

УДК 66.02; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2024-6.17>

<https://orcid.org/0000-0002-2397-9069>

<https://orcid.org/0000-0002-8869-3053>

<https://orcid.org/0000-0001-6339-9635>

<https://orcid.org/0000-0002-3361-2076>

<https://orcid.org/0009-0001-5061-9835>

КАРАШЫҒАНАҚ ГАЗКОНДЕНСАТ КЕН ОРНЫНЫҢ ТАБИҒИ ГАЗЫН ҚЫШҚЫЛДЫ КОМПОНЕНТТЕРДЕН ТАЗАРТУ



С.С. САТАЕВА,
PhD, доцент,
sataeva_safura@mail.ru



Ф.Ж. АХМЕТОВА,
техника ғылымдарының
магистры,
firuzha.92@mail.ru



А.Ф. УРАЗОВА,
техника ғылымдарының
магистры,
urazova_17@list.ru

М.Ж. РЫСКАЛИЕВ, PhD, доцент, muratbai_84@mail.ru

Е.М. ИСКАЛИЕВ, магистрант, iskalye@gmail.com

ӨНГІР ХАН АТЫНДАҒЫ БАТЫС ҚАЗАҚСТАН АГРАРЛЫҚ-ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТИ
Қазақстан Республикасы, 090009, Орал қ-сы, Жәңгір хан көшесі, 51

Табиғи газды күкіртті қосылыстардан және көмірқышқыл газынан тазарту – оның (газдың) өңдеуге дайындығының негізгі проблемасы болып қала береді. Соңғы онжылдықтарда бұл мәселе одан да өзекті болды. Қалдық аминді қайта өңдеу жүйесіндегі бөлшектер мен көмірсутектердің шамадан тыс тасымалдануы абсорберде көбіктенудің жоғарылауына және газдың жоғалуына әкеледі, бұл өз кезегінде отын газын тазарту қондырғысының өткізу қабілеттілігін төмендетеді.

Газды тазарту әдістерінің бірі – аминді тазарту. Тазарту қондырғысының блогын модернизациялау аминді тазартудың қолдану тиімділігін арттырады.

Алынған заңдылықтар негізінде аминді қайта қалпына келтіру үшін сүзу технологиясы зерттеліп жасалды, бұл үрдістің өнімділігін және энергетикалық тиімділігін жоғарылатады.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: табиғи газ, аминді тазарту, абсорбент, регенерация, деструкция күкіртсутек.

ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА КАРАЧАГАНАКСКОГО ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ

С.С. САТАЕВА, PhD, sataeva_safura@mail.ru

Ф.Ж. АХМЕТОВА, магистр технических наук, firuz.92@mail.ru

А.Ф. УРАЗОВА, магистр техники и технологии, urazova_17@list.ru

М.Ж. РЫСКАЛИЕВ, PhD, доцент, muratbai_84@mail.ru

Е.М. ИСКАЛИЕВ, магистрант, iskalye@gmail.com

ЗАПАДНО-КАЗАХСТАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. ЖАНГИР ХАНА
Республика Қазақстан, 090009, г. Уральск, ул. Жангир хана, 51

Очистка природного газа от сернистых соединений и диоксида углерода остается основной проблемой его (газа) подготовки к переработке. В последние десятилетия эта задача приобрела ещё большую актуальность. Чрезмерный унос твердых частиц и углеводорода в системе рециркуляции отработанного амина приводит к повышенному пенообразованию в абсорбере и увеличению газа выветривания, что в свою очередь ведет к снижению пропускной способности установки очистки топливного газа.

Одним из методов очистки газа является аминовая очистка. Повышение эффективности использования аминовой очистки возможно за счет модернизации блока очистки.

На основе полученных закономерностей разработана и исследована технология фильтрации регенерированного амина, которая значительно повысит энергетическую эффективность и производительность процесса.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: природный газ, аминовая очистка, абсорбент, регенерация, деструкция, сероводород.

