

ОСУШКА ПРИРОДНОГО ГАЗА КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ

Николаева Л.А.¹, Аль-Окби А.К.¹

¹ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»
Казань, Россия

Аннотация

Добываемый на месторождениях природный газ не является чистым продуктом, он содержит много примесей. Многие углеводородные газы, подлежащие переработке, содержат влагу. Наличие влаги в природном газе отрицательно сказывается на процессах его переработки. При переработке влажных газов ухудшаются технико-экономические показатели работы установок. В газопроводах наличие воды может приводить к образованию гидратов, в магистрали может появиться обычный лед. И то и другое способно повлечь образование в трубах пробок, препятствуя движению газового потока. В этих условиях нарушается нормальная работа регулирующих клапанов, ответственных за поддержание должного давления. Поэтому осушка природного газа является одним из важных перспективных направлений во многих технологических процессах.

Состояние вопроса: В настоящее время газовая промышленность является одной из ведущей отраслей промышленности. Так, в 2017 году «Газпром» увеличил добычу газа на 12,4% по сравнению с 2016 годом, в настоящее время общий объем достиг до 472 млрд. куб. м.

Материалы и методы: Сорбционный материал на основе карбонатного шлама, лабораторная установка по осушки природного газа, расчётный метод технологических характеристик адсорбера.

Выводы: Изучен процесс адсорбционной осушки природного газа разработанным гранулированным материалом на основе шлама химводоочистки Казанской ТЭЦ-1. На лабораторной установке показано, что адсорбционная емкость материала по влаге достигает максимального значения 2,4 г/г. Определены технологические свойства адсорбента.

Рассчитаны технологические характеристики адсорбера периодического действия с неподвижным слоем гранулированного материала: диаметр, количество материала на одну загрузку, продолжительность адсорбции.

Предложена технологическая схема рекуперационной адсорбционной установки осушки природного газа.

Ключевые слова: адсорбционная осушка, природный газ, гранулированный сорбционный материал, адсорбер периодического действия, неподвижный слой, технологическая схема осушки.

DEHYDRATION NATURAL GAS USING CARBONATE SLUDGE

Larisa Nikolaeva¹, Ahmed Al-Okbi¹

¹Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russian Federation
E-mail: larisanik16@mail.ru

Abstract

The natural gas which extracted from the fields is not considered pure product, It contains a lot of impurities. Many hydrocarbon gases, which are to be addressed contains moisture. The presence of moisture in the natural gas has a negative effect on the processes of its processing. When processing wet gases, the technical and economic performance of the installations deteriorates. In gas pipelines, the presence of moisture leads to the formation of hydrates, ordinary ice may appear in the main line. Both of these can lead to the formation of traffic jams in the pipes, preventing the movement of the gas flow. In these conditions, the normal operation of the control valves responsible for maintaining proper pressure is disrupted. Therefore, dehydration of natural gas is one of the important promising directions in many technological processes.

Background: At present, the gas industry is one of the leading industries. So, in 2017, Gazprom increased gas production by 12.4% compared to 2016, currently the total volume reached 472 billion cubic meters.

Materials and methods: Sorption material based on carbonate sludge, a laboratory plant for dehydration natural gas, the calculation method of technological characteristics of the adsorber.

Conclusions: The process of adsorption drying of natural gas was developed by the developed granulated material on the basis of slurry of chemical water purification of Kazan CHP-1. The laboratory installation shows that the adsorption capacity of the material on moisture reaches a maximum value of 2.4 g /g. The technological properties of the adsorbent are determined.

The technological characteristics of a batch adsorber with a fixed layer of granular material are calculated: diameter, amount of material per load, duration of adsorption.

A technological scheme of a recuperative adsorption plant for dehydration natural gas is proposed.

Key words: adsorption dehydration, natural gas, granular sorption material, batch adsorption, fixed bed, technological scheme of dehydration.

