

# ВЕСТИ ГАЗОВОЙ НАУКИ

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗА

1  
2015



Научно-технический  
сборник

# «Вести газовой науки»

№ 1 (21) / 2015

Современные технологии переработки и использования газа

Издается

с 2010 г.

Учредитель

Общество с ограниченной ответственностью  
«Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий –  
Газпром ВНИИГАЗ»

Свидетельство  
о регистрации СМИ

ПИ № ФС77-56652  
от 26.12.2013 г.

Главный редактор

*П.Г. Цыбульский*, к.т.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Зам. главного редактора

*Б.А. Григорьев*, член-корреспондент РАН, профессор, д.т.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Редакционная коллегия

*М.А. Анисимов*, профессор, д.ф.-м.н., Мэрилендский университет, США  
*Б.А. Сулейманов*, профессор, д.т.н., Азербайджанский институт нефти и химии  
им. М. Азизбекова  
*В.Н. Башкин*, профессор, д.б.н., Институт физико-химических и биологических проблем  
почвоведения РАН  
*А.Н. Дмитриевский*, профессор, д.г.-м.н., академик РАН, Институт проблем нефти и газа РАН  
*В.А. Истомин*, профессор, д.х.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»  
*И.Т. Мищенко*, профессор, д.т.н., Российский государственный университет нефти и газа  
имени И.М. Губкина  
*А.Е. Рыжов*, к.г.-м.н., ОАО «Газпром»  
*А.Н. Шахвердиев*, профессор, д.т.н., Азербайджанский технический университет

Научный редакторы

*А.В. Мамаев*, к.т.н.  
*О.Е. Филатова*, к.х.н.  
*С.П. Горбачев*, д.т.н., профессор

Рецензенты

*А.И. Гриценко*, член-корреспондент РАН, д.т.н., профессор  
*И.П. Афанасьев*, к.т.н.

Над номером работали

Ответственный редактор  
Редактор  
Корректор  
Перевод  
Верстка  
Дизайн обложки

*А.В. Лужкова*  
*Т.Г. Осияненко*  
*А.Я. Стефанова*  
*А.Я. Стефанова*  
*И.Ю. Белов*  
*И.В. Шерстюк*

Адрес редакции

пос. Развилка, Ленинский р-н, Московская обл., Российская Федерация, 142717.

По вопросам подписки и приобретения обращаться:

Тел./факс: + 7 (498) 657-41-73

E-mail: [vesti-gas@vniigaz.gazprom.ru](mailto:vesti-gas@vniigaz.gazprom.ru)

[www.vesti-gas.ru](http://www.vesti-gas.ru)

Подписано в печать 09.04.2015 г. Тираж 500 экз.

Подписной индекс по каталогу ОАО Агентство «Роспечать» № 58685.

Отпечатано в ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

пос. Развилка, Ленинский р-н, Московская обл., Российская Федерация, 142717.

© ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2014

Цена свободная.

Правообладатель уведомляет о недопустимости полного или частичного  
воспроизведения и распространения материалов сборника  
(ст. 1233 и 1255 ч. IV ГК РФ).

## Слово научного редактора

*Настоящий выпуск охватывает две обширные и взаимопересекающиеся темы – переработку газа и использование газа в качестве моторного топлива.*

*В первой части сборника подробно рассмотрены задачи как первичной переработки углеводородного сырья с получением очищенного газа, так и вторичной с получением целевых продуктов. Описаны результаты исследований по повышению эффективности очистки газа от сероводорода и диоксида углерода с предложением оригинальных технологий вакуумной очистки аминов и тонкого извлечения диоксида углерода. Серия статей относится к разработке современных технологий конверсии углеводородсодержащих газов в жидкие продукты топливного и нефтехимического назначения. Включены работы, описывающие получение экспериментальных зависимостей и моделирование технологических процессов, определение конструктивных характеристик реактора и параметров процесса, позволяющих проводить синтез Фишера–Тропша в стабильном температурном режиме и др.*

*Во второй части отражен широкий спектр вопросов по современным технологиям использования газа, касающихся структурного синтеза и алгоритмов решения для математической модели системы газовой заправки транспорта и газоснабжения автономных потребителей, ожижения магистрального природного газа в малотоннажных криосистемах с роторным волновым криогенератором, моделирования режимов заправки криогенного емкостного оборудования, низкотемпературной очистки природного газа при малотоннажном производстве СПГ и др. Представлен анализ требований к качеству газомоторного топлива и исходному сырью. Рассмотрены особенности применения дожимных компрессоров на ПАГЗ.*

*Авторами выпуска являются специалисты ООО «Газпром ВНИИГАЗ», МГТУ им. Н.Э. Баумана, ОАО «Криогенмаш», ПГ НПФ «ЭКИП», ЗАО «Гравиразведка» и других организаций топливно-энергетического комплекса страны.*

*Сборник представляет интерес для широкого круга специалистов нефтегазового профиля, а также студентов, магистрантов и аспирантов нефтегазовых специальностей высших учебных заведений.*



Заместитель  
Генерального директора  
ООО «Газпром  
ВНИИГАЗ» по науке,  
к.т.н. А.В. Мамаев



Ведущий научный  
сотрудник Центра  
переработки газа и  
жидких углеводородов  
ООО «Газпром  
ВНИИГАЗ»,  
к.х.н. О.Е. Филатова



Главный научный  
сотрудник Центра  
использования газа  
ООО «Газпром  
ВНИИГАЗ»,  
д.т.н., профессор  
С.П. Горбачев

## Содержание

### Переработка газа

- 3 **Набоков С.В., Петкина Н.П.**  
Абсорбенты для очистки газов от  $H_2S$  и  $CO_2$ : опыт и перспективы применения этаноламинов на газоперерабатывающих заводах ОАО «Газпром»
- 9 **Анучин К.М., Мирошниченко Д.А.**  
Возможность применения метилдиэтанолamina, активированного пиперазином, в качестве абсорбента для глубокой очистки газа от  $CO_2$  на основании расчетов в программе Petro-SIM
- 17 **Шкляр Р.Л., Мамаев А.В., Сиротин С.А.**  
Неселективная абсорбция кислых газов водным раствором метилдиэтанолamina
- 22 **Набоков С.В., Шкляр Р.Л., Петкина Н.П.**  
Разработка технологии вакуумной перегонки растворов диэтанолamina
- 29 **Логинов В.А., Кузнецов И.Е., Кузнецов Д.А.**  
Особенности применения рециркуляции газа в синтезе Фишера–Тропша
- 34 **Моргун Л.В., Сиротин С.А., Семёнова С.В.**  
Оценка температурного режима работы кожухотрубчатого реактора синтеза Фишера–Тропша
- 39 **Копша Д.П., Гоголева И.В., Изюмченко В.Д.**  
Возможные пути оптимизации процесса тонкой очистки гелиевого концентрата
- 45 **Копша Д.П., Оскирко А.В.**  
Исследования технологического процесса получения фракции  $C_{2+}$  с целью повышения степени извлечения этана
- 51 **Копша Д.П., Сиротин С.А., Мамаев А.В., Курятников А.А.**  
Исследование влияния гелия на фазовые равновесия углеводородных смесей с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона
- 57 **Скрипунов Д.А., Филатова О.Е., Алёхина М.Н.**  
Промышленный опыт дегазации серы на установках Клауса

- 67 **Кузнецов И.Е., Кузнецов Д.А., Борудина М.Д., Бобров Д.С.**  
Использование методов гравиразведки для исследования распределения плотности серы на серных картах

### Использование газа

- 79 **Евстифеев А.А.**  
Структурный синтез и алгоритмы решения для математической модели системы газовой заправки транспорта и газоснабжения автономных потребителей
- 86 **Гнедова Л.А., Гриценко К.А., Лапушкин Н.А., Перетряхина В.Б., Федотов И.В.**  
Газомоторные топлива на основе метана. Анализ требований к качеству и исходному сырью
- 98 **Гнедова Л.А., Гриценко К.А., Лапушкин Н.А., Перетряхина В.Б., Федотов И.В.**  
Анализ качества исходного сырья, применяемого для получения компримированного природного газа
- 108 **Архаров А.М., Семёнов В.Ю., Малахов С.Б.**  
Ожижение магистрального природного газа в малотоннажных криосистемах с роторным волновым криогенератором
- 114 **Горбачев С.П., Медведков И.С.**  
Низкотемпературная очистка природного газа при малотоннажном производстве сжиженного природного газа
- 124 **Горбачев С.П., Кириенко К.И.**  
Моделирование режимов заправки криогенного емкостного оборудования
- 133 **Сведения об авторах**
- 136 **Information about the authors**
- 139 **Аннотированный перечень статей**
- 144 **Annotated list of articles**

## ПЕРЕРАБОТКА ГАЗА

УДК 54.056/547.269

С.В. Набоков, Н.П. Петкина

### Абсорбенты для очистки газов от $H_2S$ и $CO_2$ : опыт и перспективы применения этаноламинов на газоперерабатывающих заводах ОАО «Газпром»

В отечественной практике очистки газов от кислых компонентов ( $H_2S$  и  $CO_2$ , этиленмеркаптан (RSH), сероокись углерода (COS),  $CS_2$ ) в качестве абсорбентов наиболее широкое распространение получили следующие этаноламины: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и N-метилдиэтаноламин (МДЭА).

МЭА, как правило, применяется исключительно на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), где  $CO_2$  содержится в небольших концентрациях. Ограничением является также наличие в газе COS и  $CS_2$ , которые вступают в необратимую реакцию с МЭА, вызывая его значительные потери. При очистке газа от  $CO_2$  растворы МЭА могут вызывать существенную коррозию. Из-за многочисленных недостатков, характерных для МЭА, в настоящее время этот амин практически не применяется при проектировании новых объектов, а большинство действующих установок переводятся на МДЭА.

ДЭА используется для неселективного удаления кислых компонентов и является базовым проектным абсорбентом на крупнейших газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) ОАО «Газпром» – Оренбургском и Астраханском. В настоящее время на Астраханском ГПЗ применяется процесс очистки газов раствором 40 % ДЭА. Процесс обеспечивает необходимую очистку газа от  $H_2S$  и  $CO_2$ , однако недостатком ДЭА являются повышенные тепловые затраты на регенерацию абсорбента. В связи с высоким насыщением амина и повышенной температурой на установках очистки газа скорость деструктивного разложения ДЭА составляет около 7 % в год, что приводит к необходимости периодической замены раствора и очистки его от примесей методом вакуумной перегонки.

Для селективного удаления  $H_2S$  в присутствии  $CO_2$  в некоторых случаях очистки газов (например, при подаче газа в газопровод без глубокой переработки) используется третичный амин – МДЭА. Растворы МДЭА по сравнению с МЭА менее коррозионноактивны, меньше подвержены деструктивному термическому разложению, требуют меньше энергии для регенерации и позволяют использовать более высокое насыщение по кислым компонентам [1]. В 1986 г. МДЭА впервые был испытан на 12 блоке Мубарекского ГПЗ для очистки малосернистого природного газа с месторождения Зеварды (0,07 %  $H_2S$ , 4,1 %  $CO_2$ ) на линии производительностью 125 тыс. м<sup>3</sup>/ч. Проскок  $CO_2$  в товарный газ составил 50–55 %, при этом кратность циркуляции амина сократилась в два-три раза по сравнению с ДЭА. Степень насыщения амина кислыми газами составляла 0,43–0,52 моль/моль (для ДЭА) и 0,42–0,79 моль/моль (для МДЭА) [2].

Применение МДЭА вместо МЭА является перспективным для предприятий нефтепереработки. Основное преимущество МДЭА заключается в меньшей коррозионной активности, что позволяет применять более концентрированные раство-

**Ключевые слова:**  
амины,  
абсорбент,  
диоксид углерода,  
сероводород,  
очистка газа.

**Keywords:**  
amines,  
absorbent,  
carbon dioxide,  
hydrogen sulfide,  
gas sweetening.

ры (30–50 % масс.) по сравнению с МЭА (10–20 % масс.). При этом степень насыщения МЭА кислыми газами ограничена величиной 0,2–0,3 моль/моль, в то время как для МДЭА она составляет 0,5–0,6 моль/моль. Это позволяет уменьшить энергетические затраты на циркуляцию и регенерацию абсорбента. Применение МДЭА в ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» по рекомендациям ВНИИГАЗа на установках Л24/6 и ЛГ24/7 в 1997–2000 гг. взамен МЭА позволило сократить потребление пара на 25 %, электроэнергию – на 5 %, существенно уменьшить коррозию оборудования и загрязнение за счет осмоления. Увеличение срока службы абсорбента с МДЭА способствовало снижению потребления амина (полная замена раствора на МЭА производилась каждые два года) [3].

На Оренбургском ГПЗ в 1987 г. раствор 30 % масс. МДЭА был успешно применен для очистки смешанного газа Оренбургского и Карачаганакского нефтегазоконденсатных месторождений (НГКМ), а также газа Карачаганакского НГКМ с целью повышения производительности завода по сырью. При этом обеспечивался пропуск  $\text{CO}_2$  в товарный газ на уровне 20–28 % (содержание в товарном газе  $\text{CO}_2$  составляло 1–1,4 %) [4].

Смешанный абсорбент МДЭА/ДЭА впервые был испытан на Оренбургском ГПЗ в 1992 г. Качество очищенного газа оказалось аналогичным показателям на ДЭА при меньшем расходе пара на регенерацию (на 15–20 %).

В 1994 г. на смешанный абсорбент МДЭА/ДЭА была переведена одна из установок Астраханского ГПЗ. Однако в результате опытно-промышленной эксплуатации было выявлено возникновение повышенной коррозии оборудования. Проведенные автоклавные испытания, моделирующие промышленные условия Астраханского ГПЗ, позволили установить, что смешанный абсорбент МДЭА/ДЭА в условиях высокого насыщения амина и повышенной температуры насыщенного абсорбента (95–100 °С) обладает склонностью к повышенной коррозионной активности при соотношении МДЭА/ДЭА в широком диапазоне от 20/80 до 80/20.

На основании коррозионных исследований этот факт был объяснен переходом структуры поверхностной сульфидной пленки металла из кристаллической в аморфную с потерей ее механической прочности и размыванием в местах увеличения скорости потока [5].

Позже все установки очистки Астраханского ГПЗ были переведены на проектный абсорбент ДЭА с концентрацией 40 % масс.

