УДК: 661.91–404

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ И ОСУШКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Р.Э. СУЛЕЙМАНОВ[1],
генеральный директор
АО «КазТрансГаз»

Е.Б. ФЕДОРОВА[2],
кандидат технических наук, доцент РГУ
нефти и газа им. И.М. Губкина

А.Г. КАСЕНОВ[3],
кандидат экономических наук,
генеральный директор
ТОО «КазТрансГаз-Өнімдері»

В.Б. МЕЛЬНИКОВ[2],
доктор химических наук,
профессор РГУ нефти и газа
им. И.М. Губкина

П.В. КЛИМОВ[4]*, доктор технических наук,
академик Национальной инженерной академии РК

Ю.В. ПИМШИН[5], директор представительства ПАО «Газпром»

В.Д. КИМ[3], директор департамента ТОО «КазТрансГаз-Өнімдері

*Автор для переписки. E-mail: p.klimov@ktg.kz

[1]АО «КазТрансГаз»,
010000, Республика Казахстан, г. Нур-Султан, район Есиль, проспект А. Бокейхана, 12

[2]Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 65, корп.1

[3]ТОО « КазТрансГаз-Өнiмдерi»,
Республика Казахстан, 010000, г. Нур-Султан, проспект А. Бокейхана, 12

[4]Национальная Инженерная академия РК,
Республика Казахстан, 050020, г. Алматы, ул. Богенбай батыра ,80

[5]«Газпром» в Республике Казахстан
Республика Казахстан, 010000, г. Нур-Султан, ул. Сыганак, 25, БЦ «Ансар»

Подготовка природного газа перед его сжижением с формированием заданных свойств является важнейшим технологическим процессом. С целью обеспечения товарных спецификаций в технологической линии размещаются входные сепараторы, установки очистки газа от кислых компонентов, осушки и очистки от ртути.

Дан обзор современных технологий очистки и осушки газа для производства сжиженного природного газа. Приводится классификация и краткое описание процессов очистки газа от кислых компонентов, включающая абсорбционные, адсорбционные и мембранные процессы.

Дана характеристика разных типов молекулярных сит для установок осушки. Излагаются существующие и перспективные технологии очистки газа от ртути процессами химической адсорбции.

Особое внимание уделяется технологиям подготовки газа для малотоннажного производства сжиженного природного газа.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *сжижение природного газа, сжиженный природный газ, очистка от кислых газов, осушка газа, очистка газа от ртути, малотоннажное производство сжиженного природного газа.*

ТАБИҒИ ГАЗДЫ ТАЗАРТУ ЖӘНЕ ҚҰРҒАТУ ҮШІН ЭНЕРГИЯ ТИІМДІЛІГІ БАР ТЕХНОЛОГИЯЛАР

Р.Э. СУЛЕЙМАНОВ[1], «ҚазТрансГаз» АҚ –ның бас директоры
Е.Б. ФЕДОРОВА[2], техника ғылымдарының кандидаты, И.М. Губкин атындағы Ресей мемлекеттік мұнай және газ институтының доценті
А.Г. КАСЕНОВ[3], экономика ғылымдарының кандидаты, «ҚазТрансГаз-Өнімдері» ЖШС-ның бас директоры
В.Б. МЕЛЬНИКОВ[2], химия ғылымдарының докторы, И.М. Губкин атындағы Ресей мемлекеттік мұнай және газ институтының профессоры
П.В. КЛИМОВ[4*], техника ғылымдарының докторы, ҚР Ұлттық Инженерлік Академиясының академигі
Ю.В. ПИМШИН[5], «Газпром» КАҚ өкілдігінің директоры
В.Д. КИМ[3], «ҚазТрансГаз-Өнімдері» ЖШС департаментінің директоры

[1]«ҚазТрансГаз» АҚ
010000, Қазақстан Республикасы, Нұр-Сұлтан қ., Есілауданы, А. Бөкейхан к-сі, 12

И.М. Губкин атындағы Ресей мемлекеттік мұнай және газ институты,
Ресей Федерациясы, 119991, Мәскеу қ., Ленин даңғылы, 65, 1 корп.

«ҚазТрансГаз-Өнімдері» ЖШС
Қазақстан Республикасы, 010000, Нұр-Сұлтан қ., А. Бөкейхан даңғылы, 12

ҚР Ұлттық Инженерлік Академиясы
Қазақстан Республикасы, 050020, Алматы қ., Бөгенбай батыр к-сі, 80

Қазақстан Республикасындағы «ГазПром»
Қазақстан Республикасы, 010000, Нұр-Сұлтан қ., Сығанақ к-сі, 25, «Ансар» БЦ

Табиғи газды берілген қасиеттерді қалыптастыру арқылы сұйылтуға дейін дайындау, маңызды технологиялық үрдіс болып табылады. Тауардың сипаттамасын қамтамасыз ету үшін, техникалық желіде кіріс сепараторы, газды қышқыл құрамдас бөліктерден тазарту, құрғату және сынаптан тазарту қондырғыларыорналастырылған.

Сұйылтылған табиғи газды өндірісі үшін, газды зааманауи тазарту және құрғату технологиялары бойынша шолу жасалды. Абсорбциялық, адсорбциялық және жарғақтық үрдістерді қоса алғанда, газды қышқыл құрамдас бөліктерден тазарту бойынша жіктеу және үрдістерге қысқаша сипаттама беру жүргізілуде.