PURIFICATION OF NATURAL GAS FROM THE KARACHAGANAK GAS CONDENSATE FIELD FROM ACIDIC COMPONENTS

S.S. SATAYEVA, PhD, sataeva_safura@mail.ru

F.ZH. AKHMETOVA, master of engineering sciences, firuz.92@mail.ru

A.F. URZOVA, master of engineering and technology, urazova_17@list.ru

M.ZH. RYSKALIYEV, PhD, muratbai_84@mail.ru

E.M. ISKALIYEV, Master's student, iskalye@gmail.com

WEST KAZAKHSTAN AGRARIAN AND TECHNICAL UNIVERSITY
NAMED AFTER ZHANGIR KHAN
Republic of Kazakhstan, 090009, Uralsk, st.Zhangir Khan, 51

Purification of natural gas from sulfur compounds and carbon dioxide remains the main problem of its (gas) preparation for processing. In recent decades, this task has become even more urgent. Excessive entrainment of solid particles and hydrocarbons in the spent amine recirculation system leads to increased foaming in the absorber and an increase in weathering gas, which in turn leads to a decrease in the throughput of the fuel gas purification plant.

One of the methods of gas purification is amine purification. An increase in the efficiency of using amine purification is possible due to the modernization of the purification unit.

Based on the obtained patterns, a technology for filtering regenerated amine has been developed and investigated, which will significantly increase the energy efficiency and productivity of the process.

KEY WORDS: natural gas, amine purification, absorbent, regeneration, destruction, hydrogen sulfide.

Кіріспе. Табиғи газдарды өңдеуге дайындаудың негізгі кезеңдері қышқылдық қосылыстарды, ең алдымен күкіртті сутек пен көмірқышқыл газын жою болып табылады, нәтижесінде тауарлық газ және қышқыл газдар, сондай-ақ газ тәрізді күкірт алу үшін шикізат түзіледі [1-4]. Алканоламиндер газдарды қышқыл қоспалардан тазартуда кеңінен қолданылады, бұл жағдайда олардың тұтқырлығы төмен, парциалды қысымның кең диапазонында H_2S және CO_2 тиімді тазартылады және көмірсутектерді аздап сіңіреді [5-7]. Бірақ алканоламиндермен сіңіру технологиясының елеулі кемшіліктері де бар: аминдерді регенерациялау үшін жоғары энергия шығыны, аминдердің жойылуы, әртүрлі қоспалармен ластануы, сіңіру кезінде көбіктенуі және т.б.

Аминді тазартуды қолдану кезінде күрделі зерттеулерді және оларды шешу жолдарын табуы қажет ететін мәселелер туындайды:

- қатаң талаптарға сәйкес келетін тауарлық газдарды алу үшін сіңіру параметрлерін таңдау;

- газ тәріздес күкіртті өндіруге бағытталған қышқыл газдардың оңтайлы құрамын қамтамасыз ету (күкіртті жоғары газдарды тазалау кезінде).

Пайдаланылған амин ерітінділерін кәдеге жарату, үлкен энергия шығынын қажет етпейтін аминдерді регенерациялау процесі және аминдердің жойылуын болдырмау, тиімді көбік басатын құралдарды қолдану және көбіктену кезіндегі мәселелерді шешу үшін көбіксіздендіргіштерді қолдануға маңызды мәселелер болып табылады [8,9].

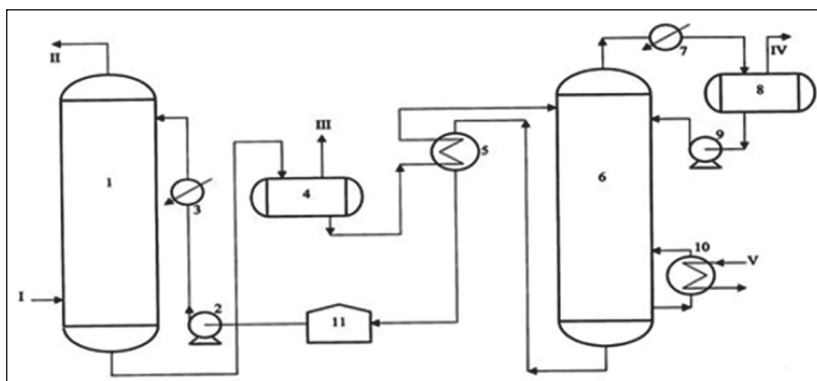
Күкіртсутек және басқа қышқыл газдар жалпы газ ағынын сүзу арқылы жойылады, содан кейін диэтаноламиннің сулы ерітіндісімен өңделеді. Қышқыл газды өңдеу процесі реакторда өтеді. Алынған қосылыстарды жою амин сіңіргіште – сорбент ретінде таусылған амин пайдаланылатын колонна тәрізді аппаратта жүзеге асырылады [10].