В 1999–2001 гг. на Оренбургском ГПЗ были проведены опытно-промышленные испытания абсорбента «Новамин», включающего смесь МДЭА/ДЭА с добавкой метиловых эфиров полиэтиленгликолей (ЭМС) [3, 4]. Абсорбент был приготовлен путем добавления ЭМС в рабочий раствор абсорбента (МДЭА/ДЭА). Содержание ЭМС находилось в пределах 7–13 % масс., соотношение МДЭА/ДЭА – 70–55 %. Результаты испытаний показали, что абсорбент «Новамин» регенерируется быстрее, чем абсорбент, не содержащий ЭМС. При одинаковом количестве подводимого на регенерацию пара остаточное содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в регамине составило 0,4–0,8 г/л по сравнению с 0,7–1,7 г/л на установках 2У370 и 3У370, где находился МДЭА/ДЭА. При одинаковой степени регенерации по кислым газам (0,8–1,0 г/л  $\text{H}_2\text{S}$ ) абсорбент «Новамин» потребляет пара  $\approx$  на 10 % меньше, чем смешанный амин МДЭА/ДЭА. Качество очистки газа на новом абсорбенте улучшилось: содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в очищенном газе составило 6,3–9,8 мг/м<sup>3</sup> вместо 10–17 мг/м<sup>3</sup>; содержание  $\text{CO}_2$  – 50–260 мг/м<sup>3</sup>. В настоящее время все установки первой-второй очереди и две установки третьей очереди Оренбургского ГПЗ эксплуатируются на этом абсорбенте.

В 2011 г. были продолжены испытания нового селективного абсорбента «Новамин», состоящего из 40 % масс. МДЭА и 15 % масс. ЭМС, для очистки и отдельной переработки газа Карачаганакского НГКМ (4,5 %  $\text{H}_2\text{S}$ , 5,9 %  $\text{CO}_2$ ) на третьей очереди ГПЗ. Максимальная производительность по сырью газу Карачаганакского НГКМ, достигнутая на одной полулинии установки 3У370, составила 200–210 тыс. м<sup>3</sup>/ч (температура амина на 15/25 тарелке – 60–65/40–55 °С соответственно) при качестве очистки по  $\text{H}_2\text{S}$  до 7–15 мг/м<sup>3</sup>. Результаты испытаний показали, что для селективного абсорбента «Новамин» температура верхнего потока амина оказывает наиболее существенное влияние на качество очистки – она должна составлять не более 50 °С, при этом температура среднего потока амина оказывается менее значимой и может достигать 80–85 °С (табл. 1).

Использование абсорбента «Новамин» позволило увеличить селективность при очистке газа по сравнению с чистым раствором МДЭА:

проскок  $\text{CO}_2$  при очистке газа Карачаганакского НГКМ увеличился с 20–25 до 35–40 %, что можно объяснить уменьшением растворимости  $\text{CO}_2$  в абсорбенте.

Экспериментальные данные по растворимости кислых газов в абсорбенте при температуре 40 и 70 °С и парциальном давлении  $\text{CO}_2$  от 4,9 до 100 кПа изучали на лабораторной установке, включающей термостатированную ячейку объемом 250 см<sup>3</sup> из нержавеющей стали, системы подачи газа, замера давления и отбора проб жидкости. После достижения равновесия количество растворенного газа определялось объемным методом, результаты представлены в табл. 2.

Как следует из полученных данных добавка к абсорбенту МДЭА/ДЭА эфиров метилового спирта в количестве 20 % масс. уменьшает равновесную растворимость  $\text{CO}_2$  примерно на 10 %.

Экспериментальные исследования по регенерации насыщенных растворов амина подтвердили, что добавка ЭМС к ДЭА, МДЭА или их смеси ускоряет процесс десорбции кислых газов. Так, добавка уже 5%-ного ЭМС уменьшает остаточное содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в абсорбенте через 60 мин регенерации на 5–7 %, добавка 10%-ного ЭМС – на 15–20 %.

В настоящее время одна из трех установок очистки газа третьей очереди Оренбургского ГПЗ эксплуатируется на селективном абсорбенте «Новамин», что позволяет повысить производительность по сырому газу и получать дополнительно до 50 млн м<sup>3</sup> товарного газа в год, а также обеспечить качество кислого газа ( $\text{H}_2\text{S}$  в кислом газе – более 50 %), подаваемого на установки Клауса.

Эффективность от применения МДЭА вместо ДЭА заключается в уменьшении расхо-

Таблица 1

**Фактические и расчетные показатели процесса очистки газа Карачаганакского НГКМ раствором МДЭА на установке ЗУ370 Оренбургского ГПЗ (температура амина на 25/15 тарелке – 40/60 °С)**

Параметр	Ед. изм.	Показатель	
		расчетный	фактический
Подача сырого газа Карачаганакского НГКМ	тыс. м <sup>3</sup> /ч	215	215
$\text{H}_2\text{S}$ в смешанном газе	%	4,50	4,50
$\text{CO}_2$ в смешанном газе	%	5,80	5,80
$\text{H}_2\text{S}$ в товарном газе при температуре амина, подаваемого на 25 тарелку:			
40 °С	мг/м <sup>3</sup>	5	4–8
55 °С		15	17
Проскок $\text{CO}_2$	%	38–40	40–45
Товарный газ	тыс. м <sup>3</sup> /ч	199,0	199,0
$\text{H}_2\text{S}$ в кислом газе	%	57,07	54,89
Количество циркулирующего амина	т/ч	410	410
Насыщение амина	моль/моль	0,47	0,39

Таблица 2

**Равновесная растворимость  $\text{CO}_2$  в водном растворе абсорбентов МДЭА/ДЭА и МДЭА/ДЭА + ЭМС**

Абсорбент, состав	Температура, °С	Парциальное давление $\text{CO}_2$ , кПа	Насыщение, моль $\text{CO}_2$ /моль амина
40 % (50 % МДЭА / 50 % ДЭА )	40	5,07	0,43
	70	4,82	0,15
	40	11,97	0,57
	70	11,42	0,24
	40	97,84	0,72
	70	97,84	0,50
40 % (50 % МДЭА / 50 % ДЭА) + 20 % ЭМС	40	4,73	0,37
	70	5,30	0,13
	40	10,65	0,48
	70	10,86	0,20
	40	98,90	0,66
	70	98,90	0,41

да пара на регенерацию, сокращении топливного газа на дожиг кислого газа и увеличении объема товарного газа (содержание  $\text{CO}_2$  в товарном газе составляет 2,2–2,5 %). Общий экономический эффект от применения селективного абсорбента «Новамин» только на одной установке Оренбургского ГПЗ составляет около 100 млн руб./год.

ДЭА является одним из первых промышленных активаторов МДЭА. В зарубежной практике очистки газа использование смесей МДЭА/ДЭА известно более 30 лет, однако в настоящее время этот смешанный абсорбент постепенно заменяется более совершенными, имеющими лучшие показатели энергоэффективности, термической стабильности и коррозионной активности. В последнее время широкое применение находят активированные растворы МДЭА для очистки различных газов от кислых примесей. В качестве активаторов известно использование пиперазина (ПП) и его алкилпроизводных – полиаминов, алкилендиаминов [6–8].

Применение вместо ДЭА таких «активированных» аминов, которые без активатора считаются селективными по отношению к  $\text{CO}_2$ , позволяет уменьшить энергетические затраты на регенерацию аминов.

Исследования, проведенные на абсорбенте МДЭА/ПП, подтвердили его высокую способность поглощать из газа и  $\text{H}_2\text{S}$ , и  $\text{CO}_2$ . При этом

одновременно была установлена пониженная коррозионность такого абсорбента (которой также обладает ДЭА, содержащий пиперазин).

Исследования коррозионной активности различных абсорбентов проводили гравиметрическим методом в запаянных стеклянных ампулах при температуре 80 °С, насыщение амина кислыми газами составляло 0,6 моль/моль, продолжительность испытаний – 100 ч (табл. 3).

Полученные данные показывают, что добавка ЭМС к индивидуальным ДЭА и МДЭА в количестве 5–20 % уменьшает скорость коррозии углеродистой стали Ст. 10 на 10–12 %. Пиперазин оказывает более значительное действие: добавка ПП в количестве 2 % к ДЭА и МДЭА снижает скорость коррозии стали примерно на порядок, такое же действие он оказывает и на смесь МДЭА/ДЭА.

Свойства абсорбентов изучались на лабораторном стенде в стеклянной абсорбционной колонке при следующих условиях: подача газа – 8 л/ч (азот с добавками кислых газов), абсорбента – 60 см<sup>3</sup>/ч, температура – 40 °С. В качестве модельного газа использовали азот, в который вводили примеси –  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ , COS, RSH.

Экспериментальные результаты приведены в табл. 4. Установлено, что добавка ПП к МДЭА и ДЭА в количестве 2–10 % практически не влияет на степень извлечения RSH.

Таблица 3

### Скорость коррозии углеродистой стали марки Ст. 10 в различных абсорбентах

Абсорбент	Скорость коррозии, мм/год
30 % ДЭА	0,0868
30 % ДЭА + 10 % ЭМС	0,0813
30 % ДЭА + 2 % ПП	0,0064
40 % МДЭА	0,08559
40 % МДЭА + 10 % ЭМС	0,0773
40 % МДЭА + 2 % ПП	0,0080
40 % (МДЭА/ДЭА – 50/50 %)	0,0948
40 % (МДЭА/ДЭА – 50/50 %) + 2 % ПП	0,0121

Таблица 4

### Влияние ПП на абсорбционные свойства МДЭА и ДЭА (расход газа – 8 л/ч, подача абсорбента – 60 см<sup>3</sup>/ч, температура – 40 °С)

Абсорбент	Исходный газ				Очищенный газ				Извлечено	
	$\text{H}_2\text{S}$ , %	$\text{CO}_2$ , %	COS, %	RSH, мг/см <sup>3</sup>	$\text{H}_2\text{S}$ , %	$\text{CO}_2$ , %	COS, %	RSH, мг/см <sup>3</sup>	COS, %	RSH, %
40 % МДЭА	1,11	1,88	0,100	0,0010	отс.	0,71	0,068	0,0008	32	20
30 % ДЭА	1,23	1,97	0,120	0,0010	отс.	отс.	0,019	0,0007	82,7	20
40 % МДЭА + 2 % ПП	1,16	1,99	0,097	0,0011	отс.	отс.	0,006	0,0009	94	19
40 % ДЭА + 10 % ПП	1,19	2,02	0,106	0,0012	отс.	отс.	0,001	0,0009	100	25
30 % ДЭА + 2 % ПП	1,10	1,81	0,109	0,0012	отс.	отс.	0	0,009	100	25

В то же время существенно (особенно в случае МДЭА) возрастает извлечение  $\text{COS}$  и  $\text{CO}_2$ . Как показали результаты, добавка ПП к МДЭА и ДЭА превосходит ДЭА по степени извлечения как  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , так и сероорганических соединений  $\text{COS}$  и  $\text{RSH}$ .

Были изучены регенерационные характеристики композиций на примере ДЭА + ПП. Испытания проводили при насыщении до  $\approx 0,1$  моль  $\text{H}_2\text{S}$  / моль аминов и затем десорбировали поглощенный  $\text{H}_2\text{S}$  продувкой азотом при температуре кипения раствора. Пробы абсорбента на определение остаточного содержания  $\text{H}_2\text{S}$  отбирали через 30 и 60 мин. Предварительно было установлено, что через 30 мин десорбируется основное количество  $\text{H}_2\text{S}$ , а через 60 мин десорбция практически заканчивается. Результаты экспериментов приведены в табл. 5.

Установлено, что добавка ПП к ДЭА требует повышенного расхода тепла на регенерацию абсорбента. Так, при добавке 1 % ПП остаточное содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в абсорбенте больше  $\approx$  на 12 %, а при добавке 3 % ПП – на 29 %. Регенерационные характеристики абсорбента ДЭА + ПП также можно существенно улучшить, добавив к нему 10 % ЭМС, в результате свойства такого абсорбента становятся идентичными свойствам чистого ДЭА.

Опытно-промышленные испытания с использованием добавки ПП в абсорбент были проведены в январе–апреле 2002 г. на установке сероочистки 4У172 Астраханского ГПЗ. Рабочий раствор абсорбента был приготовлен путем добавки к существующему абсорбенту 10 т безводного ПП (0,7 % масс.).

Как показали результаты испытаний, наличие ПП в абсорбенте не влияет на основные технологические показатели работы установки 4У172 – они были идентичны показателям остальных установок. Качество очистки газа

отвечало регламентным требованиям. В то же время концентрация ПП в абсорбенте постепенно снижалась. К концу апреля его содержание снизилось до 0,23 % масс. в расчете на насыщенный, или до 0,28 % масс. в расчете на регенерированный абсорбент. Определенные по этим данным потери ПП составили около 15 г/1000 м<sup>3</sup> обессеренного газа.

Контроль коррозии на 4У172 с помощью зондов электросопротивления показал, что в начале испытаний (в январе) при концентрации ПП 0,7 % масс. скорость коррозии в кубовой части абсорбера С01 составила 0,18 мм/год по сравнению с 0,29–0,42 мм/год без ПП, т.е. уменьшалась в 1,6–2,3 раза. В последующем по мере уменьшения концентрации ПП скорость коррозии увеличивалась и к концу апреля составляла около 0,4 мм/год при концентрации пиперазина 0,23 % масс. В застойной зоне по данным образцов-свидетелей скорость коррозии составляла 0,024 мм/год, что соответствует данным автоклавных испытаний. Таким образом, полученные данные показывают, что в динамических условиях для получения заметного эффекта минимальная концентрация ПП должна быть 2–3 %.

Результаты коррозионных исследований показывают, что в отличие от других активаторов ПП не только повышает абсорбционные показатели абсорбентов, но и существенно уменьшает их коррозионные свойства.

Применение новых более эффективных абсорбентов позволит существенно сократить энергозатраты без значительных капитальных вложений, улучшить качество товарной продукции и снизить токсичные выбросы в атмосферу. Представляется перспективным применение абсорбентов на основе активированного МДЭА на установках очистки газа в составе действующих или на новых газоперерабатывающих объектах.

Таблица 5

Изменение содержания  $\text{H}_2\text{S}$  в абсорбенте ДЭА + ПП в процессе десорбции

Абсорбент	Начальное содержание $\text{H}_2\text{S}$ в абсорбенте, моль/моль	Содержание $\text{H}_2\text{S}$ в абсорбенте после регенерации, моль/моль	
		через 30 мин	через 60 мин
30 % ДЭА	0,100	0,0153	0,0075
29 % ДЭА + 1 % ПП	0,108	0,0163	0,0085
27 % ДЭА + 3 % ПП	0,102	0,0204	0,0105
27 % ДЭА + 3 % ПП + +10 % ЭМС	0,105	0,0145	0,0081

## Список литературы

1. Афанасьев А.И. Применение МДЭА для очистки природного газа / А.И. Афанасьев, С.П. Малютин, В.М. Стрючков // Газовая промышленность. – 1986. – № 4. – С. 20–21.
2. Афанасьев А.И. Промышленный опыт очистки малосернистого природного газа МДЭА / А.И. Афанасьев, В.М. Стрючков, В.С. Прокопенко // Газовая промышленность. – 1987. – № 5. – С. 14–16.
3. Стрючков В.М. Применение МДЭА для очистки газов от  $H_2S$  на установке Л24/6 в ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» / В.М. Стрючков, А.И. Афанасьев, Н.Н. Кисленко // Научно-технический прогресс в технологии переработки природного газа и конденсата. – М.: ВНИИГАЗ, 2003. – С. 57–62.
4. Настека В.И. Новые технологии очистки высокосернистых природных газов и газовых конденсатов / В.И. Настека. – М.: Недра, 1996. – 107 с.
5. Антонов В.Г. Механизм коррозии углеродистой стали в смешанном абсорбенте МДЭА/ДЭА / В.Г. Антонов, А.Е. Корнеев, С.А. Соловьев и др. // Газовая промышленность. – 2000. – № 10. – С. 58–60.
6. Pat. 2551717 Germ.
7. Pat. 99/01721 EP.
8. Pat. 5209914 US.