I. ВВЕДЕНИЕ

Мировая добыча газа в отличие от нефти в последующие годы и до настоящего времени продолжает расти достаточно быстрыми темпами. В 2000 г. Добыча газа в мире достигла 2,37 трлн м³ т. Даже в бывшем СССР и России, где непрерывно снижались объемы производства практически во всех других отраслях промышленности, газодобыча продолжала расти, затем стабилизировалась. По объемам добычи газа в мире со значительным отрывом от других стран лидируют бывший СССР и США. В число крупных газодобывающих стран мира входят: Канада, Великобритания, Индонезия, Нидерланды, Алжир, Норвегия, Мексика.

В настоящее время газодобывающая промышленность является одной из важнейших составляющих топливно-энергетического комплекса России. Наша страна обладает самыми крупными промышленными запасами природного газа (около 40% от мировых) и занимает лидирующее положение в мире по его добыче и экспорту. По предварительным данным Центрального диспетчерского управления топливно-энергетического комплекса, в 2011 году суммарный объем добычи газа составил 670,7 млрд куб. м, что выше уровня 2010 года на 20 млрд куб. м, (на 3,1 %). Определяющим фактором роста стало увеличение внутреннего потребления газа (на 2,5 %) и рост поставок за пределы РФ (на 4,5 %). Оценка размеров прогнозных ресурсов газа в Восточной Сибири и Дальнем Востоке, на шельфах северных и восточных морей показывает, что Россия еще долгое время будет лидером в газовой отрасли мира.

Природным газом называется смесь таких газов, которые образовались при разложении различных органических веществ, одно из важнейших полезных ископаемых, активно применяемых не только в промышленности но и в быту. До 98% природного газа составляет метан, а также его гомологи – этан, бутан, пропан [1].

Основные характеристики природного газа: плотность природного газа в газообразном состоянии составляет 0,75 кг/м³, самовозгорается при 65°C, удельная теплота сгорания – 25 мДж/м³.

Транспортировка влажного газа приводит к выпадению водяного конденсата в трубах, а также к образованию кристаллогидратов. Кристаллогидраты отлагаются на поверхности труб и оборудования, сужают диаметр проходных отверстий и приводят к увеличению гидравлического сопротивления при прохождении газового потока по трубам. Высокая влажность природного газа приводит к возникновению активных коррозионных процессов на поверхности оборудования. При взаимодействии компонентов углеводородного газа с водой могут образовываться гидраты. Газовые гидраты – твердые кристаллические соединения, образующиеся при

определенных условиях из воды и низкомолекулярного газа. По внешнему виду гидраты напоминают лед или снег. Наличие капельной влаги гидратов является условием их образования. Следовательно, чтобы избежать образование гидратов, предотвратить коррозию оборудования, необходимо производить осушку природного газа [2].

Процесс осушки углеводородных газов можно осуществлять с помощью четырех методов: охлаждение, абсорбцией, адсорбцией и комбинированием этих способов [3].

Степень осушки газа оценивают по температуре точки росы, характеризующей степень его насыщения водяными парами. Точка росы – температура до которой должен охладиться воздух, чтобы содержащийся в нем водяной пар достиг насыщения и начал конденсироваться в росу. При осушки природного газа температура «точки росы» снижается и должна быть не выше, чем минимальная температура окружающей среды, в которой газ будет проходить при транспортировке. При этой температуре водяной пар начинает выпадать в виде капли влаги (росы), это означает, что парциальное давление паров воды в данном газе равно давлению насыщенного водяного пара при данной температуре. Определение температуры «точки росы» проводится гигрометрами-анализаторами, основанными на конденсационном методе, анализатор измеряет температуру конденсации паров воды на охлаждаемом зеркале а единицах температуры «точки росы».

II. РЕЗУЛЬТАТЫ

Для получения низких значений «точки росы» при невысокой влагоемкости углеводородного газа, в работе рассматривается адсорбционный метод осушки.

При охлаждении газа, при постоянном давлении лишняя влага конденсируется, а точка его росы снижается. На этом базируется метод осушки газа охлаждением. Адсорбционная осушка заключается в избирательном поглощении паров воды с жидкими абсорбентами, в качестве которых используют ди-и триэтиленгликоли.