Аминді фильтрациялау қондырғысының мақсаты: 1 микронға дейін қатты бөлшектерді (құбырлардың коррозия өнімдері мен көміртегі ұсақтары) жою; таусылған амин құрамындағы көмірсутектердің 90%-ын (C_6-C_{19+}) жою. Сүзгі қондырғысы модульдік және дайын күйде жеткізіледі, ондағы жүйе құбырлары мен бақылау-өлшеу аспаптарының сұлбаларында көрсетілген барлық желілер, клапандар және технологиялық қондырғылар техникалық сипаттамаларға сәйкес жасалған, ал сүзгілердің жоғарғы жағына шығуға арналған баспалдақтар мен платформалар жарықтандыру жүйесіне арналған.

Материалдар және әдістер. Алканоламиндердің сулы ерітінділерімен табиғи газды тазартуға арналған қондырғылардың схемалары негізінен абсорбентті беру әдістерімен ерекшеленеді [11-13].

Абсорбент ерітіндісін бір ағынмен абсорбердің жоғарғы пластинасына беру (сурет) 30–40 °С температурада әдетте газдағы күкіртті сутегі мен көмірқышқыл газының мөлшері салыстырмалы түрде болғанда қолданылады. Сәйкесінше жүріп жатқан реакциялардың жалпы жылу эффектісі аз.

Бұл әдісті табиғи газдағы қышқыл компоненттердің жоғары концентрациясында қолданған жөн. Регенерацияланған амин ағынының бір бөлігі (мас. 65–75%) абсорбердің ортаңғы бөлігіндегі пластинкалардың біріне беріледі. Пластиналар-

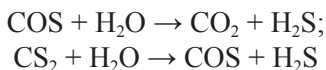


Сурет – Газды этаноламин ерітінділері мен бір ағынды тазарту схемасы:

I – тазартуға арналған газ; II – тазартылған газ; III - кеңейту газы; IV - қышқыл газ; V - су буы; 1 - сіңіргіш; 2,9 - сорғылар, 3,7 - тоңазытқыштар; 4 - кеңейткіш, 5 - жылу алмастырғыш, 6 - десорбер; 8 - бөлгіш; 10 - қазандық; 11 - регенерацияланған амин сыйымдылығы

дан төмен қарай ағып жатқан амин абсорбердің төменгі пластинасының астынан берілетін көтеріліп жатқан газ ағынымен жанасады. Аппараттың төменгі бөлігінде газдың қышқылдық құрамдас бөліктері мен амин арасында қарқынды әрекеттесу орын алып, жүретін реакциялардың экзотермиялық сипатына байланысты температура көтеріледі. Температура жоғарылағанда мақсатты реакциялардың химиялық тепе-теңдігі қарама-қарсы бағытта ығысады және қышқылды компоненттердің алыну дәрежесі төмендейді. Артық жылу бағаннан қаныққан абсорбент ағынымен жойылады. Абсорбердің жоғарғы бөлігінде газ ағыны колоннаның үстіңгі тақтайшасына жеткізілетін жаңа салқындатылған абсорбентпен жанасады және газдан қосымша қышқыл компоненттерді шығарады. Аминді берудің бұл әдісі ерітіндіні айдау үшін энергия шығынын азайтуға және газды тазартудың қажетті дәрежесіне жету үшін абсорбентті тұтынуды азайтуға мүмкіндік береді.

Бұл абсорбенттік қор шикі газ құрамында COS және CS₂ болған жағдайда қолданылады. Абсорбердің төменгі бөлігінде жоғары температура аймағын құру COS және CS₂ гидролиз реакциясы есебінен қышқыл компоненттерді алу дәрежесін арттыруға мүмкіндік береді:



Алынған күкіртті сутек пен көмірқышқыл газы абсорбциялық колоннаның жоғарғы аймағындағы аминмен әрекеттеседі.