## References

1. Afanasyev A.I. N-Methyldiethanolamine application for natural gas purification / A.I. Afanasyev, S.P. Malyutin, V.M. Stryuchkov // Gazovaya Promyshlennost'. – 1986. – № 4. – P. 20–21.
2. Afanasyev A.I. Industrial experience of the N-Methyldiethanolamine sweet natural gas purification / A.I. Afanasyev, V.M. Stryuchkov, V.S. Prokopenko // Gazovaya Promyshlennost'. – 1987. – № 5. – P. 14–16.
3. Stryuchkov V.M. N-Methyldiethanolamine application for gases purification of  $H_2S$  on Л24/6 plant at the Kirishinefteorgsintez Production Association LLC / V.M. Stryuchkov, A.I. Afanasyev, N.N. Kislenco // Scientific and technical progress in technologies of natural gas and condensate processing. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2003. – P. 57–62.
4. Nasteka V.I. The new technologies for sour natural gases and condensates purification / V.I. Nasteka. – Moscow: Nedra, 1996. – 107 p.
5. Antonov V.G. Procedure of carbon steel corrosion in a mixed absorbent of N-Methyldiethanolamine & Dehydroisoandrosterone / V.G. Antonov, A.E. Korneev, S.A. Solovyov et al. // Gazovaya Promyshlennost'. – 2000. – № 10. – P. 58–60.
6. Pat. 2551717 Germ.
7. Pat. 99/01721 EP.
8. Pat. 5209914 US.

УДК 665.632/622.279.8

К.М. Анучин, Д.А. Мирошниченко

## Возможность применения метилдиэтанолamina, активированного пиперазином, в качестве абсорбента для глубокой очистки газа от CO<sub>2</sub> на основании расчетов в программе Petro-SIM

Процесс аминовой очистки широко применяется в нефтегазовой промышленности. Водные растворы этаноламинов позволяют очистить газ от сероводорода, углекислого газа и частично от меркаптанов и других соединений серы. В зависимости от технологической задачи возможно использование различных этаноламинов.

Основой процесса очистки является хемосорбция водным раствором амина кислых компонентов газа с последующей регенерацией раствора. Одной из важнейших задач по усовершенствованию технологии является поиск амина с наилучшими характеристиками.

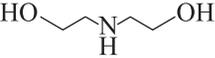
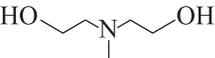
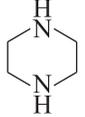
В данной статье описана установка аминовой очистки природного газа от CO<sub>2</sub>, смоделированная в программе Petro-SIM [1], а также проведено сравнение эффективности двух абсорбентов: моноэтаноламина (МЭА) и метилдиэтанолamina (МДЭА) с добавлением пиперазина (ПЗ).

### Основы процесса и параметры расчетов

Этаноламины или аминспирты – химические соединения, имеющие две функциональные группы – спиртовую, позволяющую аминам легко растворяться в воде, и аминогруппу, реагирующую с кислым газом. Различают первичные, вторичные и третичные амины по количеству атомов углерода, связанных с атомом азота в аминогруппе. В табл. 1 приведены структурные формулы используемых в промышленности аминов.

Таблица 1

#### Промышленные амины

Название	Тип	Формула
Моноэтаноламин	Первичный	
Диэтаноламин	Вторичный	
Метилдиэтанолamin	Третичный	
Пиперазин	Вторичный	

В процессе очистки газа от CO<sub>2</sub> водным раствором МЭА протекают несколько основных реакций. Углекислота при непосредственном взаимодействии с МЭА образует карбамат, который плохо регенерируется и является промоутером коррозии:



где R – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH.

#### Ключевые слова:

моноэтаноламин, метилдиэтанолamin, пиперазин, моделирование, очистка газа.

#### Keywords:

monoethanolamine, methyldiethanolamine, piperazine, modelling, gas sweetening.

В водных растворах происходит реакция  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с МЭА с образованием бикарбоната, который легче регенерируется:



Обе эти реакции обратимы. Слева направо происходит абсорбция с выделением тепла. Скорость абсорбции выше при низкой температуре и высоком давлении. Справа налево происходит десорбция с поглощением тепла. Скорость десорбции выше при высокой температуре и низком давлении.

Из-за того что МДЭА является третичным амином, реакция по уравнению (1) для него невозможна. Поэтому скорость абсорбции углекислого газа с раствором МДЭА существенно ниже по сравнению с МЭА. Для улучшения абсорбционной способности МДЭА используют так называемые «активаторы» абсорбции. Активаторами могут быть первичные и вторичные амины. Одним из применяемых в промышленности активаторов является пиперазин.

Добавление пиперазина в водный раствор МДЭА резко увеличивает скорость абсорбции  $\text{CO}_2$ . Как и все первичные и вторичные амины, пиперазин может напрямую реагировать с  $\text{CO}_2$  (см. уравнение (1)), также он повышает растворимость углекислого газа в воде, что в свою очередь ускоряет реакцию по уравнению (2) и, наконец, повышает реакционную способность самого МДЭА.

Тем не менее, подробный механизм абсорбции углекислого газа довольно сложен, особенно для смесей аминов. Существует несколько моделей, позволяющих рассчитать процесс аминовой очистки. Основной задачей моделирования является расчет зависимости парциального давления  $\text{CO}_2$  над раствором от количества растворенного углекислого газа. Количество  $\text{CO}_2$ , поглощенного раствором амина, без учета химических реакций можно рассчитать по уравнениям состояния Пенга–Робинсона (Peng–Robinson) [2] или Соаве–Редлиха–Квонга (Soave–Redlich–Kwong) [3]. Количество поглощенного  $\text{CO}_2$  с учетом химических реакций может быть рассчитано с использованием модели Kent–Eisenberg [4] или Li–Mather [5].

Модель Kent–Eisenberg является эмпирической, основанной на экспериментальных данных о растворимости  $\text{CO}_2$  в различных растворах аминов при различных давлениях и температурах. Экспериментальные данные обра-

батываются при помощи регрессионного анализа, что позволяет предсказывать абсорбцию углекислого газа в рассматриваемых условиях.

В ходе исследований была смоделирована установка аминовой очистки по программе Petro-SIM с использованием специализированного пакета Amine версии 7.4, в котором реализована модель Kent–Eisenberg.

На рис. 1 приведена расчетная схема установки аминовой очистки газа от  $\text{CO}_2$ . Сырой газ (поток 1) проходит через сепаратор E-1, где отделяется от избытков влаги и подается вниз абсорбера K-1. Абсорбер K-1 оснащен 25 тарелками (нумерация сверху вниз): на тарелках с 25-й по 5-ю газ контактирует с раствором амина и очищается от углекислого газа, а на тарелках с 4-й по 1-ю происходит водная промывка газа для удаления паров амина. Газ из верхней части абсорбера K-1 поступает в сепаратор E-2 и после удаления воды уходит с установки (поток 14-1).

Раствор амина (поток 11) подается на 5-ю тарелку абсорбера K-1 и, стекая вниз, поглощает углекислый газ. Насыщенный амин из нижней части абсорбера K-1 (поток 2) подается в емкость расширения E-3. После дегазации и сепарации от углеводородов раствор амина проходит через теплообменник T-1, где подогревается регенерированным потоком амина и попадает на 4-ю тарелку десорбера K-2. Десорбер оснащен 20 тарелками. В нем происходит регенерация амина за счет нагрева. Углекислый газ десорбируется и вместе с парами амина и воды попадает в конденсатор E-5, где охлаждается и частично конденсируется. Жидкая фаза стекает обратно в колонну, а кислый газ уходит с установки (поток 5).

Нагретый и регенерированный раствор амина из кубовой части десорбера K-2 (поток 6) проходит через теплообменник T-1 и частично охлаждается. Затем к раствору подмешивается часть промывочной воды (поток 18), компенсируя потери воды от испарения в абсорбере и десорбере. Далее насос H-1 увеличивает давление раствора до давления в абсорбере, а холодильник X-1 охлаждает раствор до нужной температуры.

В схеме также присутствует цикл промывочной воды. Чистая вода (поток 12) смешивается с циркулирующей (поток 21) и подается на 1-ю тарелку абсорбера K-1 (поток 13). Вся вода отбирается с 4-й тарелки и, смешиваясь с отсепарированной водой, из емкости E-2 направля-

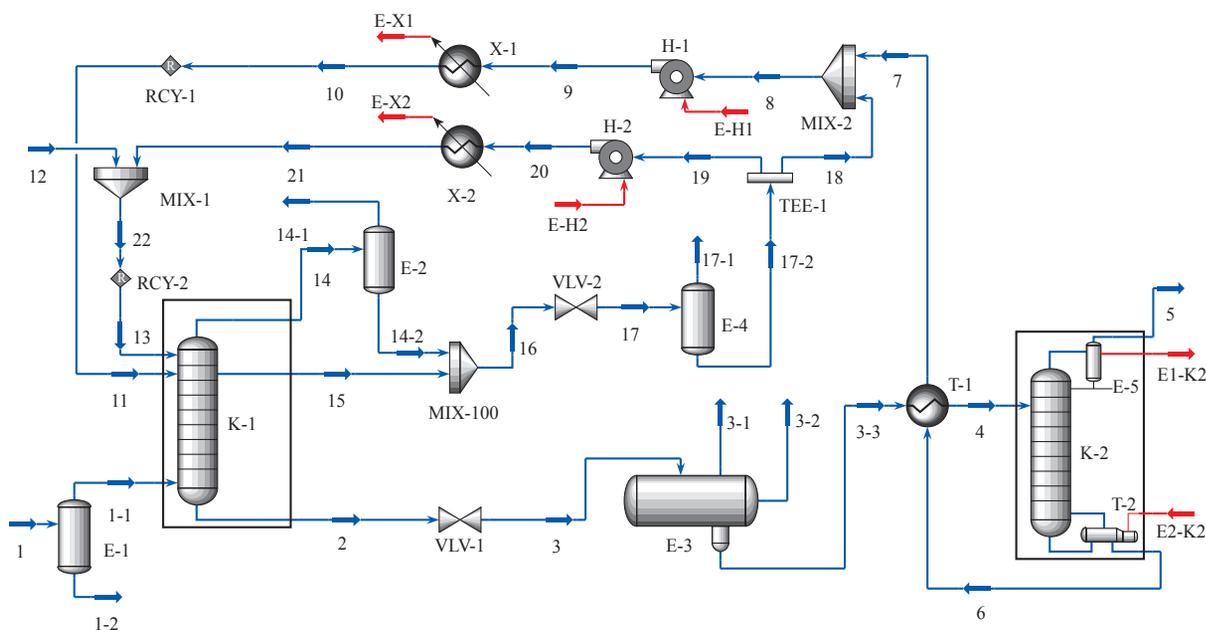


Рис. 1. Расчетная схема установки аминовой очистки с контуром промывочной воды

ется в емкость расширения промывочной воды E-4. Основная часть воды из E-4 через насос H-2 и холодильник X-2 возвращается в абсорбер, а оставшаяся часть подмешивается к раствору амина.

Целью работы являлось моделирование процесса очистки газа, содержащего 0,3 % мольн.  $\text{CO}_2$  (3000 ppm), до остаточной концентрации  $\text{CO}_2$  в очищенном газе меньше 5 ppm, при давлении в абсорбере 6000 кПа с производительностью 7 млрд ст.  $\text{м}^3/\text{год}$  (1 год – 8000 ч). В качестве абсорбента был выбран водный раствор, содержащий 15 % масс. МЭА. Циркуляция амина выбиралась из расчета, что степень насыщения амина не должна превышать 0,35 моль  $\text{CO}_2$  на моль амина, так как при больших насыщениях резко возрастает коррозионная активность раствора. Для сравнения использовался водный раствор, содержащий 35 % МДЭА и 5 % ПЗ.

Расход воды на подпитку задавался таким образом, чтобы компенсировать унос воды из раствора амина с потоками чистого и углекислого газов. В качестве спецификации при расчете абсорбера K-1 задавался поток воды, отбираемый с 4-й тарелки. Спецификациями второй колонны в зависимости от цели расчета были температура в конденсаторе, мольное флегмовое число и нагрузка ребойлера. В табл. 2 приведены основные параметры расчета.

В работе изучалось влияние циркуляции раствора амина, давления в абсорбере, темпе-

ратуры газа и амина на качество очистки газа, а также влияние циркуляции воды на потери амина от испарения.

### Результаты расчетов

Одним из ключевых факторов, определяющих качество очистки газа, является циркуляция раствора амина. На рис. 2 показана зависимость количества  $\text{CO}_2$  в чистом газе от циркуляции раствора амина (поток 11). Оптимальный расход раствора амина подбирается исходя из стабильности очистки газа и насыщения амина углекислым газом. Как отражено на графике, степень очистки газа становится практически постоянной для каждого амина при скорости циркуляции выше  $\approx 250$  т/ч. Насыщение МЭА при данной циркуляции  $\approx 0,31$  моль/моль, а для МДЭА  $\approx 0,15$  моль/моль. Для МДЭА может быть использована меньшая циркуляция, так как он имеет запас по насыщению. Далее в целях наглядности все графики приведены для одинаковой скорости циркуляции растворов аминов 250 т/ч.