Адсорбционные способы осушки природного газа имеют ряд преимуществ по сравнению с абсорбционными, а в условиях, где требуется глубокая осушка газа относится возможность получения точки росы до -70°C и ниже. Незначительное влияние температуры и давления на процесс адсорбции, относительная простота аппаратуры, малые эксплуатационные расходы. Недостатки адсорбционных методов осушки – высокие значения перепада давления, относительно высокие затраты тепла, истирание сорбционных материалов.

Адсорбционный метод разделения газовых смесей основан на избирательном поглощении углеводородов, влаги твердыми сорбентами, которые хорошо

адсорбируют высшие углеводороды и не поглощают метан. Адсорбенты должны удовлетворять следующим требованиям: иметь высокую адсорбционную емкость, механическую прочность, селективность, способность к регенерации, стабильность свойств в условиях длительной эксплуатации, быть нетоксичным и некоррозионно-активным, иметь низкую стоимость.

В работе в качестве адсорбента для осушки природного газа предлагается использовать гранулированный сорбционный материал, разработанный на основе карбонатного шлама Казанской ТЭЦ-1. Карбонатный шлам является отходом тепловых электрических станций (ТЭС), образующимся в процессе водоподготовки на стадии предварительной очистки в результате процессов известкования и коагуляции природных вод. Представляет собой однородный порошок от светло желтого до коричневого цвета. Рентгенографический качественный фазовый анализ на дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы Bruker показал следующий химический состав кальцит CaCO_3 – 73%, брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 9%, портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ < 1%, кварц SiO_2 – 0,5%, остальные прочие вещества – 17,5%. Определены технологические характеристики шлама как сорбционного материала: насыпная плотность – 560 кг/м³, влагоемкость – 57%, адсорбционная емкость (по влаге) – 1,1 г/г, суммарный объем пор – 0,41 см³/г, удельная поверхность – 23,2 м²/г [4].

В технологиях осушки природного газа, как правило, применяются адсорберы с зернистой загрузкой. Поэтому для уменьшения гидравлического сопротивления в слое через который пропускается осушаемый газ адсорбенты изготавливают в гранулированном виде. Для получения гранул мелкодисперсный шлам с размерами частиц от 0,01 до 0,09 мм смешивается с жидким натриевым стеклом (ЖНС) при массовом и объемном соотношении 2:1, соответственно. Соотношение подобрано экспериментальным путем. При меньшем соотношении происходит неполное пропитывание шлама ЖНС, и при последующем обжиге гранулы осыпаются; при большем соотношении происходит перерасход связующего. Далее смесь доводится до однородной массы, окатывание происходит в ручную. Гранулы выдерживаются в печи при $t=400^\circ\text{C}$ в течение трех часов, далее проводится охлаждение до комнатной температуры в эксикаторе. Гранулы имеют диаметр от 1 до 2,5 мм.

Технологические характеристики полученного гранулированного материала: адсорбционная емкость по влаге – 2,4 г/г; влагоемкость – 49%, насыпная плотность – 536 кг/м³, суммарный объем пор – 0,592 см³/г, удельная поверхность – 46,2 м²/г.

Гранулированный шлам (ГАСМ) имеет высокую пористость, что особенно важно при использовании его адсорбционных свойств в режиме пропускания газа. Низкая стоимость адсорбционного материала на основе шлама химводоочистки, доступность, возможность регенерации, позволяют его использовать для осушки природного газа с минимальными затратами и наибольшей эффективностью.

Для исследования сорбционных свойств ГАСМ в газовой среде, приближенной по составу к природному газу, использовалась созданная на кафедре «Технология воды и топлива» Казанского государственного

энергетического университета модельная установка с неподвижным слоем шлама.

В установку был включен лабораторный адсорбер (рис. 1), в качестве которого применяли реакционную колонку, изготовленную из нержавеющей стали, что обеспечивало ее стойкость к агрессивным средам. Подвод и отвод газовой смеси осуществлялись с помощью штуцеров 3,13. Подводящий штуцер с помощью резьбового соединения объединялся с диффузионным колпачком 10. Это обеспечивало равномерное распределение газа по слою ГАСМ 8, размещенного на сетке 9, и препятствовало выносу частиц. Для нагрева колонки использовался термостат с электронагревателем 6. Температура газовой среды составляла – 40°C.