Құрғату қондырғылары үшін түрлі молекулалық електерге сипаттама берілді. Газды сынаптан химиялық адсобрция үрдістерімен тазартудың қолданыстағы және келешекті технологиялары айтылады.

Сұйылтылған табиғи газдың аз тонналы өндірісі үшін газды дайындау технологияларына аса назар аударылады.

НЕГІЗГІ СӨЗДЕР: *табиғи газды сұйылту, сұйылтылған табиғи газ, қышқыл газдардан тазарту, газды құрғату, газды сынаптан тазарту, сұйылтылған табиғи газдың аз тонналы өндірісі.*

ENERGY EFFICIENT TECHNOLOGIES FOR PURIFICATION AND DEHYDRATION OF NATURAL GAS

R.E. SULEYMANOV[1], General Director of KazTransGas JSC
Ye.B. FEDEROVA[2], Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkin
A.**G. KASENOV**[3], Candidate of Economic Sciences, General Director of KazTransGas-Onimderi LLP
V.B. MELNIKOV[2], Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkin
P.V. KLIMOV[4]*, Doctor of Technical Sciences, Academician of the National Engineering Academy of the Republic of Kazakhstan
Yu.V. PIMSHIN[5], Director of the Representative Office of Gazprom PJSC
V.D. KIM[3], Director of the Department of KazTransGas-Onimderi LLP

[1]KazTransGas JSC,
010000, Republic of Kazakhstan, Nur-Sultan, Yesil district, A. Bokeikhan str., 12

[2]Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkina,
Russian Federation, 119991, Moscow, Lenin avenue, 65, building 1

[3]KazTransGas-Onimderi JSC,
Republic of Kazakhstan, 010000, Nur-Sultan, A. Bokeikhan avenue, 12

[4]National Engineering Academy of the Republic of Kazakhstan,
Republic of Kazakhstan, 050020, Almaty, BogenbaiBatyr str., 80

[5] Gazprom in the Republic of Kazakhstan
Republic of Kazakhstan, 010000, Nur-Sultan, Syganak str. 25, Ansar Business Centre

The preparation of natural gas before its liquefaction with the formation of desired properties is the most important technological process. In order to ensure product specifications, inlet separators, acid gas purification units, gas dehydration units and mercury purification units are placed in the production line.

The review of modern gas purification and dehydration technologies for the production of liquefied natural gas is given. The classification and a brief description of acid gas purification processes, including absorption, adsorption and membrane processes, is given.

The characteristic of different types of molecular sieves for dehydration units is given. Existing and promising technologies for mercury gas purification by chemical adsorption processes are described.

Particular attention is given to gas preparation technologies for a low-tonnage production of liquefied natural gas.

KEY WORDS*: natural gas liquefaction, liquefied natural gas, acid gas purification, gas dehydration, mercury gas purification, low-tonnage production of liquefied natural gas.*

В производстве сжиженного природного газа (СПГ) особое место отводится процессам подготовки газа перед входом на установку сжижения. В блоке сжижения происходят процессы глубокого охлаждения, конденсации и переохлаждения газа, после чего газ дросселируют до давления хранения (избыточное давление в резервуарах СПГ составляет от 2,5 до 25 кПа) и закачивают в резервуар. [1]. В блоке сжижения температура газа снижается с 0…+40ºC до –160…–162ºC.

Сырьевой газ, поступающий на комплекс сжижения с месторождения или из магистрального газопровода, содержит легкие углеводороды, влагу, кислые газы и другие компоненты. Для предотвращения эксплуатационных проблем в блоке сжижения (образование льда и газогидратов, коррозия оборудования) концентрация этих веществ на входе в блок сжижения должна быть снижена до значений, представленных в *таблице 1*. Разница в значениях для резервуаров комплекса сжижения и резервуаров потребителя объясняется выветриванием наиболее летучих компонентов СПГ во время хранения, транспортировки и операций загрузки-разгрузки транспортных емкостей.

Перед сжижением природный газ подвергается очистке и осушке. При этом технологическая схема подготовки газа может сильно варьироваться в зависимости от состава сырьевого газа, продуктовых спецификаций и экологических требований. Одна из известных типовых принципиальных схем подготовки газа на производстве СПГ представлена на *рисунке 1*.

Таблица 1 – **Спецификации товарного СПГ [1–3]**

	В резервуарах комплекса сжижения	В резервуарах потребителя
Свойства, МДж/нм³ при 15ºС		
Высшая теплотворная способность	42 – 44	42 – 45
Число Воббе	51 – 53	51 – 54
Состав, мольн.%		
CH_4	84 – 99	84 – 99
C_2H_6	<	<
C_3H_8	<	
C_4+	< 2.4	< 2.5
C_5+	< 0.1	< 0.1
N_2	1.4	1.0
Содержание неорганических примесей и меркаптанов, м³/*нм³* природного газа		
H_2O	$< (0{,}5\ldots1)\cdot10^{-6}$	
CO_2	$<50\cdot10^{-6}$	
H_2S	$<(3{,}5\ldots4)\cdot10^{-6}$	
RSH	$<(2\ldots3)\cdot10^{-6}$	
Hg	10нг/нм³ природного газа	

