

РАЗДЕЛ XVIII. РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Гордеева Н.А., Ярускин И.Д., Кирилова Д.С., Путнин И.О., Перцева О.В., Пастухова Ж.Ю.

К вопросу о современных способах переработки углекислого газа

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»
(Россия, Москва)

doi: 10.18411/trnio-05-2022-203

Аннотация

Проведен анализ известных способов переработки углекислого газа. Рассмотрен способ переработки CO₂ в полиолы в качестве новой платформенной технологии с потенциальным влиянием на индустрию пластмасс в целом.

Ключевые слова: углекислый газ, парниковые газы, катализ, эпоксидирование, полиол, экономическая целесообразность.

Abstract

The analysis of known methods of carbon dioxide processing was carried out and the method of processing CO₂ into polyols was considered as a new platform technology with a potential impact on the plastics industry as a whole.

Keywords: carbon dioxide, greenhouse gases, catalysis, epoxidation, polyol, economic feasibility.

В настоящее время нет практически ни одного крупномасштабного производства, которое могло бы работать без выбросов углекислого газа. По данным исследования школы управления «Сколково» только нефтегазовый сектор производит 12% всех антропогенных выбросов парниковых газов наряду с сельским хозяйством, энергетикой, транспортом и промышленностью [1].

Ископаемые виды топлива являются важнейшими энергетическими ресурсами, сжигание которых приводит к значительным выбросам углекислого газа. Поскольку углекислый газ является одним из основных парниковых газов, увеличение содержания CO₂ значительно способствует глобальному потеплению и, как следствие, провоцирует ряд экологических проблем.

По данным выбросов парниковых газов на душу населения (Рис. 1), Россия имеет одни из самых высоких показателей в мире, что не может не привлекать внимание к данной проблеме [2].

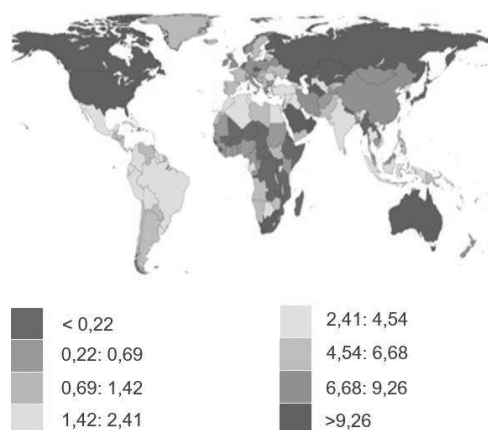


Рисунок 1. Выбросы парниковых газов на душу населения.

Для того, чтобы остановить глобальное потепление, ежегодные выбросы CO₂ должны снизиться более чем на 70%. Для достижения этой цели к 2050 году потребуется повторное использование 7–32% CO₂.

Таким образом, важно и необходимо разрабатывать технологические подходы к сокращению этих выбросов, связанных с использованием ископаемого топлива, которые должны включать улавливание и последующее преобразование углекислого газа в полезные химические вещества.

На территории АО «Газпромнефть-МНПЗ» (далее МНПЗ) располагается установка по получению технического водорода, где в результате короткоциклового адсорбции образуется отходящий газ, компонентом которого является CO₂. Углекислый газ проходит специальную очистку, качество выделяемого газа превышает требования, предъявляемые к пищевому CO₂ согласно ГОСТ 8050-85. У предприятия существует потребность в переработке полученного CO₂ на территории МНПЗ (данная задача была поставлена МНПЗ в рамках проведения Инженерного кейс-чемпионата).

В настоящее время наиболее актуальные технологии переработки CO₂ разделяются на два основных направления: улавливание с последующей утилизацией углекислого газа и улавливание с последующим хранением углекислого газа, каждое из которых на первой стадии предполагает концентрирование CO₂.