Нәтижелер. *Шикі газдардың құрамын оңтайландыру.* Табиғи газдар құрамындағы күкіртсутекті бөлуде шикізат ретінде пайдалану кезіндегі маңызды факторлардың бірі олардағы күкіртсутек концентрациясы болып табылады. Көмірқышқыл газы мөлшерінің жоғарылауымен қышқылдық пештердегі түтін газдарының жылу индексі нашарлайды, ал реактивті компоненттер концентрациясының азаюы олардың конверсиясын төмендетеді. Табиғи газдардағы күкіртсутегінің концентрациясын кеміту мақсатында газ құрамын H₂S тазартуға жарамды абсорбентті таңдап алу қажет.

Абсорбентті үшінші реттік аминдермен ауыстыруға болады, яғни күкіртті сутегі үшін селективті. Бұл ретте CO_2 көп мөлшері тауарлық газда қалады. Күкіртсутегінің селективтілігін арттыру үшін ДЭА (диэтиламин) және МДЭА (метилдиэтиламин) қоспасы қолданылады, бірақ өнім газындағы көмірқышқыл газының рұқсат етілген мөлшері МДЭА-ның оңтайлы мөлшерінен аспауы керек.

Аминалмастырғыштардың жұмысын жақсартуда ұсынылатын әдістер: күкірт шығымдылығын арттыру; күкірт өндірісінде аминді тазарту процестерінің экономикалық тиімділігін арттыру; жабдықтың қызмет ету мерзімін арттыру; абсорбент рециркуляциясының төмендеуі және регенерацияға арналған су буының берілуін азайту; күкірт өндіру кезінде COS және CS_2 түзілуінің төмендеуі.

AspenHYSIS әмбебап модельдеу жүйелерін қолдана отырып, аминді әртүрлі пропорцияларда тазарту арқылы ДЭА-МДЭА амин қоспасы модельделді [14]. Ұсынылған техникалық шешімдердің орындылығын есептеу нәтижелері кестеде келтірілген.

Кесте – Әртүрлі амин қатынасындағы шикі газдың құрамы

Абсорбент	МДЭА 70%, ДЭА 30%		ДЭА (40% ерітіндіде)	
	I- құрам		II- құрам	
Қышқыл газ	кг/соат	мас. %	кг/соат	мас. %
Күкіртсутек	81743.94	69.15	61293.18	51.85
Қышқылкөмірқышқыл газы	32035.59	27.10	52486.35	44.4
Су	3877.37	3.28	3877.37	3.28
Метан	520.14	0.44	520.14	0.44
Метилмеркаптан	35.46	0.03	35.46	0.03
Барлығы	118212.50	100	118212.50	100.00

Осылайша, ұсынылған ДЭА-ны МДЭА құрамымен алмастыруды жетілдіру жоғары күкіртті газдардағы күкіртті сутегінің мөлшерін айтарлықтай арттыруға, сонымен қатар табиғи газдың нормаланған құрамында CO_2 қажетті мөлшерін жоюға мүмкіндік береді.

Табиғи газдарды тазарту процесін қолдану мүмкіндігі AspenHYSIS әмбебап модельдеу жүйесін пайдалана отырып, МДЭА-ның судағы ерітіндісін активатор пиперизинмен (диэтилендиамин - $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ жалпы формуласының алифатты циклді амині) пайдалану арқылы анықталды, бұл ДЭА-ның CO_2 -ге қатысты белсенділігін арттырады. ал газ тәріздес күкіртті өндіру үшін оңтайлы құрамы бар жоғары күкіртті газдарды алуға мүмкіндік береді.

Алканолминдерді қолданудағы күрделі мәселе көмірқышқыл газының әсерінен абсорбенттің термохимиялық ыдырауы болып табылады. Осындай өзара реакциялардың нәтижесінде құрамында азот бар органикалық заттар түзіліп, абсорбентке кері әсер етеді – оның тұтқырлығы жоғарылайды, сіңіргіштік қасиеті төмендейді, көбік түзуі артады.

Мұндай мәселелерді сүзгі-сорбциялық тазарту немесе аминдердің ыдырауына әсер ету және әсер етуші факторлар: газ құрамы, абсорбер мен десорбердің жұмыс режимдері, амин ерітіндісінің өзінде қоспалардың болуы арқылы шешуге болады.