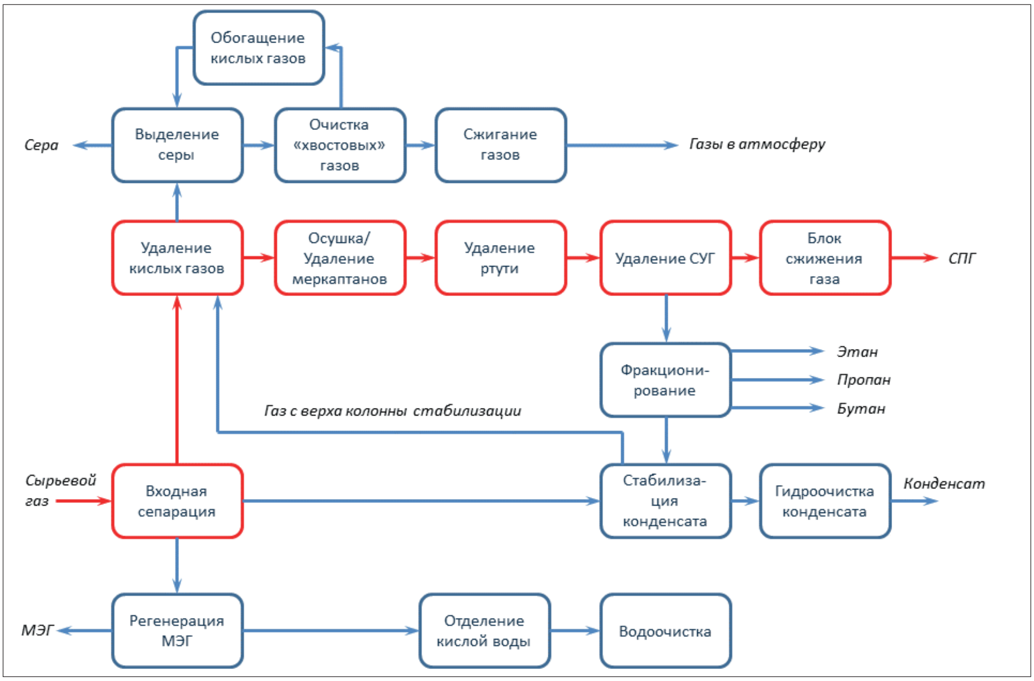

Рисунок 1 – **Типовая схема подготовки газа [1]**

ВХОДНАЯ СЕПАРАЦИЯ

Назначение входных сепарационных установок следующее:

- привести к одинаковому (технологическому) давлению газ с различных месторождений;
- удалить высококипящие углеводороды (C_{5+}) из потока газа, тем самым предотвратить попадание жидких углеводородов на установки удаления кислых компонентов, где эти жидкости индуцируют пенообразование;
- подготовить отделившиеся жидкие углеводороды к смешению с углеводородами C_{5+} из установки фракционирования.

Сырой природный газ на входе в комплекс сжижения (крупнотоннажный завод или малотоннажная установка) подвергается фильтрации или очистке в циклонах для удаления взвешенных твердых частиц, которые могут представлять собой частицы продуктивных пластов, а также коррозии и эрозии внутренних стенок трубопроводов.

Далее поток газа проходит через сепараторы-каплеуловители, где газ очищается от капельных жидкостей (конденсат C_{5+}, вода, содержащая ингибитор гидратообразования). Выделенную жидкость подвергают грубой очистке от воды, сероводорода и части меркаптанов в отпарной колонне. После отпарной колонны бо́льшая часть меркаптанов, незначительная часть воды и ртути остается в жидкой фазе, поэтому за отпарной колонной следует осушка жидких углеводородов на молекулярных ситах, удаление ртути и меркаптанов. Очищенные жидкие углеводороды направляют на смешение с углеводородами C_{5+} из установки фракционирования. Водную фазу, содержащую ингибитор гидратообразования, направляют в блок регенерации ингибитора.

Каплеуловители могут быть емкостного типа (трехфазные сепараторы для разделения газа, воды и углеводородных жидкостей) или мультитрубного типа (ряд параллельных горизонтальныхтруб, соединенных коллекторами) [4]. Природный газ после каплеуловителей подвергается вторичной сепарации для отделения остатка жидкостей, после чего его направляют на установку удаления кислых газов.

УДАЛЕНИЕ КИСЛЫХ ГАЗОВ

Выбор процесса удаления кислых компонентов из газа оказывает значительное влияние на экономику всего проекта сжижения газа, особенно если сырьевой газ содержит кислые компоненты в больших концентрациях. Так, например, при содержании CO_2 в сырьевом газе около 2% (мол) стоимость установки удаления кислых газов может составлять около 6% от стоимости всего оборудования, а при содержании CO_2 14% (мол) доля установки удаления кислых газов в общей стоимости оборудования составит 15% [3]. Кроме того, удаление кислых компонентов газа является также энергоемким процессом, влияющим на энергоэффективность комплекса сжижения природного газа.

Для удаления кислых газов существует ряд технологий:

- регенеративная абсорбция физическими и химическими сорбентами;
- регенеративная адсорбция;

- отделение кислых газов на мембранах;
- нерегенеративные методы.

Выбор оптимальной технологии зависит от ряда факторов, таких как концентрация кислых компонентов газа в сырье, расход сырья, технологическое давление, экологические требования и др. Для достижения спецификаций товарного СПГ не все технологии могут применяться в чистом виде *(см. таблицу 2)*. В некоторых случаях предпочтительнее применять комбинацию нескольких методов.