Дальнейшие методы переработки CO₂ в ценные продукты большой химии реализованы на различных уровнях: промышленном, пилотном и лабораторном (Рис. 2). Например, в промышленности реализовано производство мочевины с последующим получением из неё удобрений и смол [3]. Переработка CO₂ в муравьиную кислоту, из которой получают клеи и прекурсоры, в поликарбонат эфиры с последующим получением упаковочной пленки находятся на пилотном уровне разработки [4]. Также существует ряд вариантов переработки, которые находятся на данный момент на лабораторном уровне, но имеют большой потенциал: получение спиртов, альдегидов, органических кислот и др.

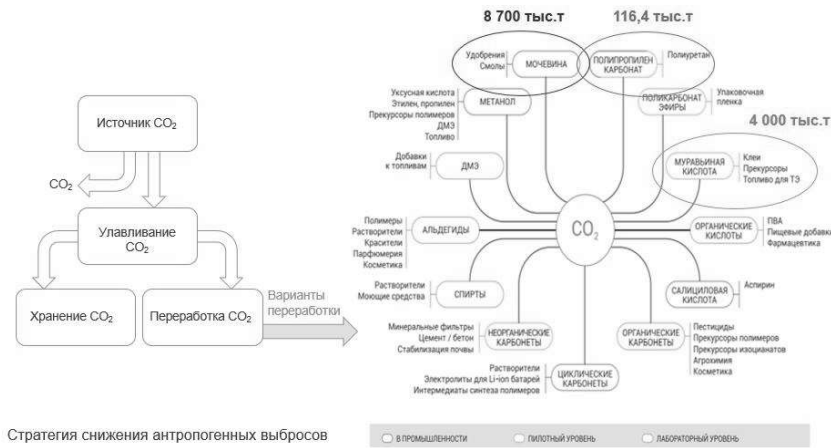


Рисунок 2. Пути переработки углекислого газа в ценные продукты крупнотоннажной химии.

Из всех представленных вариантов авторами были рассмотрены достоинства и недостатки трех способов переработки CO₂: в муравьиную кислоту, мочевины (в частности в замещенные мочевины) и полиолы. Проведена оценка указанных вариантов переработки по следующим критериям:

- наличие необходимого сырья вблизи установки по получению технического водорода;
- наличие опыта реализации способа переработки CO₂ в промышленности.

Для наиболее перспективного способа переработки CO₂ с точки зрения решения поставленной МНПЗ задачи был проведен предварительный анализ экономической целесообразности процесса.

Процесс получения муравьиной кислоты, как одного из наиболее крупнотоннажных продуктов основного органического синтеза, заключается в гидрировании CO_2 с использованием в качестве катализаторов фосфинсодержащих бифункциональных комплексов (Рис. 3).

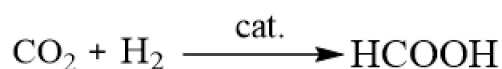


Рисунок 3. Получение муравьиной кислоты из углекислого газа.

Среди достоинств данного варианта переработки можно выделить большой объём потребления и применения целевого продукта. Основным недостатком является отсутствие на МНПЗ свободных мощностей по получению водорода, он полностью используется для обеспечения процессов гидроочистки.

Химико-технологический процесс получения замещенных мочевины состоит из двух стадий. На первой стадии из углекислого газа и этиленоксида при использовании катализатора иодида калия образуется этиленкарбонат. На второй стадии в результате аминолиза полученного этиленкарбоната на катализаторе оксиде кальция образуются замещенные мочевины (Рис. 4).

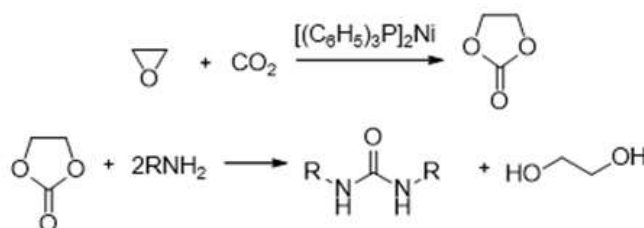


Рисунок 4. Получение замещенных мочевины.

