕА), при яких стрімко зростає корозійна активність насиченого абсорбенту. Крім того, корозійна здатність МЕА змушує використовувати низькі (до 20% мас.) концентрації абсорбенту, а це призводить до підвищеної циркуляції абсорбенту та, в свою чергу, до додаткових витрат електроенергії на насосах. Крім цього, наявність у біогазі різних домішок призводить до деструкції моноетаноламіну за рахунок побічних реакцій. Висока швидкість деградації МЕА та, як наслідок, його підвищена корозійна активність призводять до швидкого зношування обладнання, а також до збільшення, в порівнянні з початковими, витрат тепла на регенерацію абсорбенту, яке обумовлене відкладенням продуктів деградації МЕА (смолоутворення) на теплообмінних поверхнях. Крім того, наявність домішок в біогазі призводить до ціноутворення абсорбенту, що, в свою чергу, призводить до втрат абсорбенту [Очистка технологических газов. / Под ред. Семеновой Т.А. и Лейтеса И.Л. - М.: "Химия", 1977. - 488с.]. Це спричиняє ускладнення технології, збільшення енергоматеріальних витрат, а наявні енергоматеріальні витрати сприяють збільшенню вартості кондиційного (очищеного) біогазу, тому

(19) UA (11) 50562 (13) U

цей спосіб не придатний для очищення біогазу.

Відома також технологія очищення біогазу міських звалищ від діоксиду вуглецю ( $\text{CO}_2$ ), що базується на процесі фізичної абсорбції [Патент США №6929680, М. кл.  $^7$  B01D53/14, 2005]. Згідно з цим способом біогаз сепарують з метою вилучення з нього крапельної вологи та твердих часток, стискають максимум до 10 МПа і обробляють пропіленкарбонатом при температурі максимум  $+35^\circ\text{C}$ , при цьому одержують очищений біогаз, що містить всього 3% об.  $\text{CO}_2$ . Очищений біогаз направляють споживачеві. Після контакту пропіленкарбонату з біогазом його направляють на регенерацію, задля чого послідовно знижують тиск, дроселюють пропіленкарбонат, і тим самим видаляють з нього поглинутий  $\text{CO}_2$ . Для більш глибокої регенерації пропіленкарбонату (видалення з нього поглинутого  $\text{CO}_2$ ) його вакуумують і знову повертають в цикл.

Але цей процес ефективний тільки для очищення біогазу при підвищених тисках і зовсім не придатний для обробки біогазу при низькому тиску, близькому до атмосферного, тому що пропіленкарбонат втрачає поглинаючу здатність при такому тиску. Крім того, задля очищення доводиться компримувати біогаз, в якому є до 65% об. баластного  $\text{CO}_2$ , тобто витрачати даремно 65% енергії на стиснення. Цей спосіб складний за технологією, тому що операція стиснення потребує компресора, здатного підвищувати тиск до 10 МПа, та, в свою чергу, апаратів, які б могли витримувати такий тиск, тобто дуже металоемних, а отже, важких, громіздких. Наявність операції вакуумування потребує відповідного обладнання та апаратури, що також ускладнює технологію очищення біогазу. З іншого боку, специфіка роботи на звалищах з відповідною відсутністю інфраструктури ставить свої вимоги до технології очищення біогазу. Технологія очищення біогазу має бути максимально простою, з мінімальною кількістю технологічних операцій, незалежно від централізованого електропостачання та мобільною, тому що період використання біогазу звалищ сягає в середньому 10 років, після чого виникає потреба перемістити установку на інше звалище. Остання умова вимагає блочного виконання установки, легких, мало-металоемних апаратів, можливості їх легкого транспортування на інше місце, а отже установка має бути не громіздкою, а компактною.

В основу пропозиції поставлене завдання удосконалення способу очищення біогазу, в якому в результаті використання як абсорбенту водного розчину метилдіетаноламіну, забезпечується спрощення способу, можливість проведення процесу при атмосферному тиску і, за рахунок цього, забезпечується зменшення матеріало- та енерговитрат, що обумовлює здешевлення очищеного кондиційного біогазу.

Поставлене завдання вирішено завдяки тому, що в способі очищення біогазу, який включає обробку біогазу абсорбентом, подальшу регенерацію абсорбенту з наступним поверненням його в цикл, згідно пропозиції, як абсорбент використовують хемосорбент - водний розчин метилдіетаноламіну, регенерацію якого здійснюють нагріванням його та відпарюванням поглинутих газів.

Запропонований спосіб дозволяє вирішити поставлене завдання завдяки тому, що абсорбент зберігає свої поглинаючі властивості при атмосферному тиску, що спричиняє скорочення технологічних операцій, зменшення кількості циркулюючого абсорбенту, а отже, спрощення способу очищення і, згідно з цим, зменшуються енерго-матеріальні витрати.