Таблица 2 – **Ограниченность технологий удаления кислых газов [5]**

Технологии удаления кислых газов Степень очистки		Очистка от CO_2 и H_2S		Очистка от меркаптанов	
		Достижение спецификации товарного СПГ	**Степень очистки**	**Достижение спецификации товарного СПГ**	
Регенеративная абсорбция	Физические растворители	Основная масса	Нет	Полная	Да
	Аминовые растворители	Полная	Да	Частичная	Нет
	Смешанные растворители	Полная	Да	Полная	Да
Регенеративная адсорбция		Глубокая	Да	Глубокая	Да
Мембранное разделение		Основная масса	Нет	Частичная	Нет
Нерегенеративное поглощение	Жидкие поглотители	Глубокая	Да	Глубокая	Да
	Твердые поглотители	Глубокая	Да	Глубокая	Да

Абсорбционные процессы очистки природного газа от кислых компонентов остаются экономически наиболее эффективными для крупнотоннажного производства СПГ. Существует множество разновидностей этих процессов, объединенных в три группы [3, 6–8]:

- процессы химической абсорбции;
- процессы физической абсорбции;
- процессы с физико-химическими абсорбентами.

В процессах ***химической абсорбции*** кислые газы сначала растворяются в абсорбенте, а затем вступают с ним в химическую реакцию.

Таким образом, абсорбенты взаимодействуют с сероводородом, углекислым газом и, в некоторой степени, с серооксидом углерода с образованием водорастворимой соли и воды. Меркаптаны и органические соединения серы извлекаются из потока природного газа в меньшей степени: первые – из-за слабой растворимости меркаптанов в данных абсорбентах. Вторые – не вступают в химическую реакцию с абсорбентами.

Наиболее известным процессом химической абсорбции является аминовая очистка. В качестве аминовых растворов используют моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА), метилдиэтаноламин (МДЭА). Водные растворы аминов, за исключением МДЭА, не обладают селективностью и удаляют из газа как H_2S, так и CO_2. МДЭА обладает большей избирательностью к H_2S, пропуская часть углекислого газа, но использование МДЭА снижает энергозатраты на регенерацию по сравнению с другими аминами. Для лучшей абсорбции CO_2 и одновременного удаления H_2S и CO_2 в МДЭА добавляют активаторы. Так, например, МДЭА часто используют в сочетании с пиперазином в качестве активатора.

В процессах ***физической абсорбции*** происходит избирательное растворение кислых газов и органических соединений серы (COS, CS_2 и меркаптаны) в растворителях (абсорбентах). Самыми распространенными физическими растворителями являются диметиловый эфир полиэтиленгликоля (ДЭПГ), метанол, N-метил–2-пирролидон и пропилен карбонат [9]. Основным преимуществом данных процессов является то, что частичная регенерация растворителя достигается сбросом давления на дросселе, что значительно снижает расход энергии. В ряде процессов, таких как Флюор Сольвент (Fluor Solvent), регенерация осуществляется за счет многоступенчатого дросселирования и вакуумирования абсорбента [1].

Как отмечено в работах [1, 5, 10], у физических абсорбентов более низкий удельный расход по отношению к расходу газа по сравнению с аминовыми растворами в случае высокого парциального давления кислых компонентов в сырьевом газе, как правило, превышающего 0,3 МПа. При этом, в соответствии с законом Генри, с ростом парциального давления кислых компонентов пропорционально увеличивается и расход физических абсорбентов. Однако при глубокой очистке газа от кислых компонентов физические растворители могут не справиться с поставленной задаче, и потребуется вводить дополнительные ступени очистки. В некоторых случаях, в зависимости от состава кислых компонентов, сочетание физической абсорбции и дополнительных ступеней очистки является экономически более выгодным, чем отдельная аминовая очистка.

Для газа с высоким содержанием CO_2, достигающим 32% мол., в работе [11] предлагается система с двумя последовательно соединенными абсорберами и промежуточным охлаждением частично насыщенного абсорбента. Источником промежуточного охлаждения служит дросселированный насыщенный абсорбент. Снижение температуры абсорбента повышает его активность и уменьшает его расход.

Смешанные процессы очистки природного газа используют преимущества как физических, так и химических абсорбентов. Смешанные абсорбенты применяются для очистки газа с высоким содержанием кислых компонентов и при этом достигается глубокая степень очистки. Эта особенность делает абсорбцию смешанными абсорбентами лидером среди процессов подготовки газа. Так, например, смешанный процесс *«Сульфинол»*, разработанный компанией Shell, является одним из наиболее распространенных процессов подготовки газа в СПГ-индустрии [3]. В то же время разновидность этого процесса – «Сульфинол-D», который компания разработала специально для завода СПГ на Сахалине, обладает серьезными недостатками, вследствие чего процесс был заменен на процесс ADIP-X (абсорбентом выступает водный раствор МДЭА с пиперазином в качестве активатора) [10].

Более подробно абсорбционные процессы очистки природного газа от кислых и серосодержащих компонентов даны в работах [11–13]. Основные абсорбционные процессы очистки природного газа представлены в *таблице 3*.