Преимуществами приведенного варианта переработки являются доступность исходного сырья, технологическая простота реализации обеих стадий – получения этиленкарбоната и его аминолиза до замещенных мочевины, а также востребованность в России и за рубежом целевых продуктов в качестве сырья для удобрений. Отсутствие производства аммиака и/или аминов вблизи установки по получению технического водорода МНПЗ определяет нецелесообразность предложения использования данного варианта переработки CO_2 для решения описанной выше проблемы.

Наиболее перспективным способом переработки CO_2 с точки зрения решения поставленной задачи оказался вариант с получением полиолов. В последние годы их объём производства и потребления существенно вырос. Благодаря разнообразию механических свойств различных типов полиолов, эти ценные продукты применяются во многих сферах промышленности (производство смазочных материалов, удобрений, изготовление эпоксидных смол, лакокрасочных средств, клеев, синтез пластмасс).

При синтезе полиуретанов, в частности пенополиуретанов, в качестве исходных веществ обычно используются полиолы и бис-изоцианаты (Рис. 5).

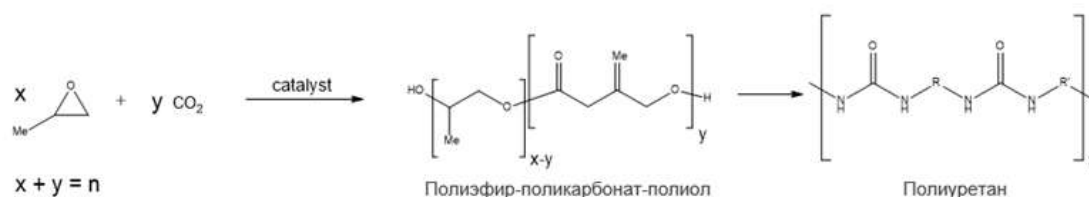


Рисунок 5. Получение полиуретанов через полиолы из эпоксидов и CO_2 .

Использование углекислого газа для производства полиолов, из которых затем делается пенополиуретан, позволит сэкономить до 20% ископаемого сырья, в частности нефти.

В 2012 году компания Covestro разработала инновационный метод, позволяющий заменить нефть при производстве полимеров на диоксид углерода, улавливаемый из производственных газов [6]. Важно, что при реализации этого метода снижается и себестоимость полиуретана, а значит, и изделий из него.

Таким образом, предлагаемый способ включает в себя химическую реакцию оксида пропилена с углекислым газом с дальнейшим получением полиэфир-карбонат-полиола, который используется как сырье для изготовления полиуретанов.

Принципиальная технологическая схема получения полиолов классическим способом и из углекислого газа представлена на Рис. 6 (а,б).

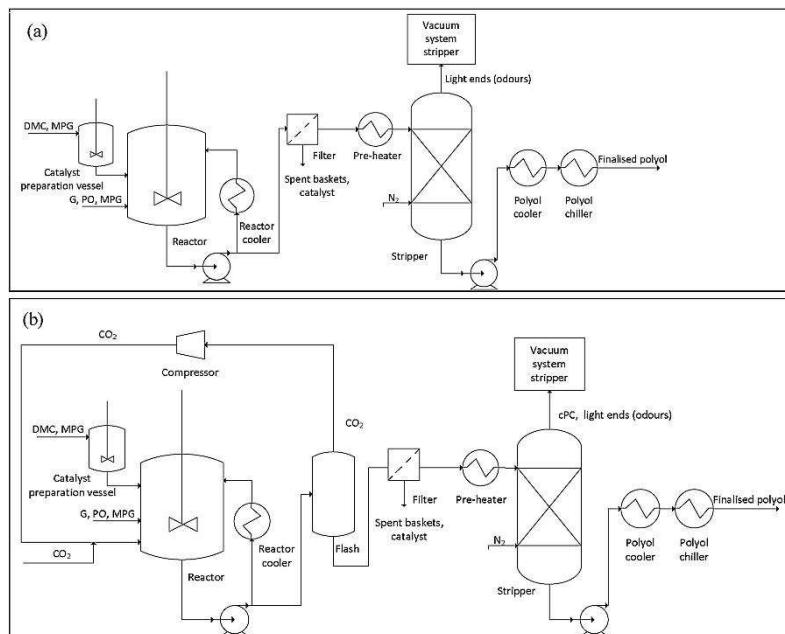


Рисунок 6. Технологическая схема синтеза полиолов: а) классический вариант; б) вариант на основе CO_2 .