Абсорбент ерітіндісінде бір өнім емес, бірнеше өнім ретімен ыдырайды, бұл көмірқышқыл газының мөлшерімен анықталады. ДЭА абсорбент ретінде пайдаланған кезде негізгі ыдырау өнімі N-ди (2-гидроксиэтил) пиперазин болып табылады, ол коррозиялық белсенділік көрсетпейді және аминнің сіңіру қабілетіне әсер етпейді.

Температураның артуы бойынша аминдердің ыдырауының жоғарылауын ескеру қажет: 100°C температурада және 1,2 МПа қысымда SO₂ әсерінен ДЭА ыдырауы болмайды; ал 175°C температура және 4,1 МПа қысымда аминдердің ыдырауы 90% және реакция жылдамдығы төмен, бұл кезде аппаратта регенерациялануы қиын қосылыстар уақыт өте жиналады, нәтижесінде амин белсенділігі төмендейді, ерітіндінің тұтқырлығы мен көбіктенгіштігі жоғарылайды, коррозия белсенділігі артады, ал тазалау процесі мүлдем тиімсіз болады.

Табиғи газ құрамынан қышқылды компоненттерді тазалау процесі кезінде көбік пайда болады. Көбіктену газ сапасының нашарлауына, абсорбентті жоғалтуға, аппараттың жұмыс режимдерінің бұзылуына және оның өнімділік көрсеткіштерінің төмендеуіне, аппараттағы қысымның төмендеуіне әкеледі (бұл көбік түзудің негізгі себептері).


Амин ерітіндісіндегі қоспаларды үздіксіз сүзу арқылы жою ең қолайлы және тиімді шешім болып табылады.

Осылайша, көбікке қарсы агенттің тиімділігін анықтау үшін үш сипаттаманы ескеру қажет: көбікті болдырмау қабілеті, көбік түзілуінің ұзақтығы (тұрақтылығы) және көбікті жоюдың тиімділігі.

AspenHYSYS әмбебап модельдеу жүйесін пайдалана отырып, табиғи газды күкірттен тазартудың технологиялық сызбасына модельдеу жүргізілді. Талдау нәтижесінде қолданылатын көбікті өрт сөндіргіштердің кемшіліктері анықталды: жоғары энергия шығыны; аминдердің химиялық және термиялық бұзылуы және олардың жоғалуы; амин ерітіндісінің әртүрлі механикалық қоспалармен және термиялық тұрақты тұздармен ластануы.

Абсорбенттердің ластануының себептері оның жиі және күшті көбіктенуі, көп мөлшерде әкелінетін өрт сөндіргіштерді пайдалану болып табылады, бұл өз кезегінде абсорбенттің қосымша ластануын тудырады, осыған байланысты абсорбердегі пластиналардың тиімділігі, материалдық және жылу баланстары есептелді.

Осылайша, табиғи газдарды оттегі қоспаларынан аминмен тазарту процесіне талдау жүргізіліп, оның барысында бірге туындайтын мәселелер мен оларды шешу жолдары қарастырылды. Амин ерітіндісінің және бөлінетін оттегі газдарының құрамын оңтайландыру, амин ерітінділерінің ластану мәселелері, оларды регенерациялау кезіндегі жоғары энергия шығыны талданды. Абсорбердегі көбік түзілу және оны азайту жолдары, амин қалдықтарын қайта өңдеудің негізгі бағыттары қарастырылған.

Ең маңызды мәселелер ретінде пайдаланылған амин ерітінділерін қайта өңдеу, үлкен энергия шығындарын қажет етпейтін және аминдердің жойылуын болдырмайтын регенерациялау процесі, жұмыс кезінде көбіктену мәселелерін шешу үшін көбіксіздендіргіштерді қолдану және алканол аминдердің сіңірілуін көрсетуге болады. Табиғи газ құрамындағы күкіртсутегінің концентрациясын төмендету үшін табиғи газды тазартуға жарамды абсорбентті таңдап алу қажет. AspenHYSYS әмбебап модельдеу жүйелерін пайдалана отырып, әр түрлі пропорцияда аминді тазарту арқылы ДЭА-МДЭА амин қоспасына модельдеу жүргізіліп, жетілдірілді. 