Таблица 3 – **Абсорбционные процессы удаления кислых компонентов газа**

Группы процессов	Примеры	Преимущества	Недостатки
Химическая абсорбция	Абсорбция водными растворами аминов (МЭА, ДГА, ДЭА, ДИПА, МДЭА, аМДЭА), Flexorb, Benfield	Глубокая очистка от H_2S и CO_2. Меньше потерь углеводородов вследствие их низкой растворимости в абсорбентах.	Низкая степень удаления меркаптанов вследствие их низкой растворимости в абсорбентах. Высокая энергоемкость процесса регенерации и охлаждения амина.
Физическая абсорбция	Селексол (Selexol®), Флюор(Fluor® Solvent), Пьюрисол (Purisol®)	Низкий расход энергии на регенерацию растворителя. Эмиссия парниковых газов ниже, чем на установках аминовой очистки.	Абсорбция некоторой части углеводородов, что снижает теплотворную способность газа. Более сложный дизайн установки по сравнению с установкой аминовой очистки.
Гибридная абсорбция (физико-химическая)	Сульфинол (Sulfinol) Укарсол (UCARSOL™) Экосорб	Возможно почти полное удаление H_2S, CO_2 и COS	Абсорбция углеводородов

Однако не всегда качество абсорбционной очистки газа может соответствовать сегодняшним жестким требованиям к выбросам серы при сгорании топлива. При производстве СПГ в качестве топлива очищенный газ с установки удаления кислых компонентов должен быть подвергнут более тонкой очистке другими процессами, например, адсорбцией на молекулярных ситах, специально разработанных под удаление серосодержащих соединений, таких как серооксид углерода (COS) или меркаптаны.

ОСУШКА ГАЗА

Так как в природном газе при определенных термобарических условиях содержится растворенная влага, осушка газа осуществляется с целью предотвращения образования отложений гидратов и газовых гидратов в технологических трубопроводах и аппаратах при производстве СПГ. Гидраты, отлагаясь в трубопроводах и аппаратах, уменьшают их сечение, увеличивают гидравлические сопротивления, что приводит к дополнительным энергетическим и материальным затратам, а иногда и к аварийным остановкам [14]. Кроме того, в крупнотоннажном производстве СПГ преобладают аминовые процессы очистки газа от кислых компонентов, где в результате химической реакции кислых компонентов газа с аминовыми растворами в системе образуется вода, то этим определяется место установки осушки газа в технологической цепочке. Установки осушки газа размещаются после установки очистки от кислых компонентов. Требования к содержанию влаги в природном газе менее $1 \cdot 10^{-6}$ м^3/нм^3 могут быть обеспечены только адсорбцией на молекулярных ситах (цеолиты). В последнее время появилась техническая литература, где приводятся данные о способности цеолитов, например, марки 4A, снижать содержание влаги в СПГ до $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ м^3/нм^3, что соответствует температуре точки росы –95ºС [11, 15].

В *таблице 4* представлены основные марки цеолитов и адсорбируемые ими молекулы [1, 11, 16–19].

Таблица 4 – **Основные марки промышленных молекулярных сит**

Марка цеолита	Диаметр пор, Å	Российский аналог	Адсорбируемые молекулы
3А	3	КА	H_2O, NH_3
4А	4	NaA	H_2O, NH_3 этанол, H_2S, CO_2, SO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6
5А	5	CaA	H_2O, NH_3 этанол, H_2S, CO_2, SO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 n-C_4H_9OH, n-C_4H_{10}, C_3H_8...$C_{22}H_{46}$, R–12
13Х	10	NaX	H_2O, NH_3 этанол, H_2S, CO_2, SO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 n-C_4H_9OH, n-C_4H_{10}, C_3H_8...$C_{22}H_{46}$, R–12 другие молекулы с эффективным диаметром менее 10Å

Адсорбция на молекулярных ситах является разновидностью физической адсорбции. Как отмечается в работе [7], в отличие от других адсорбентов, у которых поглотительная способность зависит от влажности газа, адсорбционная способность цеолитов остается постоянной и не зависит от содержания влаги.

Установки осушки могут включать комбинированные слои адсорбента с целью одновременного удаления влаги и других нежелательных компонентов в одном аппарате [20].

Осушка на молекулярных ситах при низком содержании углекислоты в природном газе (менее 1%) может заменить аминовую очистку.

УДАЛЕНИЕ РТУТИ

Практически любое производство СПГ включает в себя установку очистки природного газа от ртути, независимо от того, присутствует в данный момент ртуть в составе природного газа или нет. К тому же невозможно предсказать появление ртути в газе по мере разработки месторождения. Обязательное наличие стадии очистки от ртути в технологической цепочке обусловлено тем, что последствия разрушительного воздействия ртути на алюминиевые спиральновитые теплообменники губительны как для дорогостоящего оборудования, так и для окружающей среды и человека. В работе [3] отмечается, что установка удаления ртути может располагаться как до установки удаления кислых газов, так и после установки осушки газа.

Большинство современных методов очистки от ртути газов и углеводородных жидкостей основаны на процессе адсорбции и разделены на две группы: регенеративные и нерегенеративные.

В нерегенеративных процессах ртуть вступает в химическую реакцию с серой, образуя на поверхности сорбента стабильное соединение. К наиболее распространенным процессам относятся, прежде всего, хемосорбция ртути в слое активированного угля, пропитанного серой:

$$Hg+S=HgS.$$

Особенностью данного процесса является то, что уголь, пропитанный серой, может быть использован только для сухого газа, так как растворение серы в воде или в углеводородных жидкостях снижает емкость адсорбента. Активированный уголь имеет сильно развитую поверхность, но очень маленькие входные размеры пор (менее 20 Å). Это делает уголь высокоэффективным адсорбентом, но также может стать причиной капиллярной конденсации, что затрудняет доступ ртути к сере и увеличивает размеры реактивной зоны [21, 22]. Все это регламентирует размещение установки очистки от ртути после осушки газа.