Скорость и глубина абсорбции углекислого газа зависят от температуры, поэтому эффективность очистки будет зависеть от температур раствора амина и исходного газа. На рис. 3 и 4 представлена зависимость степени очистки от температур исходного газа (поток 1) и раствора амина (поток 11) для МЭА и МДЭА с ПЗ. Для МЭА наилучшая очистка (0,85 ppm  $\text{CO}_2$ ) достигается при одинаковой температуре газа

Таблица 2

## Основные параметры работы установки для раствора МЭА

Аппарат, среда (№ потока)	Параметр, ед. изм.	Значение
Абсорбер К-1	Давление, кПа	6000
	Количество тарелок	25
	Диаметр тарелки, м	3
Сырьевой газ (поток 1)	Расход, ст. м <sup>3</sup> /ч	875000,0
	Температура, °С	30
Чистый газ (поток 14-1)	Расход, ст. м <sup>3</sup> /ч	872977,3
	Температура, °С	31,44
	Доля СО <sub>2</sub> , % мольн.	1,01
Амин в абсорбер К-1 (поток 11)	Расход, т/ч	250,0
	Температура, °С	40,00
Насыщенный амин (поток 2)	Насыщение, моль СО <sub>2</sub> /моль МЭА	0,3087
	Температура, °С	44,86
Подпитка воды (поток 12)	Расход, кг/ч	729,2
	Температура, °С	30,00
Вода (поток 13)	Циркуляция промывочной воды, т/ч	10,0
Емкость Е-2 (поток 14-2)	Расход жидкости, кг/ч	91,6
	Температура, °С	31,44
Емкость Е-3 (поток 3-1)	Расход газа, ст. м <sup>3</sup> /ч	303,6
	Давление, кПа	600
Емкость Е-4 (поток 17-1)	Расход газа, ст. м <sup>3</sup> /ч	28,8
	Давление, кПа	188
Десорбер К-2	Количество тарелок	20
	Диаметр тарелки, м	3
	Давление в конденсаторе, кПа	161
	Давление в ребойлере, кПа	188
	Температура в конденсаторе, °С	40,00
	Флегмовое число, моль/моль	2,5
	Нагрузка конденсатора, ГДж/ч	-12,97
	Нагрузка ребойлера, ГДж/ч	48,94
	Расход, ст. м <sup>3</sup> /ч	2634,7
Кислый газ (поток 5)	Доля СО <sub>2</sub> , % мольн.	0,9414
	Расход, ст. м <sup>3</sup> /ч	2634,7
Насос Н-1	Мощность, кВт	539,03
Насос Н-2	Мощность, кВт	41,68
Холодильник Х-1	Нагрузка, ГДж/ч	33,94
Холодильник Х-2	Нагрузка, ГДж/ч	0,26
Потери амина	Расход кг/год (год = 8000 ч)	2529,4

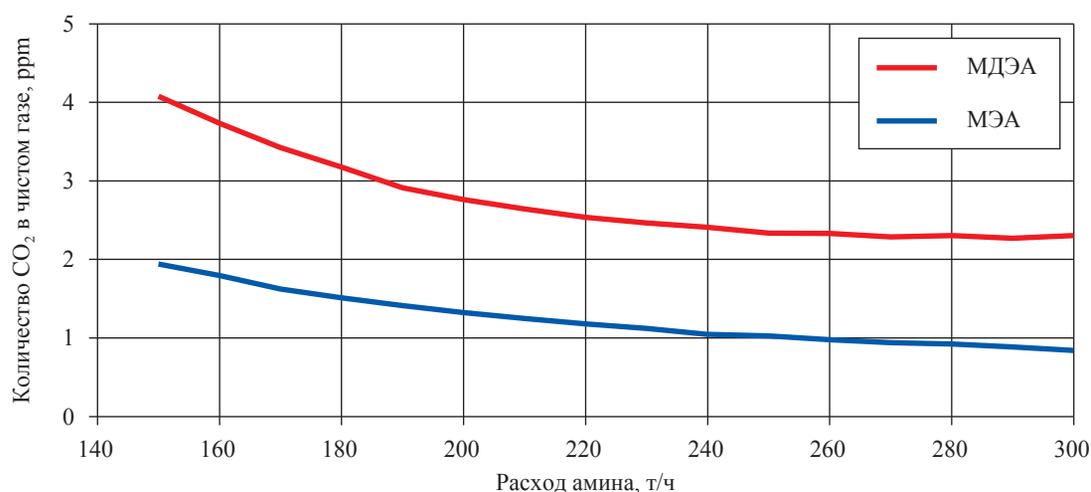


Рис. 2. Зависимость степени очистки газа от циркуляции растворов аминов в системе

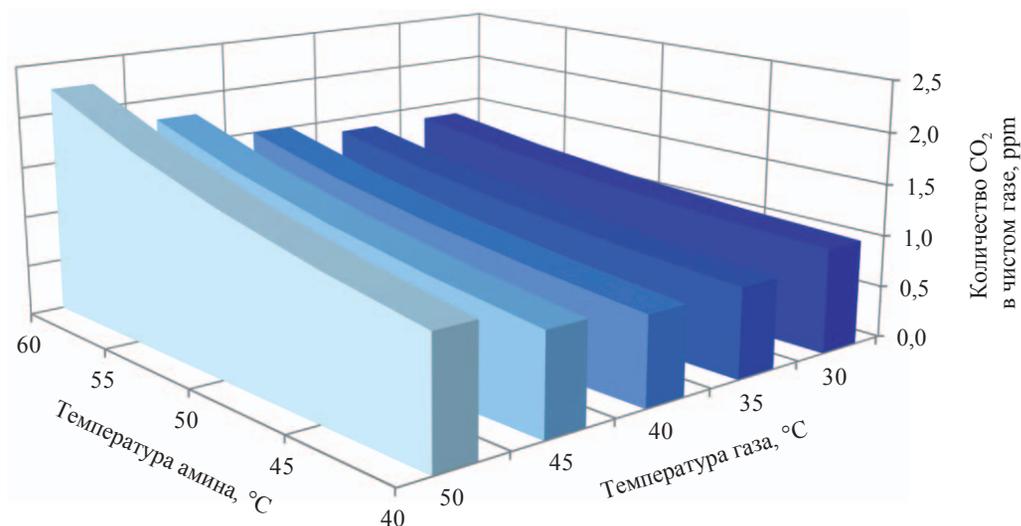


Рис. 3. Зависимость степени очистки газа от температуры исходного газа и температуры раствора МЭА

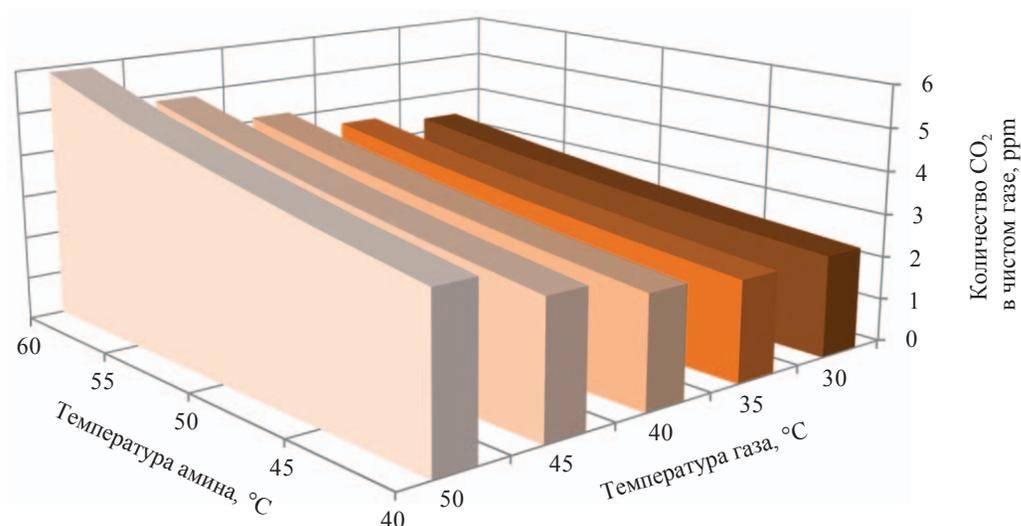


Рис. 4. Зависимость степени очистки газа от температуры исходного газа и температуры раствора МДЭА с ПЗ

и раствора 40 °С. Для МДЭА с ПЗ оптимальная температура газа составляет 35 °С, для амина – 40 °С. Содержание CO<sub>2</sub> в очищенном газе в этом случае составляет 2,33 ppm.

На рис. 5 представлены графики зависимости степени очистки газа от давления в абсорбере К-1. Количество поглощенного углекислого газа увеличивается с ростом давления. Следовательно, для наилучшей очистки стоит выбирать максимально возможное давление.

В колонне-регенераторе К-2 происходит десорбция углекислого газа из раствора амина. Качество регенерации влияет на степень очистки газа и зависит от количества тепла, подаваемого в десорбер ребойлером Т-2. На рис. 6 показана зависимость степени очистки газа от те-

пловой нагрузки ребойлера десорбера К-2 для двух аминов. Колонна стабильно работает при значениях мольного флегмового числа  $n$  в интервале от 2,5 до 3. При  $n < 2,5$  регенерация идет плохо (недостаточно тепла, низкое орошение колонны); при  $n > 3$  регенерация раствора практически не меняется, а расход тепла и степень орошения колонны увеличиваются. При изменении  $n$  от 2,5 до 3 тепловая нагрузка ребойлера для раствора МЭА меняется от 48,7 до 52 ГДж, для МДЭА – от 44,5 до 47,5 ГДж, что на 10 % меньше. Таким образом, использование МДЭА позволяет экономить энергию на регенерации раствора амина.

Рассмотрим потери аминов при испарении. Как известно, при одинаковой температуре

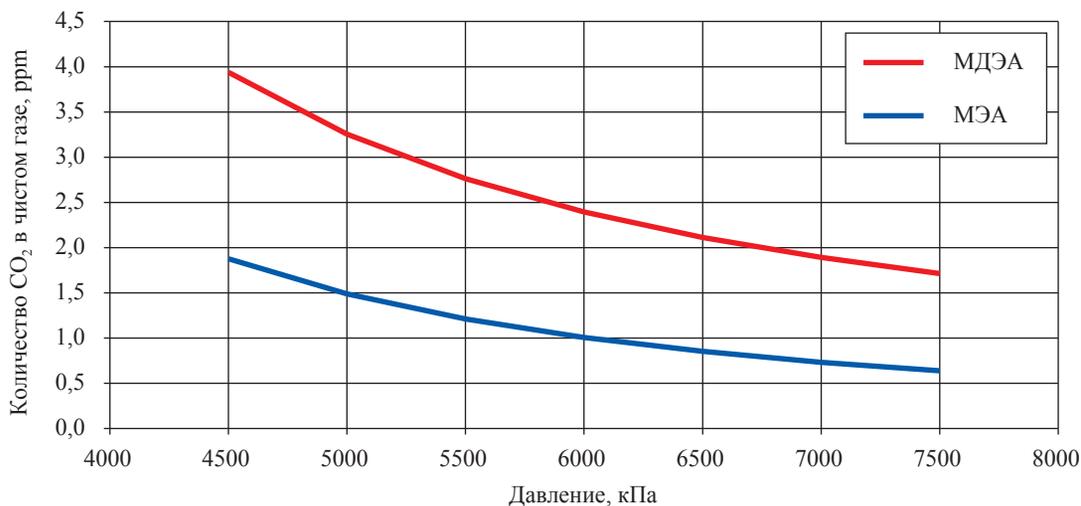


Рис. 5. Зависимость степени очистки газа от давления в абсорбере

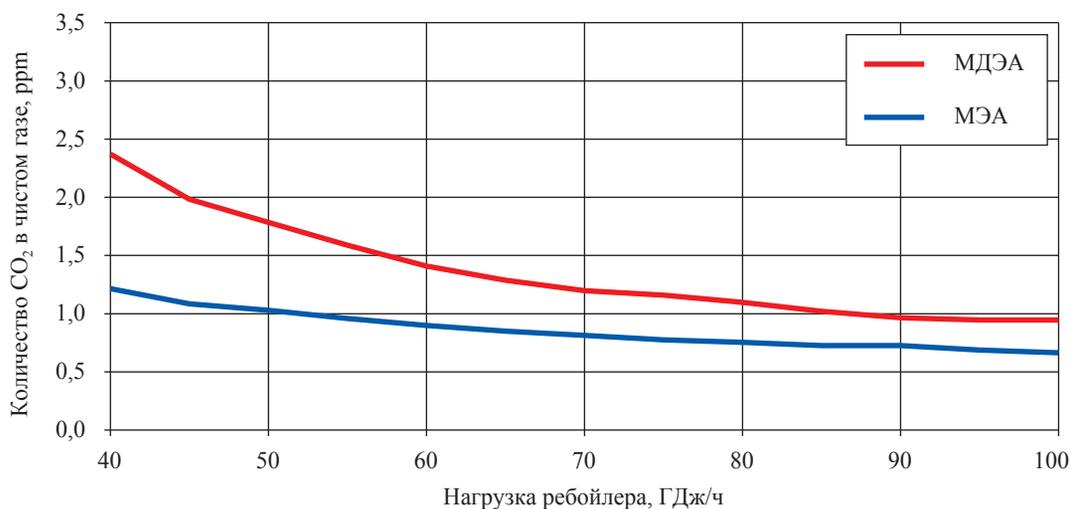


Рис. 6. Зависимость степени очистки газа от тепловой нагрузки на ребойлер

давление насыщенных паров МДЭА ниже, чем паров МЭА, поэтому и потери МДЭА будут меньше.

Большая часть амина испаряется в абсорбере и уносится с чистым газом (поток 14-1). Поэтому потери зависят от температур газа и раствора амина: чем выше температуры этих потоков, тем больше потери амина.

Для минимизации потерь амина в десорбере с потоком кислого газа (поток 5) необходимо подавать раствор амина не на 1-ю тарелку, а на 4-ю и поддерживать минимально возможную температуру в конденсаторе Е-5. Оставшаяся часть амина теряется с газом расширения (поток 3-1).

В табл. 3 приведены общие годовые потери аминов в зависимости от температуры исходного газа (поток 1) и температуры раствора амина (поток 11). На рис. 7 и 8 отражены зави-

симости потерь МЭА и МДЭА и ПЗ от скорости циркуляции промывочной воды (поток 13).

Данные табл. 3 доказывают, что повышение температуры потоков исходного газа и регенерированного амина всего на  $10\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к росту потерь аминов более чем в 4 раза.

Согласно рис. 7 и 8, потери МДЭА и ПЗ существенно ниже, чем потери МЭА. Потери аминов растут с увеличением циркуляции воды, так как в воде содержится (пусть и в небольших количествах) амин, который испаряется с 1-й тарелки абсорбера. Также это свидетельствует о том, что процесс поглощения амина не достиг равновесия, а работа колонны с водной промывкой медленнее  $10\text{ т/ч}$  будет нестабильной. В отсутствие водной промывки поток газообразного МЭА в чистом газе составит около  $6\text{ кг/ч}$ , что приведет к годовым потерям в  $48\text{ т}$ .