Очищення біогазу запропонованим енергозберігаючим способом здійснюють таким чином. Неочищений біогаз сепарують від твердих та рідких домішок у сепараторі та подають газодувкою на очищення у нижню частину абсорберу. Абсорбер, який працює під тиском близьким до атмосферного, зрошують водним розчином метилдіетаноламіну (МДЕА), який подають до верхньої частини колони. В колоні-абсорбері відбувається поглинання кислих складових біогазу ( $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{S}$ ), завдяки чому їх концентрацію в біогазі знижують. Очищений біогаз виводять з верхньої частини абсорберу і подають до споживача. Насичений розчин МДЕА виводять з нижньої частини абсорберу і направляють до рекуперативного теплообмінника, в котрому нагрівають його гарячим зворотним потоком регенованого розчину МДЕА, який виводять з десорберу. Нагрітий насичений розчин МДЕА подають на регенерацію в верхню частину десорберу. В десорбері здійснюють відпарювання поглинутого діоксиду вуглецю та  $\text{H}_2\text{S}$ . Парогазову суміш, яка виходить з верхньої частини десорберу охолоджують в конденсаторі, в якому водяну пару конденсують, а газ охолоджують. Сконденсовану водяну пару подають в верхню частину десорберу на зрошення його. Регенований розчин МДЕА, що віддав своє тепло в рекуперативному теплообміннику, направляють до охолоджувача і насосом подають в верхню частину абсорберу, де він, стікаючи назустріч біогазу, очищає його.

Приклад 1 (за аналогом).

Очищення біогазу здійснюють таким чином. Біогаз сепарують від твердих та рідких домішок у сепараторі і направляють далі на компресор, в якому його стискають до 10 МПа. Після стискання біогаз направляють на очищення в нижню частину абсорберу, а в верхню частину подають пропіленкарбонат при температурі  $35^\circ\text{C}$ . Очищений біогаз, який містить максимум 3% об.  $\text{CO}_2$ , осушують і направляють в магістральний газопровід. Насичений  $\text{CO}_2$  пропіленкарбонат дроселюють в сепараторі, при цьому з нього виділяють частину поглинутих газів, після чого абсорбент подають на регенерацію в десорбер, в якому здійснюють ступінчасту дегазацію пропіленкарбонату. Для більш глибокої регенерації пропіленкарбонату (видалення з нього поглинутого  $\text{CO}_2$ ) її здійснюють під вакуумом, після чого абсорбент повертають в цикл.

Приклад 2 (за запропонованим способом).

Очищення біогазу запропонованим енергозберігаючим способом здійснюють таким чином. Біогаз сепарують від твердих та рідких домішок у сепараторі та подають газодувкою на очищення у нижню частину абсорберу, який працює під тиском близьким до атмосферного. Абсорбер зрошують водним розчином метилдіетаноламіну, який подають до верхньої частини колони. В колоні-

абсорбері при температурі  $+20\div+35^{\circ}\text{C}$  концентрацію діоксиду вуглецю в біогазі знижують до 3% (об.) внаслідок поглинання його абсорбентом. Очищений біогаз виводять з верхньої частини абсорберу і подають до споживача. Насичений розчин МДЕА, який вміщує до 0,81 моль  $\text{CO}_2$ /моль МДЕА нагрівають в рекуперативному теплообміннику гарячим зворотним потоком регенованого розчину МДЕА, який виводять з десорберу. Нагрітий насичений розчин МДЕА подають на відпарювання поглинутого діоксиду вуглецю в верхню частину десорберу. Парогазову суміш, яка виходить з верхньої частини десорберу, охолоджують в конденсаторі, в якому водяну пару конденсують, а газ

охолоджують до  $35\div40^{\circ}\text{C}$ . Газ, що виходить з конденсатору, вміщує близько 99% (об.) діоксиду вуглецю, який може бути використаний як товарний продукт після відповідного очищення від  $\text{H}_2\text{S}$ . Сконденсовану водяну пару подають в верхню частину десорберу для зрошення. Регенований розчин МДЕА, що віддав своє тепло в рекуперативному теплообміннику, направляють до охолоджувача і подають в верхню частину абсорберу, де він, стікаючи назустріч біогазу, очищає його.

В таблиці наведені технологічні показники способів очищення біогазу за двома процесами: згідно найближчому аналогу та запропонованому способу.

Таблиця

Порівняння технологічних показників способів очищення біогазу

Найменування показника	Значення	
	аналог	пропозиція
	приклад 1	приклад 2
Вміст $\text{CO}_2$ в біогазі неочищеному, %об.	50	50
Вміст $\text{CO}_2$ в біогазі очищеному, %об.	3	3
Кількість циркулюючого хемосорбенту на $1000\text{м}^3$ неочищеного біогазу, $\text{м}^3/\text{год}$ .	17	7
Операція стиснення біогазу до високого тиску	Є	немає
Операція вакуумування абсорбенту	Є	немає
Потреби в централізованому електропостачанні	Є	немає
Енерговитрати на циркуляцію абсорбенту, кВт/год	68	0,1
Компактність, мобільність	немає	Є
Кількість операцій	6	4

Як видно із вищенаведеної таблиці, запропонований спосіб має переваги над аналогом, тому що дає можливість скоротити кількість технологіч-

них операцій та енергоматеріальні витрати при умові підтримання якості очищеного біогазу та його здешевлення.