Другая группа нерегенеративных адсорбентов – оксиды и сульфиды переходных металлов. Адсорбент представляет собой неорганическую основу (активированный уголь или оксид алюминия), пропитанную реактивным металлом. В результате химической реакции на поверхности адсорбента образуется сульфид ртути. Например, химическая реакция сульфидов переходных металлов с элементарной ртутью позволяет легко выделить ртуть из потока газа:

$$Hg+MS_y=MS_{y-1}+HgS.$$

Если в потоке газа остаются следы H_2S, то оксиды металлов, например цинка или меди, реагируют с сероводородом, образуя сульфиды, которые затем используются для удаления ртути [21, 23, 24].

Основной проблемой вышеописанных процессов является утилизация отработанного адсорбента, так как помимо ртути он может содержать другие опасные вещества, такие как бензол и другие углеводороды [24].

В регенеративных процессах используются молекулярные сита, пропитанные серебром. Установка очистки от ртути может располагаться отдельно, либо слой цеолита с серебром может быть добавлен к основному слою молекулярных сит установки осушки газа. Срок службы цеолитов с добавлением серебра не изменяется. Регенерация слоя адсорбента производится сухим горячим газом, либо понижением давления в слое [24–26].

В работе [27] приводятся свидетельства того, что производство СПГ служит источником ртути, выбрасываемой в атмосферу, в количествах, сопоставимых с количеством извлекаемой из газа воды в процессе осушки. Это значит, что вышеперечисленные методы очистки газа от ртути не очень эффективны. Причиной «проскока» ртути через все установки очистки и осушки газа, по утверждению автора, является переход ртути в условиях производства СПГ в состояние нано-аэрозоли. Поведение нано-аэрозоли отличается от поведения атомарных газов или взвешенных капель: нано-капли испытывают инверсию отношения массы к поверхностному натяжению. В случае ртути нано-капли ведут себя, как эластичные шарики, проплывая мимо адсорбирующей поверхности, не способные вступить в контакт с реагентом или осесть на поверхность. Также это затрудняет слияние мелких капель в крупные. Для решения данной проблемы предлагается устанавливать полимерные коалесцирующие элементы для улавливания аэрозоли и укрупнения капель ртути перед установкой очистки от ртути общепринятыми методами [28].

ПОДГОТОВКА ГАЗА ДЛЯ МАЛОТОННАЖНЫХ ПРОЦЕССОВ

Так же как и в крупнотоннажном производстве СПГ, сжижение природного газа на малотоннажных установках требует нескольких ступеней подготовки. В тех случаях, когда сырьем для малотоннажной установки служит газ из магистрального газопровода, подготовка газа является не такой сложной, как в крупнотоннажных производствах. Но требования, предъявляемые к товарному СПГ остаются такими же, как и на больших заводах. Это является одной из причин высокой себестоимости малотоннажного СПГ. В зависимости от состава газа на входе в комплекс сжижения, в процессе подготовки газа может потребоваться удаление углекислого газа, воды, ртути, тяжелых углеводородов и азота.

В малотоннажном производстве СПГ доминируют адсорбционные процессы очистки и осушки природного газа на цеолитах [29]. Хотя, как отмечается в работе [30], большие количества CO_2 обычно удаляют абсорбционной очисткой с применением физических и химических абсорбентов. При этом более экономически выгодным является применение диэтаноламина или сочетание аминовой очистки с последующей доочисткой адсорбцией [31]. В случае низкого содержания CO_2 в сырьевом газе адсорбционная очистка обладает несомненным преимуществом.

Для газов с высоким содержанием диоксида углерода (около 8% об.) в работе [32] предлагается совместить абсорбцию и мембранное разделение в одном аппарате, заменив насадку на мембранные модули на базе полукристаллического полиэфир эфиркетонного (PEEK) холлофайбера. В такой абсорбционно-мембранной системе газ проходит внутри холлофайберного волокна, а аминовый раствор омывает волокно снаружи. Так как мембрана является сверхгидрофобной и нано-пористой, аминовый раствор не проникает внутрь волокна и поры остаются заполненными газом. В результате поры обладают сверхнизким сопротивлением потоку газа. Массопередача при абсорбции осуществляется на всей наружной поверхности волокон. Движущая сила процесса и селективность раствора сохраняются как в обычных абсорбционных колоннах.

Представляет интерес способ очистки от CO_2 при получении СПГ высокого давления на средне и малотоннажных установках, изложенный в работе [33]. В силу высокой растворимости CO_2 в теплых жидкостях, был разработан процесс производства СПГ высокого давления (1…2 МПа) без установки удаления кислых газов. По утверждению авторов, данный процесс может применяться при содержании CO_2

в сырьевом газе до 20%. Суть процесса заключается в следующем. Природный газ, содержащий CO_2, охлаждается и конденсируется в однопоточном холодильном цикле на смешанном хладагенте. В процессе охлаждения в кристаллизаторе формируется твердая углекислота. Технологическое давление подбирается таким образом, чтобы переход CO_2 из газовой фазы в твердую осуществлялся раньше, чем переход смеси метана с углекислым газом из газовой фазы в жидкую. Природный газ выходит из кристаллизатора с содержанием CO_2 около 0,5%, подвергается дополнительному сжатию и конденсируется в низкотемпературном теплообменнике. В результате на установке получают СПГ высокого давления в качестве основного продукта и сухой лед в качестве побочного продукта.