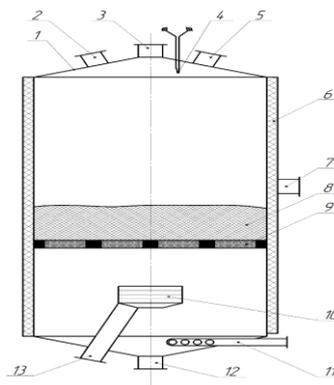


Рисунок 1. Реакционная колонка с неподвижным слоем ГАСМ. 1 – корпус; 2 – штуцер отвода адсорбтива; 3 – штуцер отвода осушенного газа; 4 – термопара; 5 – люк для загрузки адсорбента; 6 – электронагреватель; 7 – люк для выгрузки адсорбента; 8 – слой ГАСМ; 9 – стальная сетка с отверстиями диаметром не более 1 мм; 10 – диффузионный колпачок; 11 – штуцер подвода сжатого воздуха; 12 – патрубок отвода конденсата; 13 – штуцер подвода газовой смеси,

Газовая среда в течение экспериментов имела следующий состав, %: O_2 – 4-5,7; CH_4 – 75-79; H_2O – 3. Оставшуюся часть объема газовой смеси составлял CO_2 . При адсорбции влаги, концентрация изменялась в диапазоне 0-10 мг/м³. Расход газов, приведенный к нормальным условиям, составлял 4×10^{-4} м³/с. Метан получали в лабораторных условиях по реакции (1).



Водопоглощение адсорбционного материала определялось гравиметрическим методом.

В работе предлагается данный адсорбер включить в схему рекуперационной установки осушки природного газа (рис. 2)

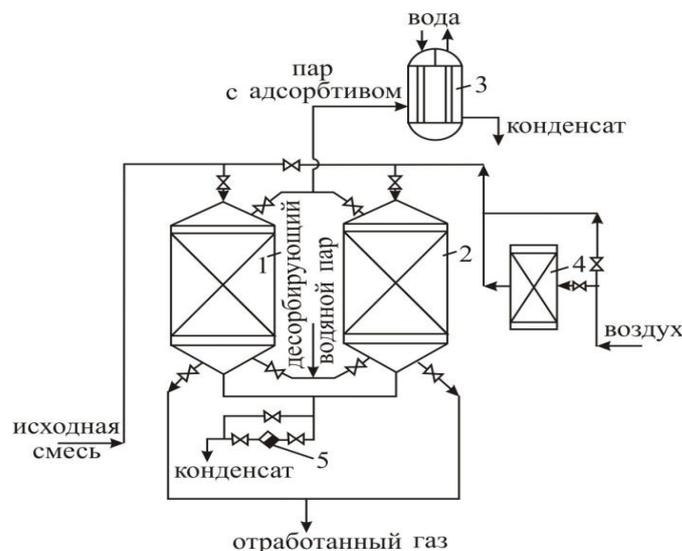


Рисунок 2. Схема рекуперационной адсорбционной установки: 1, 2 – адсорберы; 3 – конденсатор водяного пара и паров десорбированного вещества; 4 – калорифер; 5 – конденсатоотводчик

Несмотря на периодичность работы аппаратов с неподвижным слоем, адсорбционные установки работают непрерывно, в них включают несколько адсорберов, причем их число определяется в соответствии с продолжительностью адсорбционно – десорбционного цикла.

Исходную газовую смесь подают в адсорбер 1, заполненный разработанным гранулированным сорбционным. После насыщения слоя в адсорбере 1 его переключают на стадию десорбции, а исходную смесь направляют в адсорбер 2. Адсорбент регенерируют острым динамическим водяным паром, подаваемым в нижнюю часть адсорбера. Динамический пар уносит пары адсорбата в конденсатор 3. Конденсат адсорбата в смеси с водой идет далее на разделение. Сушку адсорбента производят горячим воздухом, подаваемым в адсорбер

через калорифер 4. Охлаждают адсорбент атмосферным воздухом, подаваемым по обводной линии.