Обычный полиэфиркарбонатный полиол (РРС) получают в результате реакции оксида пропилена (РО), глицерина (G) и монопропиленгликоля (MPG), которая протекает при температуре 135 °С и давлении 0,3 МПа при использовании двойных цианидных катализаторов металлов (DMC). Оксид пропилена, монопропиленгликоль и глицерин также являются исходными материалами для синтеза полиола на основе CO_2 , однако часть оксида пропилена, необходимого в обычном процессе, заменяется на углекислый газ. Максимальное содержание CO_2 в конечном продукте полиоле составляет 20 мас.% для обеспечения необходимой гибкости для нанесения гибкой пены. В качестве конечного продукта получают полиол с содержанием 99,9 мас.% (40 °С, 0,1 МПа) [7].

Для подтверждения целесообразности переработки CO_2 именно в полиолы необходимо рассмотреть экономическую сторону данного проекта. Несмотря на то, что существует множество вариантов переработки углекислого газа, на сегодняшний день пока нет единых подходов и методик определения экономической эффективности этих процессов. Обоснование экономической целесообразности считается одним из существенных моментов в работе любого современного предприятия. В зависимости от целей и задач исследования ее математический расчет осуществляется по различным формулам. Под эффективностью часто подразумевают отношение планируемых доходов к предполагаемым затратам [8].

Под экономической целесообразностью будем понимать такой вид анализа затрат и прибыли от реализации проекта, который позволит оценить проект с экономической стороны и позволит принять дальнейшие соответствующие управленческие решения по его

реализации. Оценка экономической целесообразности также является альтернативой более длительным и дорогостоящим технико-экономическим обоснованиям.

Для определения экономической целесообразности (далее ЭкЦ) необходимо оценить затраты (далее Звх), которые необходимо понести для закупки необходимых компонентов, и рассчитать потенциальную прибыль от полученных веществ на выходе реакции (далее Пвых).

Экономическую целесообразность можно представить по формуле 1:

$$\text{ЭкЦ} = \text{Пвых} - \text{Звх} \quad (1)$$

В Таблице 1 представлены исходные данные необходимых реагентов.

Таблица 1

Исходные данные по реагентам.

Реагент	Объем, т	Цена за 1 т., руб	Стоимость, руб
Оксид пропилена	69 954,7	140 000	9 793 660 800,0
Катализатор (NaCN)	$1,4 \cdot 10^{-5}$	133 560,0	1,9
Глицерин	3 693,8	264 000,0	975 163 200,0
Монопропиленгликоль	3 051,4	320 000,0	976 448 000,0
ИТОГО			11 745 272 001,9

Оценим потенциальную прибыль от продаж, полученных на выходе установки (Таблица 2).

Таблица 2

Данные по целевым продуктам с прибылью от их продажи.

Реагент	Объем, т	Цена за 1 т., руб	Стоимость руб
Полиол	90 337,5	225 000,0	20 325 000 000,0

На основе полученных данных из таблиц рассчитаем экономическую целесообразность по формуле 2:

$$\text{ЭкЦ} = 20\,325\,000\,000,0 - 11\,745\,272\,001,9 = 8\,579\,727\,998,1 \text{ руб.} \quad (2)$$

По итогам приведенного предварительного расчета можно сделать вывод, что представленный метод переработке CO₂ является экономически целесообразным.

По прогнозам к 2050 году объем переработки углекислого газа в полимерные продукты составит 10–50 млн тонн в год, и 30%-ное внедрение на рынок к 2026 году будет означать сокращение выбросов CO₂ примерно на 3,5 млн тонн в год.

В заключение важно отметить, что технология переработки CO₂ в полиолы является абсолютно новой, и на данный момент не внедрена в промышленных масштабах. Однако, можно предположить, что использование данного метода позволит существенно снизить негативное влияние выбросов углекислого газа на экологию и сохранить ресурсы планеты.