Осушка газа, так же, как и в крупнотоннажном производстве, может быть осуществлена только адсорбцией на молекулярных ситах.

Ртуть, как правило, отделяют адсорбцией на угле, пропитанном серой, на молекулярных ситах (с добавлением серебра) или на сульфидах металлов [30, 31].

Выделение углеводородов C_{2+} осуществляется после частичной конденсации потока газа в процессе охлаждения.

Таким образом, энергоэффективность процессов очистки и осушки природного газа зависит от использования того или иного типа адсорбента, находится в зависимости от условий проведения процесса, в первую очередь от влажности поступающего на адсорбционную установку газа и температурного режима осушки. Динамическая активность снижается при уменьшении высоты слоя и влажности осушаемого газа, а малый размер гранул адсорбента улучшает кинетику процесса, но одновременно увеличивает сопротивление слоя. Наиболее важный показатель, определяющий поглотительную способность слоя осушителя – относительная влажность газа. *Чем больше относительная влажность, тем выше активность адсорбента.* При большем времени контакта «газ-адсорбент», а, следовательно, меньшей скорости газа, увеличиваются глубина осушки и продолжительность работы слоя до момента проскока. При требовании очень низкой точки росы осушаемого газа необходима более полная регенерация адсорбента, что достигается применением при десорбции сухого газа.

ЛИТЕРАТУРА

1 Mokhatab S., Mak J.Y., Valappil J.V., Wood D.A.Handbook of Liquefied Natural Gas.– Oxford: Elsevier Inc., 2014. – 624 с.

2 Федорова Е.Б.Современное состояние и развитие мировой индустрии сжиженного природного газа: технологии и оборудование. – М. : РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2011. – 159 с. [Fedorova E.B. Sovremennoe sostoyanie i razvitie mirovoj industrii szhizhennogo prirodnogo gaza: tekhnologii i oborudovanie. – M.: RGU nefti i gaza imeni I.M. Gubkina, 2011. – 159 s.]

3 Klinkenbijl J.M., Dillon M.L., Heyman E.C. Gas Pre-Treatment and their Impact on Liquefaction Processes // Proceedings of the 78th Annual Gas Processors Association (GPA) Convention, 1999. URL: https://www.gpaglobal.org/publications (дата обращения 05.06.2015)

4 Kalat Jari H.R., Khomarloo P., Assa K. A new approach for sizing finger-type (multiple-pipe) slug catchers // Gas Processing. – 2015. – № 05/06. – P. 53–60.

5 Waldmann I.B., Haylock T. Removal Requirements // LNG Industry. – 2014. – № 10. – Pp. 59–62.

6 Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2013. – 405 с. [Lapidus A.L., Golubeva I.A., ZHagfarov F.G. Gazohimiya. – M.: RGU nefti i gaza im. I.M. Gubkina, 2013. – 405 s.]

7 Технология переработки природного газа и газоконденсата: Справочник: В 2 ч. . – М.: Недра-Бизнесцентр, 2002. – Ч.1 – 517 с. [Tekhnologiya pererabotki prirodnogo gaza i gazokondensata: Spravochnik: V 2 ch. . – M.: Nedra-Biznescentr, 2002. – CH.1 – 517 s.]

8 Ortiz-Vega D., Dowdle J., Cristancho D., Badhwar A. Accurate rate-based modelling of acid gas and mercaptan removal using hybrid solvents // Hydrocarbon Processing. – 2015. – № 6. – Pp. 53–56.

9 Burr B, Lyddon L.A comparison of physical solvents for acid gas removal. Proceedings of the 87th Annual GPA Convention. Grapevine, Texas, 2008. URL: https://www.gpaglobal.org/publications (датаобращения 05.09.2015)

10 Голубева И.А., Баканев И.А. Завод по производству СПГ проекта Сахалин–2 («Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд») // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 6. – С. 27–37. [Golubeva I.A., Bakanev I.A. Zavod po proizvodstvu SPG proekta Sahalin–2 («Sahalin Enerdzhi Investment Kompani Ltd») // Neftepererabotka i neftekhimiya. – 2015. – № 6. – S. 27–37.]

11 Kidnay A.J., Parrish W.R., McCartney D.G. Fundamentals of natural gas processing. 2nd edition. London, New York: CRC Press. Taylor&Francis Group, 2011. – 464 c.

12 Mak J., Graham C. Coping under pressure // LNG Industry. – 2015. – № 7/8. – Pp. 39–44.

13 Kohl A., Nielsen R. Gas Purification. 5th edition. Houston, TX, USA.: Gulf Publishing Company, 1997. – 1395 p.

14 Мельников В.Б. Промысловый сбор и переработка газа и газового конденсата. – М.: Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2017. – 464 с. [Mel'nikov V.B. Promyslovyj sbor i pererabotka gaza i gazovogo kondensata. – M.: Rossijskij gosudarstvennyj universitet nefti i gaza (NIU) im. I.M. Gubkina, 2017. – 464 s.]