Таблица 3

**Потери аминов от испарения в зависимости  
от температур исходного газа и раствора амина**

Условия		Потери амина, кг/год		
		МЭА	МДЭА	ПЗ
Температура газа (поток 1), °С	30	2016	39	15
Температура амина (поток 11), °С	40			
Температура газа (поток 1), °С	50	9375	165	64
Температура амина (поток 11), °С	60			

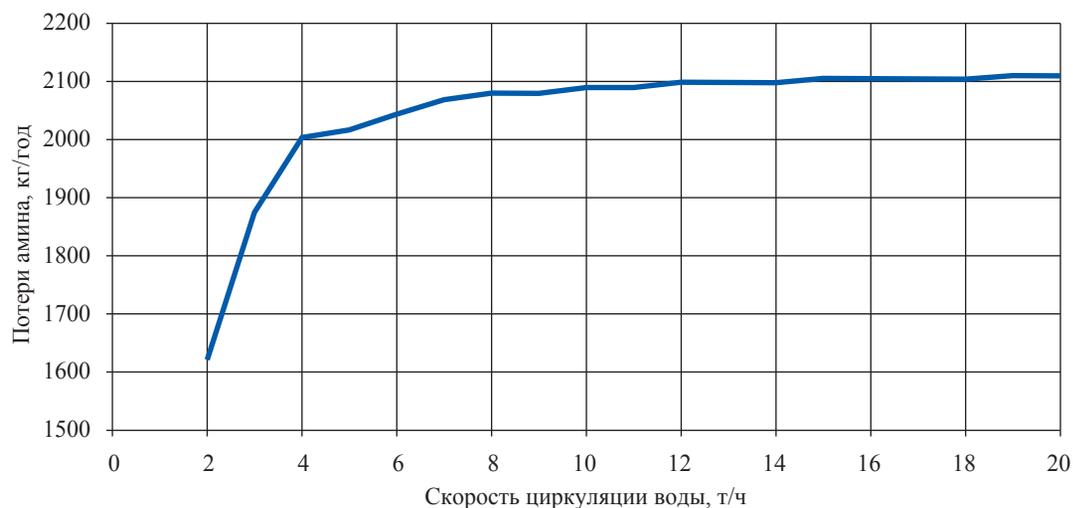


Рис. 7. Зависимость потерь МЭА от циркуляции промывочной воды

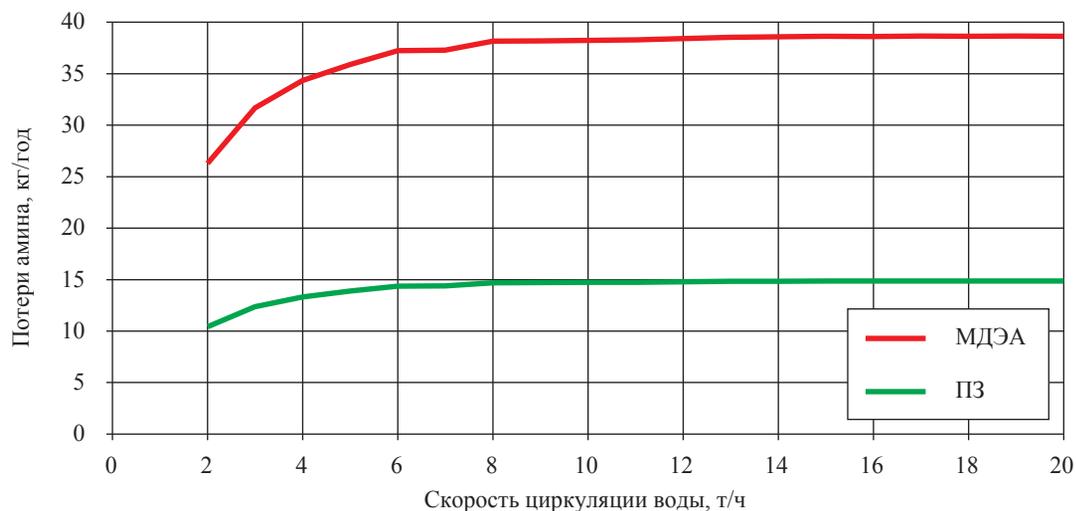


Рис. 8. Зависимость потерь МДЭА и ПЗ от циркуляции промывочной воды

В табл. 4 представлена сравнительная характеристика двух абсорбентов – МЭА и МДЭА с ПЗ. Использование МДЭА при прочих равных условиях позволяет экономить энергию на регенерации абсорбента, а также на мощности насосного и холодильного оборудования. Однако стоит отметить, что смесь МДЭА и ПЗ очень чувствительна к изменению состава. При уменьшении концентрации пиперазина в рас-

творе абсорбционная способность последнего резко падает. Отдельного рассмотрения требует вопрос коррозионной активности раствора.

В заключение необходимо сделать следующие выводы о применении смоделированной установки абсорбционной очистки газа от  $\text{CO}_2$  с контуром промывочной воды. Данная модель может быть использована для предпроектных исследований и мониторинга существующих

Таблица 4

**Сравнительная характеристика эффективности абсорбентов МЭА и МДЭА с ПЗ**

Абсорбент	Циркуляция раствора, т/ч	Насыщение, моль/моль	Нагрузка ребойлера, ГДж/ч	Мощность насоса Н-1, кВт	Нагрузка холодильника Х-1, ГДж/ч	Потери от испарения, кг/год	Очистка, ppmv
МЭА	249,8	0,3129	49,33	538,70	34,00	2312,2	1,04
МДЭА с ПЗ	250,0	0,1524	39,69	530,41	19,79	54,53	2,35

установок. Изучено влияние различных параметров работы установки на степень очистки газа. Рассчитаны зависимости степени очистки газа от циркуляции раствора амина, давления, температур газа и раствора амина и тепловой нагрузки ребойлера. Рассмотрено влияние циркуляции промывочной воды на общие потери аминов от испарения.

Показано, что, для того чтобы очистить газ с содержанием 0,3 % мольн.  $\text{CO}_2$  до концентрации  $\text{CO}_2$  в чистом газе меньше 5 ppm с производительностью 875000 ст. м<sup>3</sup>/ч, достаточно использовать 15 % масс. водный раствора МЭА с

циркуляцией 250 т/ч. Такая же степень очистки может быть получена для раствора с 35 % масс. МДЭА и 5 % масс. ПЗ.

Активированный МДЭА имеет меньшую по сравнению с МЭА энергию десорбции, что позволяет экономить до 10 % энергии на регенерации раствора. К тому же потери от испарения для МДЭА и ПЗ существенно ниже, чем для МЭА.

Таким образом, раствор метилдиэтаноламина с добавлением пиперазина может быть использован в качестве абсорбента для глубокой очистки газа от  $\text{CO}_2$ .

**Список литературы / References**

1. Petro-SIM™. – <http://www.kbcat.com/technology/process-simulation-software>
2. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state / G. Soave // Chemical engineering science. – 1972. – № 27. – P. 1197–1203.
3. Peng D.Y. A new two-constant equation of state / D.Y. Peng, D.B. Robinson // Industrial and engineering chemistry: fundamentals. – 1976. – № 15. – P. 59–64.
4. Kent R.L. Better data for amine treating / R.L. Kent, B. Eisenberg // Hydrocarbon process. – 1976. – № 55 (2). – P. 87.
5. Li Y.G. Correlation and prediction of the solubility of carbondioxide in a mixed alkanolamine solution / Y.G. Li, A.E. Mather // Industrial and engineering chemistry research. – 1994. – № 33. – P. 2006–2015.

УДК 665.632.074

Р.Л. Шкляр, А.В. Мамаев, С.А. Сиротин

## Неселективная абсорбция кислых газов водным раствором метилдиэтаноламина

В настоящее время установки аминовой очистки на газоперерабатывающих заводах ОАО «Газпром» работают на растворе диэтаноламина (ДЭА) (Астраханский газоперерабатывающий завод) или смеси диэтаноламина/метилдиэтаноламина (ДЭА/МДЭА) в весовом соотношении примерно 50/50 % (Оренбургский газоперерабатывающий завод). Повышение в смеси аминов доли МДЭА или использование взамен ДЭА добавки другого более активного амина позволяют получить экономию тепловой энергии до 10–15 %. Чем выше концентрация МДЭА в смешанном реагенте, тем больше экономия тепловой энергии. При использовании в качестве абсорбента МДЭА помимо экономии тепловой энергии снижаются скорость накопления коррозионно-активных продуктов побочных реакций и вязкость раствора, что позволяет работать с более концентрированными растворами. Также имеется возможность повысить насыщение раствора кислыми газами и производительность установки очистки, что особенно важно при реконструкции существующих установок очистки газов. В то же время растворы МДЭА характеризуются рядом недостатков:

- низкой скоростью абсорбции  $\text{CO}_2$ ;
- повышенной склонностью к вспениванию;
- высокой упругостью паров.

Низкая скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  позволяет селективно извлекать из газа сероводород, что во многих случаях не является недостатком. Подавить селективность МДЭА по отношению к  $\text{CO}_2$  можно добавкой к раствору небольшого количества более реактивного амина, увеличением поверхности контакта фаз в абсорбере или комбинированием этих мер.

При переводе промышленных абсорберов с растворов МЭА и ДЭА на МДЭА проскок  $\text{CO}_2$  в очищенный газ составлял 10–15% [1]. Для исключения проскока  $\text{CO}_2$  предложен ряд высокореактивных добавок к растворам МДЭА – пиперазин, этилендиамин, морфолин, моноэтаноламин (МЭА), ДЭА и др. В последнее время в системах очистки синтез-газа от  $\text{CO}_2$  широкое применение получила активация растворов МДЭА добавкой пиперазина.

В природных газах  $\text{CO}_2$  часто присутствует одновременно с  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  и меркаптанами. Химия и технология извлечения  $\text{H}_2\text{S}$  и сераорганики с пиперазином совершенно не изучена. Опыт авторов и имеющиеся в литературе данные [2] показывают, что в присутствии сероводорода расход пиперазина существенно возрастает. Также не изучен вопрос регенерации сульфида пиперазина. Поэтому на сегодняшний день для газовой промышленности более целесообразно ориентироваться на использование в качестве ускоряющей добавки к высококонцентрированному раствору МДЭА хорошо изученного и выпускаемого в РФ ДЭА.

Сведений о методике подбора и расчете необходимого количества активирующей добавки к раствору МДЭА в зависимости от условий процесса промышленной абсорбции в литературе не приводится. На основе инженерного метода оценки авторами статьи выполнено сравнение эффективности двух добавок к раствору МДЭА – пиперазина и ДЭА – по критерию обеспечения заданной степени очистки газа от  $\text{CO}_2$  в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Ключевые слова:**

абсорбция, диэтаноламин, метилдиэтаноламин, пиперазин, скорость абсорбции, массообмен.

**Keywords:**

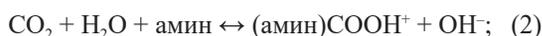
absorption, diethanolamine, methyldiethanolamine, piperazine, absorption rate, mass exchange.

Модель оценки необходимого количества активирующей добавки разработана исходя из следующих причин:

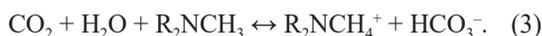
- сероводород с аминами реагирует практически мгновенно по реакции протонного переноса:



- $\text{CO}_2$  реагирует с первичными и вторичными аминами с образованием карбамата по реакции:



- взаимодействие третичного амина МДЭА с  $\text{CO}_2$  протекает после растворения  $\text{CO}_2$  в воде с образованием иона бикарбоната. Суммарная реакция имеет вид:



Рассматриваются три состава абсорбента примерно одинаковой нормальности:

- 35 % масс. ДЭА;
- 40 % МДЭА с активирующей добавкой ДЭА;
- 40 % МДЭА с добавкой пиперазина  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{NH})_2$ .

Принятая модель хемосорбции основана на следующих упрощающих допущениях:

- в абсорбере протекают независимые необратимые химические реакции (1)–(3);
- скорость абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  лимитируется диффузионным сопротивлением в газовой фазе, не зависит от типа амина, практически весь сероводород извлекается из газа в нижней зоне абсорбера, и в дальнейшем его присутствие учитывается лишь связыванием с  $\text{H}_2\text{S}$  части хемосорбента (МДЭА или ДЭА);
- при одинаковой гидродинамической обстановке в абсорбере скорость абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$ , эффективность извлечения  $\text{H}_2\text{S}$  и требуемая для этого поверхность массообмена во всех рассматриваемых ниже вариантах также одинаковы;
- скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  на большей части высоты абсорбера лимитируется скоростью химических реакций  $\text{CO}_2$  с ДЭА и МДЭА в области реакции второго порядка;
- скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  пиперазином сопровождается очень быстрой реакцией в жидкой фазе и лимитируется диффузионным сопротивлением на границе раздела фаз [3];

- распределение концентраций реагирующих компонентов по высоте абсорбера подчиняется экспоненциальному закону [4];

- во всех вариантах соблюдаются следующие условия:

- остаточная концентрация  $\text{CO}_2$  в очищенном газе – 0,02 % мольн.;
- поверхность массообмена для процесса хемосорбции  $\text{CO}_2$  принимается одинаковой для всех вариантов и равной таковой для системы  $\text{CO}_2$  – ДЭА.

Коэффициент ускорения абсорбции, сопровождаемой химической реакцией, ( $E$ ) зависит от соотношения стехиометрического ( $M$ ) и кинетического ( $R$ ) факторов, характеризующих ту или иную область [5]. Например, для системы  $\text{CO}_2$  – МДЭА эти факторы имеют вид:

$$R_g = \beta_{ж}^{-1} (C_{ам} K_{МДЭА} D_g)^{0,5},$$

где индекс  $g$  –  $\text{CO}_2$ ;  $\beta_{ж}$  – коэффициент физической массоотдачи в жидкой фазе при абсорбции  $\text{CO}_2$ , м/ч (в рабочих условиях);  $C_{ам}$  – концентрация несвязанного МДЭА в растворе, кмоль/м<sup>3</sup>;  $K_{МДЭА}$  – константа скорости реакций  $\text{CO}_2$  с МДЭА, м<sup>3</sup>/кмоль/с;  $D_g$  – коэффициент диффузии  $\text{CO}_2$  в жидкой фазе, м<sup>2</sup>/ч;

$$M_g = C_{ам} m_g (n_g \Delta B_c)^{-1} D_c / D_g,$$

где  $m_g$  – коэффициент растворимости  $\text{CO}_2$  (константа Генри) в системе «газ – ионизированный раствор» –  $\frac{\text{кмоль } \text{CO}_2 / \text{м}^3 \text{ раствора}}{\text{кмоль } \text{CO}_2 / \text{м}^3 \text{ газа}}$ ;

$n_g$  – стехиометрический коэффициент реакции  $\text{CO}_2$  с МДЭА,  $n_g = 1$ ;  $\Delta B_c$  – среднелогарифмическая концентрация компонента  $g$  ( $\text{CO}_2$ ) в газовой фазе;  $D_c$  – коэффициент диффузии амина в жидкой фазе, м<sup>2</sup>/ч.