ӘДЕБИЕТ

- 1 Samadov A.X., Samadova M.X., Kasimova A.Q., “Justifying the Use of Lightening Drilling Mixtures Used in Drilling Low Pressure Formations” Eurasian Journal of Engineering and Technology www.geniusjournals.org Volume 10| September, 2022 ISSN: 2795-7640. Page 125-127.
- 2 Lim, J., Scholes, C., Stevens, G., Aguiar, A., Scholes, C.A., Dume, L.F., 2014b. Monoethanolamine reclamation using electro dialysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* <http://dx.doi.org/10.1021/ie503506b>. Lim, et al., 2015.
- 3 Remediation of monoethanolamine after exposure to brown coal flue gases. *Int. J. Greenh. Gas Control* 42, 545-553. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.09.004>.
- 4 Vitse, et al., 2011. Technology and pilot plant results of the advanced amine process. *Energy Procedia* 4 (2010), 5527–5533. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.539>.
- 5 Стюарт Э.Дж., Ланнинг Р. А. Сокращение потерь реагента на установках очистки аминами // Нефтегазовые технологии – 1995. – № 2. – С. 53-56. [Styuart E.Dzh., Lanning R. A. Sokrashcheniye poter' reagenta na ustanovkakh ochistki aminami // Neftegazovyye tekhnologii – 1995. – № 2. – P. 53-56.]
- 6 Голубева И.А., Хайруллина Г.Р., Старынин А.Ю., Каратун О.Н. // НефтеГазоХимия. – 2017. – № 3. – С. 5. [Golubeva I.A., Khayrullina G.R., Starynin A.Yu., Karatun O.N. // NefteGazoKhimiya. – 2017. – № 3. – P. 5.]
- 7 Wang, et al., 2015. Amine reclaiming technologies in post-combustion carbon dioxide capture. *J. Environ. Sci. (China)* 27 (C), 276-289. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.06.037>.
- 8 Geluwe, S., Van, Braeken, L., Robberecht, T., Jans, M., Creemers, C., Van Der Bruggen, B., 2011. Evaluation of electro dialysis for scaling prevention of nanofiltration membranes at high water recoveries. *Resour. Conserv. Recycl.* 56 (1), 34-42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.09.001>.
- 9 Izadpanah, A.A., Javidnia, A., 2012. The ability of a nanofiltration membrane to remove hardness and ions from diluted seawater. *Water* 4, 283-294. <http://dx.doi.org/10.3390/w4020283>.
- 10 Artanto, et al., 2012. Performance of MEA and amine-blends in the CSIRO PCC pilot plant at Loy Yang Power in Australia. *Fuel* 101, 264-275. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.023>.
- 11 Юлдашев Т.Р. Процессы разделения углеводородных смесей в колонных аппаратах. – Карши – издательство “INTELLEKT”. 2023. – 112 с. [Yuldashev T.R. Protsess razdeleniya uglevodorodnykh smesey v kolonnykh apparatakh. – Karshi – izdatel'stvo «INTELLEKT». 2023. - 112 p.]
- 12 Берлин М.А., Горченков В.Г., Капралов В.П. Квалифицированная первичная переработка нефтяных и природных углеводородных газов. - Краснодар: Советская Кубань. – 2012. – 520 с. [Berlin M.A., Gorchenkov V.G., Kapralov V.P. Kvalifitsirovannaya pervichnaya pererabotka neftyanykh i uglevodorodnykh gazov. – Krasnodar: Sovetskaya Kuban'. – 2012. – 520 p.]
- 13 Дж. Прайс Экономичная очистка аминного раствора Текст. // Нефтегазовые технологии. – 1996. – № 1-2. – С. 58-59. [Dzh. Prays Ekonomichnaya ochistka aminnogo rastvora Tekst. // Neftegazovyye tekhnologii. – 1996. – № 1-2. – P. 58-59.]
- 14 Хасанов, А. С. Технологическое оформление установок аминной очистки газов / А.С. Хасанов, М.О. Сатторов, А.А. Ямалетдинова. – Текст : непосредственный // Молодой ученый. – 2015. – № 2 (82). – С. 225-226. [Khasanov, A.S. Tekhnologicheskaya otladka ustanovki aminovoy ochistki gaza / A.S. Khasanov, M.O. Sattorov, A.A. Yamaletdinova. – Tekst : neposredstvennyy // Molodoy uchenyy. – 2015. – № 2 (82). – P. 225-226.]