15 Blachman M., McHuge T. Sour gas dehydration technology and alternatives // LRGCC 2000: conference proceedings: 50 Laurance Reid Gas Conditioning Conference. – Norman, Okla. : The University, 2000.

16 Molecular Sieve Desiccant Dehydrator For Natural Gas. www2.emersonprocess.com. 06.2013 г. URL: http://www2.emersonprocess.com/siteadmincenter/PM%20Valve%20Automation%20Documents/Bettis/Brochure/MolecularSieve.pdf. (дата обращения 16.09.2015 г.)

17 Farag Hassan A.A., Ezzat M.M., Amer H., Nashed A.W. Natural gas dehydration by desiccant materials // Alexandria Engineering Journal. – 2011. – V. 50. – Pp. 431–439.

18 Qualls W.R., Watkins J., Radtke D.A Tale of Two Sieves // Proceedings of the International Conference GASTECH, 2011.

19 Terrigeol A. Molecular sieves in gas processing: Effects and consequences by contaminants. www.hydrocarbonprocessing.com. URL: http://www.hydrocarbonprocessing.com/Article/3137897/Gas-Processing-or-LNG-Amines/Molecular-sieves-in-gas-processing-Effects-and-consequences-by-contaminants.html. (дата обращения 18.07.2015)

20 Northrop S., Sundaram N. Modified cycles, adsorbents improve gas treatment, increase mol-sieve life//Oil and Gas Journal. 08/24/2008. URL: http://www.ogj.com/articles/print/volume–106/issue–29/processing/modified-cycles-adsorbents-improve-gas-treatment-increase-mol-sieve-life.html (дата обращения 18.07.2015)

21 Abbott J., Oppenshaw P.Mercury Removal Technology and Its Applications // Proceedings of the 81st Annual GPA Convention, Dallas, TX, USA, 2002. URL: https://www.gpaglobal.org/publications (дата обращения 05.09.2015)

22 Eckersley N. Advanced mercury removal technologies. www.hydrocarbonprocessing.com. URL: http://www.hydrocarbonprocessing.com/Article/2594500/Search/Advanced-mercury-removal-technologies.html?Keywords=mercury+removal&PageMove=1. (датаобращения: 10.09.2015 г.)

23 Carnell P.J.H, Row V.A. Quelling quicksilver // LNG Industry.− 2014. − № 5. − Pp. 63–67.

24 Markovs J., Clarc K.Optimized Mercury Removal in Gas Plants // Proceedings of the 84th Annual GPA Convention, San-Antonio, 2005. URL: https://www.gpaglobal.org/publications (дата обращения 05.09.2015)

25 Stiltner J.Mercury Removal From Natural Gas and Liquid Streams // Proceedings of the 81st Annual GPA Convention, Dallas, TX, USA, 2002. URL: https://www.gpaglobal.org/publications (дата обращения 08.09.2015)

26 Ruddy T., Pennybaker K.State Of Mercury Removal Technology // Procedings of the 86th Annual GPA Convention, San-Antonio, TX, USA, 2007. URL: https://www.gpaglobal.org/publications (дата обращения 05.09.2015)

27 Alper H. Disengagement of Aerosol Mercury from LNG // LNG Industry. − 2014. − № 10. − Pp. 55–58.

28 Alper H. Coalescing mercury contaminants // LNG Industry. − 2015 г. − № 4. − Pp. 49–52.

29 Goodghild J., Lind T., Melville A.Pretreatment System Modifications for Improving CO2 Removal in the Feedgas for 3 Gas Utility Peak-Shaving Plants.Proceedings of the International Conference LNG–17, Houston, TX, USA, 2013. URL: http://www.gastechnology.org/Training/Pages/LNG17-conference/LNG–17-Conference.aspx (дата обращения: 10.09.2015 г.)

30 Small Scale LNG. 2012–2015 Triennium Work Report// Paris : International Gas Union, June 2015. – 84 pp. URL: http://www.igu.org/sites/default/files/node-page-field_file/SmallScaleLNG.pdf (дата обращения: 10.07.2015 г.)

31 Широкова Г.С., Елистратов М.В. Технологические задачи комплексной очистки природного газа для получения СПГ. Газовая промышленность. Спецвыпуск «Производство, транспортировка, хранение и использование сжиженного природного газа». − 2011. − С. 11–15. [SHirokova G.S., Elistratov M.V. Tekhnologicheskie zadachi kompleksnoj ochistki prirodnogo gaza dlya polucheniya SPG. Gazovaya promyshlennost'. Specvypusk «Proizvodstvo, transportirovka, hranenie i ispol'zovanie szhizhennogo prirodnogo gaza». – 2011. – С. 11–15.]

32 Zhou J., Meyer H., Leppin D.Hibrid Membrane/Absorbtion Process For Acid Gas Removal in FLNG Applications // Proceedings of the International Conference LNG–17, Houston, TX, USA, 2013. URL: http://www.gastechnology.org/Training/Pages/LNG17-conference/LNG–17-Conference.aspx (дата обращения: 10.09.2015 г.)

33 Lin W., Xiong X., Gu A.Natural Gas Pressurized Process Adopting MR Refrigeration and CO_2 Removal by Anti-sublimation. Proceedings of the International Conference LNG–17, Houston, TX, USA, 2013.URL: http://www.gastechnology.org/Training/Pages/LNG17-conference/LNG–17-Conference.aspx (дата обращения: 10.09.2015 г.)