Когда отношение  $M_g/R_g \geq 3$ , абсорбция протекает в области реакции второго порядка,  $E = R$ .

Когда отношение  $R_g/M_g \geq 3$ , абсорбция протекает в области очень быстрой (близкой к мгновенной) реакции,  $E = M + 1$ .

### **CO<sub>2</sub> – водный раствор ДЭА**

Данная система рассматривается в качестве базовой с целью определения требуемой поверхности массообмена для достижения заданной степени очистки газа от  $\text{CO}_2$ . В вариантах использования МДЭА с ускоряющими

ми добавками искомая концентрация добавки должна обеспечить достижение такой же эффективности и на той же поверхности массообмена  $F$ , что и в базовой системе, т.е. должно выполняться условие:

$$(\Delta G_g/F)_{ДЭА} = (\Delta G_g/F)_{МДЭА + обоб} \quad (4)$$

где  $\Delta G_g$  – средняя скорость абсорбции  $\text{CO}_2$ , рассчитываемая по уравнению:

$$\Delta G_g = \beta_{жс} E \Delta Y_g m_g^{-1} F, \quad (5)$$

здесь  $\Delta Y_g$  – движущая сила процесса, кмоль/м<sup>3</sup>:

$$\Delta Y_g = \frac{Y_{g0} - Y_{g1}}{\ln\left(\frac{Y_{g0}}{Y_{g1}}\right)}, \quad (6)$$

индексы 0 и 1 – вход и выход газа/раствора в/из абсорбер(а) соответственно;

$$E = \beta_{жс}^{-1} (K_{ДЭА} C_{cp} D_g)^{0,5}, \quad (7)$$

где  $K_{ДЭА}$  – константа скорости реакций  $\text{CO}_2$  с ДЭА, м<sup>3</sup>/кмоль/ч [6]:

$$K_{ДЭА} = 6,609 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{1810,13}{T}\right);$$

$C_{cp}$  – средняя концентрация несвязанного ДЭА в растворе (с учетом наличия в газе  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ), кмоль/м<sup>3</sup>:

$$C_{cp} = \frac{X_{c0} - X_{c1}}{\ln\left(\frac{X_{c0}}{X_{c1}}\right)}, \quad (8)$$

$X_c$  – концентрация несвязанного МДЭА в растворе, кмоль/м<sup>3</sup>, индекс  $c$  – амин.

Потребная поверхность массообмена находится решением уравнения материального баланса  $\text{CO}_2$ :

$$FE \beta_{жс} m_g^{-1} \Delta Y_g = V_0 V_{g0} \left(1 - \left(\frac{Y_{g1}}{Y_{g0}}\right) \left(\frac{1 - Y_{a0} - Y_{g0}}{1 - Y_{g1}}\right)\right), \quad (9)$$

где  $V_0$  – исходный объем очищаемого газа, ст. м<sup>3</sup>/ч; индекс  $a$  –  $\text{H}_2\text{S}$ .

## $\text{CO}_2$ – водный раствор МДЭА + ДЭА

Для системы МДЭА – ДЭА –  $\text{CO}_2$  коэффициент ускорения абсорбции рассчитывается по формуле:

$$E = \frac{1}{\beta_{жс}} [D_g (C_{МДЭА} K_{МДЭА} + C_{ДЭА} K_{ДЭА})]^{0,5}, \quad (10)$$

где  $K_{МДЭА} = 5,86 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{3984}{T}\right)$ , м<sup>3</sup>/кмоль/с [8].

Средняя движущая сила процесса ( $\Delta Y_g$ ) определяется по уравнению (6).

Средние концентрации несвязанных МДЭА и ДЭА – по формуле (8) с учетом, что  $X_{c1} = X_{c0}(1 - z)$ , где  $z$  – степень связывания химического реагента амином.

Для нахождения  $C_{МДЭА}$   $z \approx 0,8 - 0,9$ .

Потребная средняя концентрация ускоряющей добавки  $C_{ДЭА}$  рассчитывается с помощью уравнения материального баланса  $\text{CO}_2$  с учетом известной величины поверхности массообмена (найденной для системы  $\text{CO}_2$  – ДЭА):

$$F [D_g (C_{МДЭА} K_{МДЭА} + C_{ДЭА} K_{ДЭА})]^{0,5} m_g^{-1} \Delta Y_g = V_0 V_{g0} \left(1 - \left(\frac{Y_{g1}}{Y_{g0}}\right) \left(\frac{1 - Y_{a0} - Y_{g0}}{1 - Y_{g1}}\right)\right). \quad (11)$$

По найденной величине  $C_{ДЭА}$  находится концентрация несвязанного ДЭА в исходной смеси МДЭА + ДЭА ( $c_0$ ) из уравнения (8).

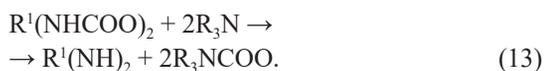
## $\text{CO}_2$ – водный раствор МДЭА + пиперазин

Пиперазин – циклический вторичный амин формулы  $\text{R}^1(\text{NH})_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{C}_4\text{H}_8$ , молекулярный вес – 86,13, плотность – 1,46.

В присутствии активатора пиперазина одновременно и параллельно с реакцией (2) протекает быстрая реакция образования промежуточного соединения  $\text{CO}_2$  с пиперазином [7]:



Основной вклад пиперазина в ускорение абсорбции  $\text{CO}_2$  состоит в том, что соответствующее количество  $\text{CO}_2$  может передаваться МДЭА через промежуточное соединение:



Таким образом, уравнение суммарной реакции имеет вид:



Ввиду очень быстрой реакции с  $\text{CO}_2$  свободный пиперазин на поверхности отсутствует (константа скорости реакции  $\text{CO}_2$  с пиперазином при температуре  $60,7^\circ\text{C}$  равна  $79 \cdot 10^8 \text{ м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{ч}$  [3]). В этих условиях коэффициент ускорения абсорбции  $\text{CO}_2$  в системе «МДЭА – пиперазин» лучше соответствует соотношению для мгновенной реакции [8], т.е.  $E = M + 1$ , а в системе  $\text{CO}_2$  – МДЭА  $E = R$ .

Тогда уравнение баланса  $\text{CO}_2$  имеет вид:

$$F \left\{ \frac{1}{\beta_{жк}} [C_{МДЭА} K_{МДЭА} D_e]^{0,5} + \left[ \frac{C_n m_e (n_e Y_e)^{-1} D_c}{D_e} + 1 \right] \right\} \beta_{жк} m_e^{-1} \Delta V_e = V_0 Y_{e0} \left( 1 - \left( \frac{Y_{e1}}{Y_{e0}} \right) \left( \frac{1 - Y_{e0} - Y_{e0}}{1 - Y_{e1}} \right) \right), \quad (15)$$

где индекс  $n$  – пиперазин;  $C_n$  – концентрация пиперазина в растворе, кмоль/ $\text{м}^3$ .

Следует отметить, что в результате очень быстрой скорости зона реакции  $\text{CO}_2$  с пиперазином очень мала, а на выходе из аппарата  $C_n = 0$ . Тогда  $C_n$  может считаться исходной концентрацией пиперазина в растворе.

По приведенной методике была выполнена оценка количества добавок ДЭА и пиперазина к раствору МДЭА при замене раствора 35 % масс. ДЭА на активированный МДЭА на промышленном абсорбере.

Условия абсорбции:

- расход сырого газа – 200000 ст.  $\text{м}^3/\text{ч}$  (8320 кмоль/ $\text{ч}$ );
- начальные концентрации, % мольн.:  $\text{H}_2\text{S}$  – 25;  $\text{CO}_2$  – 13;
- давление – 6,4 МПа;
- средняя температура абсорбции –  $70^\circ\text{C}$ ;
- количество тарелок в нижней зоне – 20, в верхней – 10;
- расход 35 % масс. раствора ДЭА – 1400  $\text{м}^3/\text{ч}$ .

Результаты расчетов:

- потребная удельная поверхность массообмена для всех вариантов – 1,22  $\text{м}^2/\text{кмоль } \text{CO}_2/\text{ч}$ ;
- средняя движущая сила абсорбции – 0,02  $\text{м}^3/\text{м}^3$  (в рабочих условиях 0,0668 кмоль  $\text{CO}_2/\text{м}^3$ );
- коэффициент ускорения абсорбции  $\text{CO}_2$  в жидкой фазе для систем с добавкой ДЭА и пиперазина  $E \approx 12$ ;
- массовая концентрация активатора в исходном 40%-ном растворе МДЭА: ДЭА – 15 %, пиперазин – 5 %.

Скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  растворами МДЭА лимитируется скоростью физического растворения  $\text{CO}_2$ . Добавка к раствору небольших количеств пиперазина или ДЭА увеличивает скорость процесса более чем в 10 раз. Из-за низкой исходной концентрации и высокой упругости паров пиперазина возможны повышенные потери и снижение его концентрации в растворе. При этом будет резко ухудшаться эффективность очистки газа от  $\text{CO}_2$ .

Возможность использования пиперазина для газов, содержащих сероводород, следует дополнительно исследовать.

На существующей установке очистки газа от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  были проведены промышленные испытания процесса на растворе МДЭА + ДЭА в качестве активирующей добавки [9]. Получены результаты, близкие к расчету по предлагаемой методике.

## Список литературы

1. Афанасьев А.И. Применение МДЭА для очистки природного газа / А.И. Афанасьев, С.П. Малютин, В.М. Стрючков и др. // Газовая промышленность. – 1986. – № 4. – С. 20–21.
2. Elgue J. MDEA based solvents used at the Lacq processing plant / J. Elgue, F. Lallemand // Revue de l'Institut Francais du petrole. – 1996. – V. 51. – № 5. – P. 669–676.
3. Bishnoi S. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility / S. Bishnoi, G.T. Rochelle // Chemical engineering science. – 2000. – V. 55. – № 22. – P. 5531–5543.
4. Gomez C. Simulation of an industrial packed column for reactive absorption of CO<sub>2</sub> / C. Gomez, D.O. Dorio, N.S. Schib // Latin American applied research. – 2003. – V. 33. – P. 201–205.
5. Рамм В.М. Абсорбция газов / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 655 с.
6. Lin Ch-Yu. Kinetics study of carbon dioxide absorption into aqueous solutions containing N-metildiethanolamine + diethanolamine / Ch-Yu. Lin, A.N. Soriano, M.-H. Li // Journal of the Taiwan institute of chemical engineers. – 2009. – V. 40. – № 4. – P. 403–412.
7. Xu G.-W. Kinetics study on absorption of carbon dioxide into solutions of activated metyhyldiethanolamin / G.-W. Xu // Industrial and engineering chemistry research. – 1992. – V. 31. – № 3. – P. 921–927.
8. Bishnoi S. Thermodynamics of piperazine/methyldiethanolamine/water/carbon dioxide / S. Bishnoi, G.T. Rochelle // Industrial and engineering chemistry research. – 2002. – V. 41. – № 3. – P. 604–612.
9. Шкляр Р.Л. Энергосберегающая технология очистки природного газа от кислых примесей / Р.Л. Шкляр, А.В. Мамаев, С.А. Сиротин и др. // Газовая промышленность. – 2014. – № 4. – С. 95–98.

## References

1. Afanasyev A.I. N-Methyldiethanolamine application for natural gas purification / A.I. Afanasyev, S.P. Malyutin, V.M. Stryuchkov // Gazovaya Promyshlennost'. – 1986. – № 4. – P. 20–21.
2. Elgue J. MDEA based solvents used at the Lacq processing plant / J. Elgue, F. Lallemand // Revue de l'Institut Francais du petrole. – 1996. – V. 51, № 5. – P. 669–676.
3. Bishnoi S. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility / S. Bishnoi, G.T. Rochelle // Chemical engineering science. – 2000. – V. 55, № 22. – P. 5531–5543.
4. Gomez C. Simulation of an industrial packed column for reactive absorption of CO<sub>2</sub> / C. Gomez, D.O. Dorio, N.S. Schib // Latin American applied research. – 2003. – V. 33. – P. 201–205.
5. Ramm V.M. Absorption of gases / V.M. Ramm. – Moscow: Khimia, 1976. – 655 p.
6. Lin Ch-Yu. Kinetics study of carbon dioxide absorption into aqueous solutions containing N-metildiethanolamine + diethanolamine / Ch-Yu. Lin, A.N. Soriano, M.-H. Li // Journal of the Taiwan institute of chemical engineers. – 2009. – V. 40, № 4. – P. 403–412.
7. Xu G.-W. Kinetics study on absorption of carbon dioxide into solutions of activated metyhyldiethanolamin / G.-W. Xu // Industrial and engineering chemistry research. – 1992. – V. 31. – № 3. – P. 921–927.
8. Bishnoi S. Thermodynamics of piperazine/methyldiethanolamine/water/carbon dioxide / S. Bishnoi, G.T. Rochelle // Industrial and engineering chemistry research. – 2002. – V. 41, № 3. – P. 604–612.
9. Shklyar R.L. Energy-saving technology for natural gase purification from the acidic admixtures / R.L. Shklyar, A.V. Mamayev, S.A. Sirotnin et al. // Gazovaya Promyshlennost'. – 2014. – № 4. – P. 95–98.

УДК 665.632/665.633.8

С.В. Набоков, Р.Л. Шкляр, Н.П. Петкина

## Разработка технологии вакуумной перегонки растворов диэтаноламина

### Ключевые слова:

газоперерабатывающий завод, диэтаноламин, деструкция, продукты деградации, процесс, установка, вакуумная перегонка.

### Keywords:

gas processing plant, diethanolamine destruction, degradation products, process, plant, vacuum rectification.

При очистке газов с повышенным содержанием углекислоты и использовании водного раствора диэтаноламина (ДЭА) происходит его термохимическая деструкция, скорость которой зависит в основном от концентрации амина, парциального давления  $\text{CO}_2$  и температуры. На Астраханском газоперерабатывающем заводе (ГПЗ) в отличие от Оренбургского ГПЗ существенная термохимическая деструкция ДЭА обусловлена высоким парциальным давлением  $\text{CO}_2$  (около 1 МПа), аномально высоким насыщением амина кислыми газами (до 0,85 моль/моль) и повышенной температурой насыщенного абсорбента (до 100 °С).

Установлено, что в процессе эксплуатации большинства установок очистки газа основными продуктами деструкции диэтаноламина (ПДД) являются N-гидроксиэтилоксазолидон (ГЭОД), N,N,N'-трис(2-гидроксиэтил)этилендиамин (ТГЭЭД) и N,N'-бис(2-гидроксиэтил)пиперазин (БГЭП) [1–3].

В качестве продуктов более глубокого превращения ДЭА идентифицированы оксазолидон ТГЭЭД и тример ДЕА, что предполагает образование полимерных аминовых соединений при термохимической деструкции ДЭА в соответствии со схемой, отраженной на рис. 1 [4, 5].