Произведен технологический расчет адсорбера периодического действия со следующими исходными данными: за один период проходит $L=2000 \text{ м}^3$ газовоздушной смеси с концентрацией метана $C_0=0,0045 \text{ кг/м}^3$. Температура процесса $20 \text{ }^\circ\text{C}$, давление атмосферное, скорость потока газовоздушной смеси $w_{\text{н}}=13 \text{ м/мин} = 0,22 \text{ м/с}$, концентрация смеси после выхода из адсорбера $C=3 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$. В качестве адсорбента применяется гранулированный сорбционный материал с диаметром зерен $d_3=1-2,5 \text{ мм}$ и насыпной плотностью $\rho_{\text{н}}=536 \text{ кг/м}^3$. Высота слоя материала $H=0,5 \text{ м}$, удельная поверхность $a_v=720 \text{ м}^2/\text{м}^3$, удельный свободный объем $\epsilon_{\text{св}}=0,375$.

Построена изотерма адсорбции метана при 20°C на разработанном гранулированном материале (рис.3).

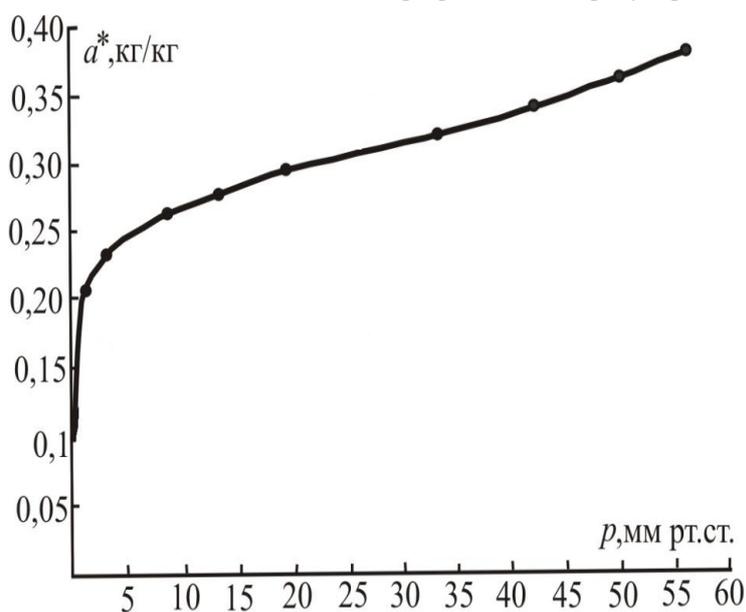


Рисунок 3. Изотерма адсорбции паров метана на сорбционном материале в условиях поглощения [5]

Пользуясь этой изотермой, определено количество гранулированного сорбционного материала, необходимое на одну загрузку, диаметр адсорбера и продолжительность поглощения влаги до насыщения адсорбента (Таблица 1).

Таблица 1. Технологические характеристики адсорбера периодического действия

| Показатель | Значение |
|---|------------|
| Диаметр, м | 0,52 |
| Площадь поверхности (удельная), $\text{м}^2/\text{м}^3$ | 720 |
| удельный свободный объем пор | 0,375 |
| Количество сорбционного материала на одну загрузку, кг | 130,44кг |
| Продолжительность адсорбции, мин., (ч) | 360, (5,1) |
| Высота слоя гранулированного материала, м | 0,5 |
| Влажность гранулированного сорбционного материала, % | 3,0 |

Список литературы

1. Балыбердина И.Т. Физические методы переработки и использования газа. – М.: Недр, 1999, 248с. .
2. Гриценко А.М. Научные основы промышленной обработки углеводородного сырья. – М.:Недра, 1977, 239 с.
3. Коротаев Ю.П., Лутошкин Т.С., Нам Н.К. К вопросу о борьбе с гидратами методом вымораживания // Газовая промышленность. 2001. №4. С. 45-47.
4. Николаева Л.А., Голубчиков М.А., Захарова С.В. Изучение сорбционных свойств шлама осветлителей при очистке сточных вод ТЭС от нефтепродуктов // ИзвестияВУЗов. Проблемы энергетики. 2012. №9-10. С.86-91.
5. Лаптев А.Г., Коначин А.М., Минеев Н.Г. Теоретические основы и расчет аппаратов разделения гомогенных смесей. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2007, 426 с.