1. «Декарбонизация в нефтегазовой отрасли: международный опыт и приоритеты России» – 2021// Центр энергетики Московской школы управления СКОЛКОВО.
2. Волкова А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров – 2020// Высшая школа экономики (данные по количеству производимых полезных продуктов приводятся по России на 1 квартал 2020 года)
3. Ермолаева В. А., Синявская Д. С. Технологические параметры производства карбамида // Наука без границ. 2018. № 5 (22). С. 85-89.
4. Исмагилов З.Н., Пармон В.Н. Каталитические методы переработки углекислого газа угольной генерации в полезные продукты // С. 54-74
5. Григорьев М. Е., Манаенков О. В., Бровка Р. В. Экологически чистый процесс каталитического синтеза полиолов: ресурсосберегающий аспект//Современное состояние экономических систем: экономика и управление. – 2020. – С. 301-304.

6. Covestro to expand use of carbon dioxide as a building block for plastics. URL: <https://www.autocarpro.in/news-international/covestro-expand-carbon-dioxide-buildingblock-plastics-22170>.
7. Cora Fernández-Dacosta, Viktorija Stojcheva, Andrea Ramirez. Closing carbon cycles: Evaluating the performance of multi-product CO₂ utilisation and storage configurations in a refinery// Journal of CO₂ Utilization. 2018. V. 23, P. 128-142.
8. Интернет ресурс BusinessMan.ru: <https://businessman.ru/ekonomicheskaya-tselesoobraznost---eto-otsenka-ekonomicheskoy-tselesoobraznosti.html>.

Федотов А.Ф.

Эффективность очистки серых стоков в мембранном биореакторе для дальнейшего его использования

*Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова
(Россия, Якутск)*

doi: 10.18411/trnio-05-2022-204

Аннотация

В статье представлена актуальная тема эффективности очистки серых стоков с помощью погружной мембраны и определена как потенциальный источник воды для технических нужд, позволяющие рационально использовать в водном ресурсе.

Ключевые слова: сточные воды, серые стоки, повторное использование очищенной воды, мембранный биологический реактор.

Abstract

The article presents a topical issue of the effectiveness of gray wastewater treatment using a submersible membrane and is defined as a potential source of water for technical needs, allowing rational use in the water resource.

Keywords: waste water, gray waste, reuse of treated water, membrane bioreactor.

В количественном отношении серая вода составляет от 50% до 80% от общего объема сточных вод, образующихся в домохозяйствах, что делает ее хорошим источником повторного использования воды. Серые стоки могут включать в себя некоторые химические вещества и несколько миллионов патогенных бактерий на 100 мл, что может представлять опасность для здоровья при повторном использовании этой воды без надлежащей очистки. Следовательно, серые стоки должны пройти определенную обработку, чтобы быть готовыми к повторному использованию. Очищенный серый сток должен соответствовать правилам повторного использования воды. [1]

Такую воду можно использовать в следующих целях:

1. Бытовая техническая вода для санузлов, которая не предусматривает прямой контакт с человеком, например, слив унитаза;
2. Поливка зеленых насаждений, спортивных полей и тому подобное;
3. Мойка тротуаров, улиц, пешеходных переходов и тому подобное; [2]

Для очистки загрязненных вод применялись различные методы для ее обработки, включая физические, химические и биологические методы. Среди различных методов существует технология мембранного биореактора (МБР). По сравнению с физическими и химическими обработками технология МБР рассматривается как единственная технология, позволяющая достичь удовлетворительной эффективности удаления органических веществ, микробных загрязнений и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Тем самым, технология МБР зарекомендовала себя как наиболее эффективный метод очистки и повторного использования сточных вод. [1]

Мембранные процессы как методы разделения являются достаточно новым. Так, еще 25 лет назад мембранная фильтрация не рассматривалась как технически важный процесс разделения. Сегодня мембранные процессы используются широко, и сфера их применения постоянно расширяется.