При высокой температуре образующиеся олигомеры ДЭА, содержащие вторичные и третичные атомы азота, далее могут дегидратироваться с образованием производных пиперазина, являющихся третичными аминами.

По данным эксплуатации зарубежных промышленных установок очистки газа, в рабочих растворах аминов основным побочными продуктами являются ТГЭЭД и БГЭП. Так, на обследованных 98 промышленных установках парциальное давление  $\text{CO}_2$  составляло 0,4–0,7 МПа, а температура низа абсорбера не превышала 66 °С, при этом содержание ПДД составляло 2–5 % масс. [1].

Условия очистки газа на Астраханском ГПЗ значительно жестче, чем на большинстве известных зарубежных установок. По данным исследований ООО «Газпром ВНИИГАЗ», в абсорбентах Астраханского ГПЗ существенно возрастает скорость образования ПДД с увеличением их массовой доли в абсорбенте на 5–7 %/год, причем основным продуктом деструкции отработанных растворов (содержащих 25–27 % ПДД) являются высокомолекулярные гидроксильированные этилендиамины, характеризующиеся высокой вязкостью и температурой кипения, превышающей 300 °С, а не БГЭП.

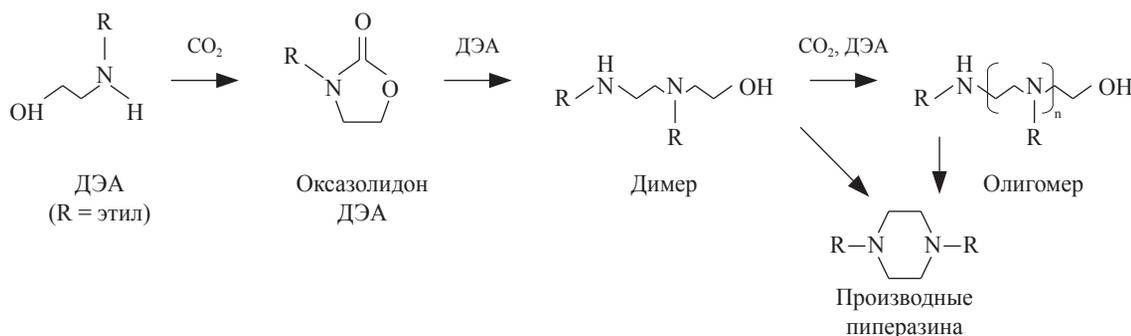


Рис. 1. Образование полимерных аминовых соединений при термохимической деструкции ДЭА

Продукты деструкции диэтанолamina, накапливающиеся в рабочих растворах амина, представляют собой соединения, содержащие третичный атом азота, поэтому они способны взаимодействовать с  $\text{CO}_2$  не напрямую, как с сероводородом, а только через предварительную медленную стадию образования и диссоциации угольной кислоты, что замедляет скорость очистки газа от  $\text{CO}_2$ . Для поддержания активности абсорбента необходимо добавлять свежий амин. Это приводит к увеличению общей концентрации абсорбента, а следовательно, к вязкости и плотности раствора, обуславливающему снижение эффективности тепло- и массопередачи в абсорбере, регенераторе и теплообменной аппаратуре, а также повышение вспениваемости абсорбента и его коррозионной активности. Увеличение вспениваемости абсорбента вызывает необходимость снижения производительности установок и рост расхода антивспенивателя.

Замена амина, загрязненного примесями ПДД и термостабильных солей (ТСС), на свежий абсорбент сопровождается большими потерями ДЭА и в связи с этим является весьма неэкономичным способом решения существующей проблемы. Кроме того, при этом возникают трудности экологического характера, связанные с утилизацией больших количеств отработанного раствора. Рассчитанные по экспериментальным данным удельные термохимические потери ДЭА составляют, г/1000 м<sup>3</sup> сырого газа: при 90 °С – 141,7; при 100 °С – 165,3. Полные потери с учетом других статей расхода – 183,7 и 207,3 г/1000 м<sup>3</sup> соответственно.

Эффективным способом очистки раствора амина от примесей является перегонка, так как при этом одновременно удаляются как ПДД, так и большая часть ТСС. Из известных способов перегонки загрязненных растворов амина можно выделить два основных:

- перегонку однократным испарением с водяным паром при атмосферном давлении и температуре куба до 200–220 °С [6];
- перегонку однократным испарением при пониженном давлении до 50 кПа и температуре ниже начала разложения амина [7].

Основными недостатками известных технологий являются низкая степень очистки раствора от примесей (особенно от имеющих близкую к ДЭА летучесть, например БГЭП, и выводимых вместе с рекуперированным амином) и повышенные потери ДЭА при выводе

кубового остатка перегонки амина и термическом разложении.

В настоящее время организован процесс очистки отработанных растворов ДЭА Астраханского ГПЗ на предприятии ООО «Синтез ОКА» (г. Дзержинск, Нижегородская обл.). Технология основана на методе двухстадийной дистилляции раствора при пониженном давлении и вакууме. Недостатком процесса является низкая степень рекуперации ДЭА из отработанных растворов, которая не превышает 75–80 %.

Вместе с тем актуальной остается задача непрерывной очистки рабочих растворов абсорбентов на площадке Астраханского ГПЗ с использованием новой установки вакуумной перегонки.

Технология вакуумной перегонки ДЭА, разработанная ООО «Газпром ВНИИГАЗ», направлена на повышение степени извлечения ДЭА из загрязненного водного раствора и уменьшение его потерь с кубовым остатком перегонки. Процесс очистки загрязненного раствора ДЭА основан на двухстадийной перегонке: концентрировании абсорбента путем отгонки воды при 100–110 кПа и 175–180 °С с дальнейшей вакуумной перегонкой остатка.

На основании проведенных лабораторных исследований можно заключить, что оптимальные результаты вакуумной стадии перегонки ДЭА достигаются при температуре 180–185 °С и остаточном давлении 1,0–3 кПа. При более высоких температурах увеличивается скорость термического разложения амина и степень его извлечения снижается. При более низких температурах увеличиваются потери ДЭА с кубовым остатком [5]. ТСС, содержащиеся в загрязненном амине, являются летучими компонентами, в условиях перегонки не отделяются полностью и распределяются между дистиллятом и кубовым остатком.

Компонентный состав фракций, полученных при перегонке загрязненного амина, определен методом газовой хроматографии, приведен в табл. 1. По результатам опытной разгонки выход дистиллята ДЭА составлял до 80 % от загрузки отработанным амином, массовая доля амина в перегнанной фракции достигала 97 %, массовое содержание ДЭА в кубовом остатке в зависимости от давления перегонки – 12–20 %.

В связи с низким паровым потоком в кубе вакуумной колонны для повышения выхода

дистиллята ДЭА и уменьшения его потерь с кубовым остатком целесообразно проведение процесса с вводом испаряющего агента, в качестве которого можно использовать перегретый водяной пар или углеводороды  $C_9-C_{13}$ .

Недостатком использования водяного пара является необходимость охлаждения парогазовой смеси после конденсации амина перед входом в вакуумный насос до температуры 10–12 °С, что требует применения искусственного холода. При использовании в качестве испаряющего агента углеводородов возможность конденсации их паров в рабочих условиях достигается при температуре 50–57 °С в обычном водяном или воздушном холодильнике. При этом дополнительные энергозатраты на нагрев и испарение углеводородов относительно общих затрат на перегонку невелики и составляют не более 2 %.

Технологическая схема процесса очистки раствора ДЭА от примесей методом двухкратного испарения с применением водяного пара среднего давления в качестве испаряющего агента показана на рис. 2 [8].

Загрязненный раствор ДЭА подогревают паром среднего давления в теплообменнике 13 и подают в колонну 1, выполняющую функцию аппарата однократного испарения воды с целью концентрирования абсорбента. При контакте паровой и жидкой фаз на контактных элементах колонны происходит разделение воды и остатка, содержащего ДЭА, ПДД и ТСС. Пары воды конденсируют в аппарате воздушного охлаждения 3 и отделяют в сепараторе 4. Несконденсировавшиеся пары углеводородов, ПДД, кислых газов ( $H_2S$  и  $CO_2$ ) из сепаратора направляют на утилизацию. Если сконденсированная вода используется для приготовления абсорбента путем смешения с перегнанным ДЭА, полученным на второй стадии, то рефлексное орошение колонны не применяют (водяной конденсат может содержать до 15 % амина). Для ограничения содержания воды в остатке колонны 1 в кубовую часть подают предварительно подогретый в паровом подогревателе инертный газ (азот).

Жидкий остаток колонны 1 направляют на вакуумную стадию испарения в ректифика-

Таблица 1

**Результаты вакуумной лабораторной перегонки рабочего раствора ДЭА Астраханского ГПЗ**  
(давление – 0,8 кПа с подачей азота, температура куба – 182 °С, температура верха – 146 °С)

Компонент	Исходный амин	Фракция $H_2O$	Кубовый остаток 1	Фракция амина	Кубовый остаток 2
	массовая доля, %				
ДЭА	24,258		38,552	89,975	11,225
МДЭА	1,520		2,409	6,951	–
Амин, всего	25,778		40,961	96,926	11,225
ПДД, всего, в том числе:	26,502		52,219	3,074	88,775
• БГЭП	2,894		5,012	2,021	7,729
• ГЕОД	1,306		2,077	0,002	3,575
• ГЭИ	0		0,733	0,014	0,214
• МТГЭЭД	0,460		0,255	0,016	1,126
• ТГЭЭД	0,096		0	0,013	0,188
• БГЭИ	0,517		0,329	0	0,051
• ТСС	1,564		3,922	0,582	1,976
• прочие	19,665		43,813	0,990	75,943
Вода	47,720	100,000	6,820	–	–
Выход продуктов перегонки	100,000	41,371	58,629	21,499	33,120
Извлечение ДЭА			80,83		
Извлечение ПДД			97,5		
Разложение ДЭА			13,8		

Примечание:

ДЭП – бисгидпоксизтил-пиперазин (диэтанолпиперазин);

БГЭИ – бисгидроксиэтил-имидазолидон;

МТГЭЭД – метилтрис-гидроксиэтил-этилендиамин;

ГЭИ – гидроксиэтилимидазолидон;

прочие – неидентифицированные полимерные продукты.

ционную колонну 2, в которой осуществляют разделение ДЭА от ПДД и частично от ТСС. С верхней части колонны 2 производят отбор паров ДЭА с их последующей конденсацией в водяном холодильнике 5. Сконденсированный в вакуумном сепараторе 6 ДЭА поступает через гидрозатвор в барометрический сборник 10. Часть ДЭА из барометрического сборника направляют в качестве рефлюксного орошения, подаваемого на верх колонны 2. Кубовый остаток (ПДД и ТСС) выводят под контролем уровня из кубовой части колонны 2 и направляют на утилизацию. Паровой поток из сепаратора 6 дополнительно охлаждают в холодильнике 8 водой температурой 5–10 °С, циркулирующей через холодильную машину 9. Сконденсированную из охлажденного потока воду периодически удаляют из вакуумного сепаратора 8. Процесс вакуумной перегонки позволяет выделять из загрязненного раствора ДЭА до 30 % термостабильных солей.

Был предложен вариант установки вакуумной перегонки без использования холодильной машины. В этом случае в качестве испаряющего агента на второй стадии перегонки используют керосиновую фракцию (углеводороды  $C_9-C_{11}$ ) (рис. 3). Данная схема позволяет

поддерживать более высокую температуру конденсации ДЭА в верхней части колонны – до 50–55 °С [9].

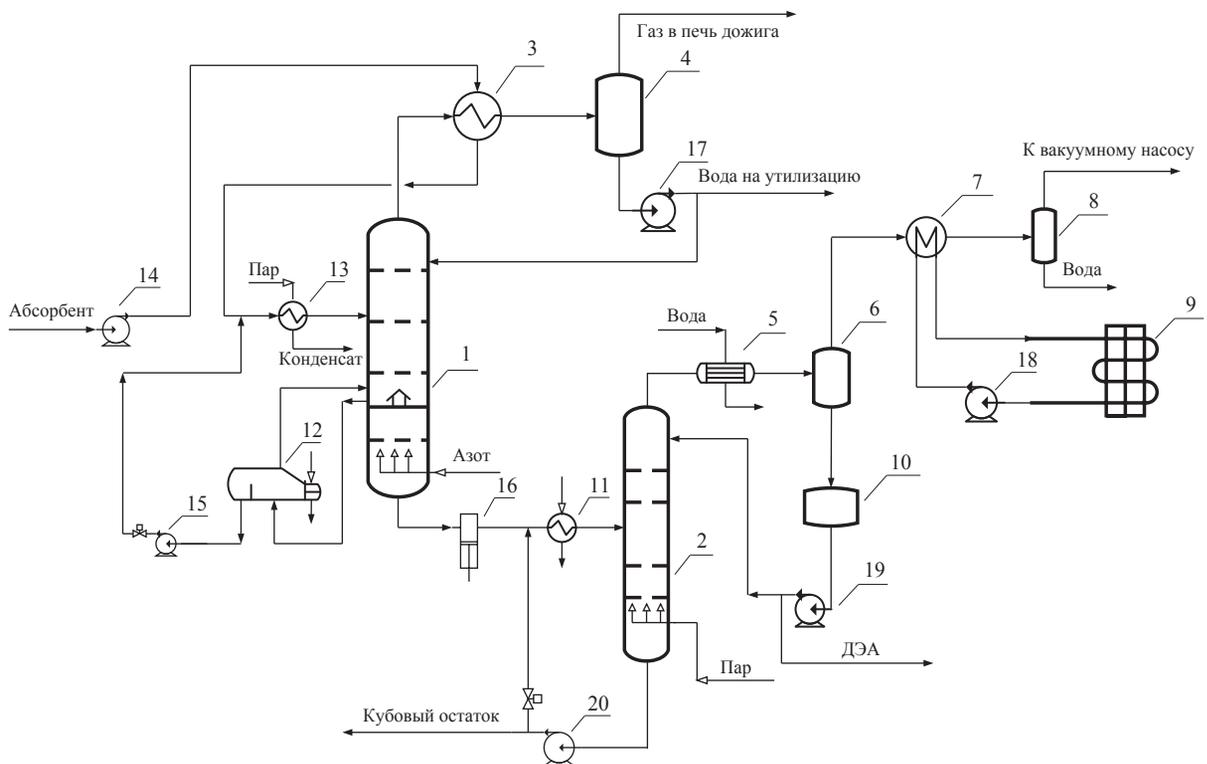
При практической реализации процесса очистки в качестве источника вакуума целесообразно использовать систему, включающую водокольцевой насос (форвакуумная ступень) совместно с двухроторным насосом типа «Рут», в качестве высоковакуумной ступени разряжения. Такая система обеспечивает заданные условия вакуумной перегонки с остаточным давлением на входе в насос не более 1 кПа.

Возможно также применение пластинчатороторных вакуумных насосов, создающих требуемый вакуум в одну ступень.

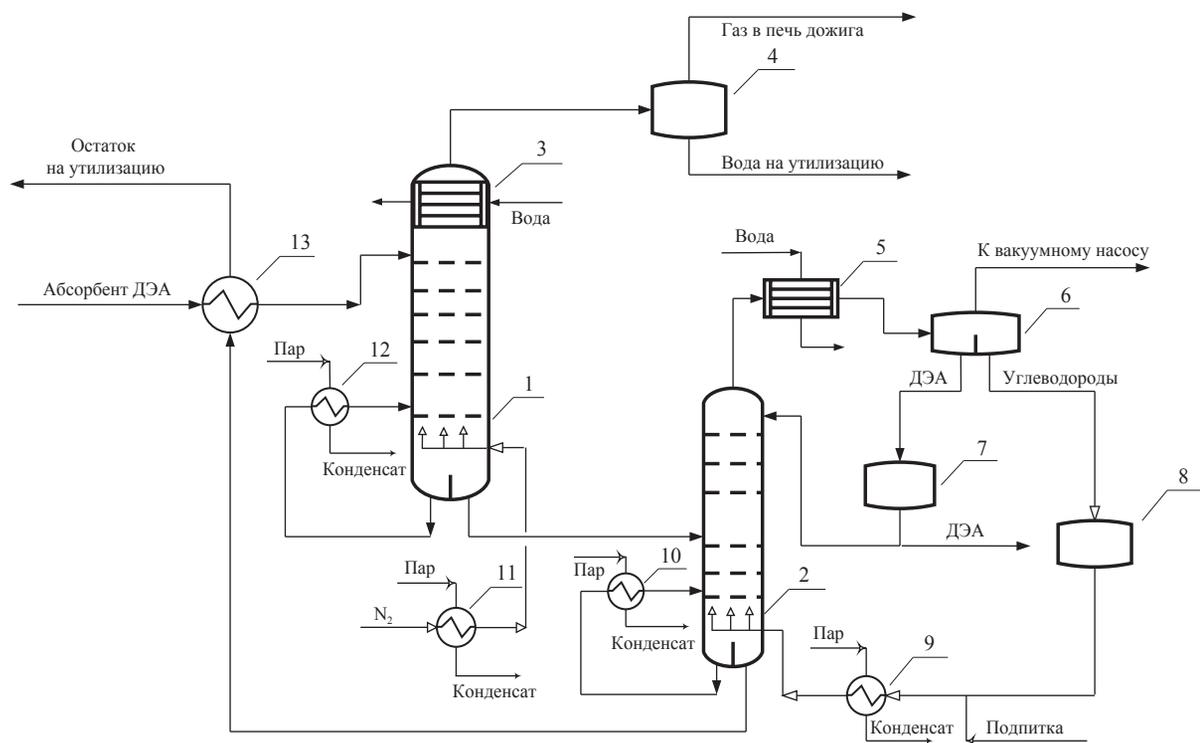
Необходимая скорость подачи амина на блок вакуумной разгонки с выводом из него примесей и возвратом в систему дистиллята ДЭА может быть определена по формуле [10]:

$$W = \frac{Q}{\alpha C_t},$$

где  $Q$  – общее количество загрязнений, поступающих в раствор, кг/ч;  $\alpha$  – степень извлечения примесей на блоке вакуумной перегонки;  $C_t$  – концентрация примесей в растворе в момент времени  $t$ , кг/м<sup>3</sup>.



**Рис. 2. Схема установки вакуумной перегонки загрязненных растворов ДЭА:**  
 1, 2 – колонны; 3, 5, 7 – холодильники; 4, 6, 8 – сепараторы; 9 – холодильная машина;  
 10 – сборник ДЭА; 11, 12 – подогреватели; 14–20 – насосы



**Рис. 3. Схема установки вакуумной перегонки загрязненных растворов ДЭА с использованием керосиновой фракции:**

**1, 2 – колонны; 3, 5 – холодильники; 4, 7, 8 – сборники; 6 – двухфазный разделитель; 9–12 – подогреватели; 10 – сборник ДЭА; 13 – теплообменник**

С учетом средней фактической скорости накопления примесей на Астраханском ГПЗ из расчета 5–7 %/год (масс. доли ДЭА), или 82,24 кг/ч по всем установкам,  $\alpha = 0,95$  и  $C_i = 45 \text{ кг/м}^3$  получим, что  $W = 1,92 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Если принять продолжительность работы установки за 6 месяцев в году, необходимая мощность блока вакуумной перегонки должна составлять не менее  $4 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Для изучения влияния технологических параметров на процесс перегонки проводили расчетное моделирование процесса с использованием программы Hysis. Состав загрязненного водного раствора ДЭА моделировали добавками ТГЭЭД и БГЭП.

Результаты расчетов показывают, что в процессе вакуумной перегонки с использованием инертного газа в качестве испарительного агента, подаваемого в первую колонну, можно уменьшить содержание воды и в результате значительно сократить энергозатраты на вакуумирование системы.

При подаче в кубовую часть вакуумной колонны испарительного агента массовую долю ДЭА в кубовом остатке можно существенно сократить с 20–25 до 3–5 %. Расчетные зависимости содержания ДЭА в кубовом остатке от давления и подачи испарительного агента в кубовую часть вакуумной колонны приведены на рис. 4.

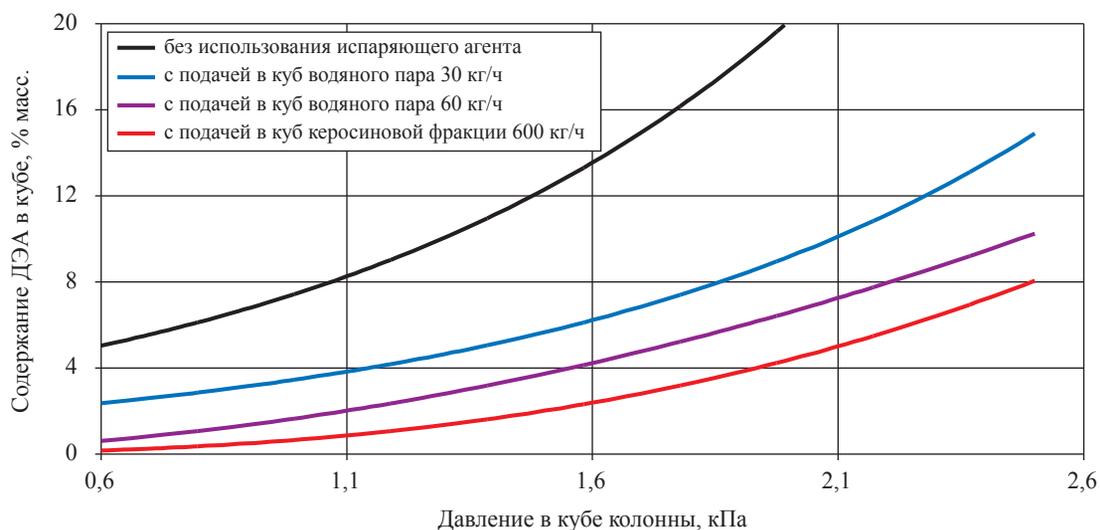
Основные расчетные технологические показатели установки вакуумной перегонки ДЭА на производительность 4 т/ч по загрязненному амину приведены в табл. 2.

Применение новой технологии вакуумной перегонки ДЭА на Астраханском ГПЗ позволит предотвратить экономические потери при очистке газа, обусловленные чрезмерным накоплением ПДД в рабочих растворах (вспенивание, уменьшение производительности), сократить потери ДЭА с кубовым остатком за счет повышения его извлечения (на 460 т/год), а также уменьшить затраты на перекачку, хранение и перевозку отработанных растворов амина.

Таблица 2

**Основные технологические показатели установки вакуумной перегонки ДЭА  
с использованием водяного пара в качестве испарительного агента**

Показатель	Значение
Расход греющего пара, т/ч	4,5
Вода оборотная, т/ч	25
Электроэнергия, кВт	170
Дистиллят ДЭА, т/год	4240
ПДД (в том числе 4,6 % ДЭА), т/год	2440
Извлечение ДЭА, %	96,8



**Рис. 4. Расчетное содержание ДЭА в кубовом остатке в зависимости от давления и подачи испаряющего агента**

### Список литературы

- Du Part M.S. Comparing laboratory and plant data for MDEA/DEA blends / M.S. Du Part, P.C. Rooney, T.R. Bacon // *Hydrocarbon processing*. – 1999. – P. 81–86.
- Dawodu O.F. Degradation of alkanolamine blends by CO<sub>2</sub> / O.F. Dawodu, A. Meisen // *Canadian journal of chemical engineering*. – 1996. – V. 74. – P. 960–966.
- Kennard M.L. Control DEA degradation / M.L. Kennard, A. Meisen // *Hydrocarbon processing*. – 1980. – № 4. – P. 103–106.
- Hsu C.S. Diethanolamine degradation under gas treating conditions / C.S. Hsu, C.J. Kim // *Industrial and engineering chemistry product research and development*. – 1985. – № 24. – Iss. 630-5.
- Lepaumier H.D. New amines for CO<sub>2</sub> capture. I. Mechanisms of amine degradation in the presence of CO<sub>2</sub> / H.D. Lepaumier, D. Picq, P.L. Carrette // *Industrial and engineering chemistry research*. – 2009. – Res. 48. – P. 9061–9067.
- Пат. 2892775 США, МКИ В 01 Д 3/14. Improvements in or relating to reclaiming absorption solutions / Dailey L.W., Wendt C.J. – Заявл. 25.06.70; опубл. 14.02.73.
- Пат. 1306951 США, МКИ В 01 Д 3/10. Process for recovering processing liquids / Abry R.G., Beasley T.S., Carlson S.W., Kresoyak S.G. – Заявл. 25.04.97; опубл. 30.11.99.
- Пат. 2491981 Российская Федерация, В 01 D 53/14. Способ очистки раствора диэтанолamina от примесей / Набоков С.В., Шкляр Р.Л., Петкина Н.П.; ООО «Газпром ВНИИГАЗ». – Заявл. 26.01.12; опубл. 10.09.13, Бюл. № 25.
- Пат. 2487113 Российская Федерация. Способ очистки раствора диэтанолamina от примесей / Набоков С.В., Шкляр Р.Л., Петкина Н.П.; ООО «Газпром ВНИИГАЗ». – Заявл. 16.04.12; опубл. 10.07.13.
- Шкляр Р.Л. Создание установки вакуумной перегонки растворов ДЭА на АППЗ / Р.Л. Шкляр, С.В. Набоков, Н.П. Петкина // *Газовая промышленность*. – 2012. – № 5.

## References

1. Du Part M.S. Comparing laboratory and plant data for MDEA/DEA blends / M.S. Du Part, P.C. Rooney, T.R. Bacon // *Hydrocarbon processing*. – 1999. – P. 81–86.
2. Dawodu O.F. Degradation of alkanolamine blends by CO<sub>2</sub> / O.F. Dawodu, A. Meisen // *Canadian journal of chemical engineering*. – 1996. – V. 74. – P. 960–966.
3. Kennard M.L. Control DEA degradation / M.L. Kennard, A. Meisen // *Hydrocarbon processing*. – 1980. – № 4. – P. 103–106.
4. Hsu C.S. Diethanolamine degradation under gas treating conditions / C.S. Hsu, C.J. Kim // *Industrial and engineering chemistry product research and development*. – 1985. – № 24. – P. 630–5.
5. Lepaumier H.D. New amines for CO<sub>2</sub> capture. I. Mechanisms of amine degradation in the presence of CO<sub>2</sub> / H.D. Lepaumier, D. Picq, P.L. Carrette // *Industrial and engineering chemistry research*. – 2009. – Res. 48. – P. 9061–9067.
6. Pat 2892775 US, B 01 D 3/14. Improvements in or relating to reclaiming absorption solutions / Dailey L.W., Wendt C.J. – App. 25.06.70; pub.14.02.73.
7. Pat. 1306951 US, B 01 D 3/10. Process for recovering processing liquids / R.G. Abry, T.S. Beasley, S.W. Carlson, S.G. Kresoyak. – App. 25.04.97; pub. 30.11.99.
8. Pat. 2491981 RF, B 01 D 53/14. Method of diethanol amine solution purification from admixtures / S.V. Nabokov, R.L. Shklyar, N.P. Petkina; Gazprom VNIIGAZ LLC. – App. 26.01.12; pub. 10.09.13, Bull. № 25.
9. Pat. 2487113 RF, C 07 C 213/14, B 01 D 3/14. Method of diethanol amine solution purification from admixtures / S.V. Nabokov, R.L. Shklyar, N.P. Petkina; Gazprom VNIIGAZ LLC. – App. 16.04.12; pub. 10.07.13.
10. Shklyar R.L. Creation of a system for vacuum rectification of dehydroisoandrosterone solutions at the Astrakhan Gas-Processing Plant / R.L. Shklyar, S.V. Nabokov, N.P. Petkina // *Gazovaya Promyshlennost'*. – 2012. – № 5.

УДК 665.62

**В.А. Логинов, И.Е. Кузнецов, Д.А. Кузнецов**

## Особенности применения рециркуляции газа в синтезе Фишера–Тропша

В настоящее время чрезвычайную актуальность приобретает задача разработки и внедрения современных технологий конверсии углеводородных газов в жидкие продукты топливного и нефтехимического назначения. Углеводородные газы различной природы (природный, попутный, угольный и др.) являются перспективным источником сырья для получения моторных топлив. Переработка природных газов в синтетические жидкие топлива (СЖТ) осуществляется с помощью синтеза Фишера–Тропша. Несмотря на то что себестоимость производства СЖТ выше себестоимости традиционного производства топлив из нефтяного сырья, в будущем ситуация может измениться: определенный сегмент мирового рынка займут новый синтетический продукт и новые игроки – разработчики и лицензиары технологий СЖТ [1].

Складывающаяся ситуация, а также значительное ужесточение экологических требований к моторным топливам побуждают мировые нефтегазовые компании к разработке технологий, способных, с одной стороны, удовлетворить потребности мировой экономики в энергоресурсах, а с другой – производить топлива, отвечающие мировым стандартам качества.

Наиболее распространенным способом получения жидких топлив из метанового газа, реализованным в промышленности, является технология, включающая три стадии:

- производство синтез-газа (смесь CO и H<sub>2</sub> в определенном соотношении);
- получение смеси углеводородов из синтез-газа (синтез Фишера–Тропша);
- переработку синтетических углеводородов в товарные продукты.

Для России, обладающей самыми крупными запасами природного газа в мире, разработка способов его превращения в компоненты моторных топлив и полупродуктов для основного органического синтеза является крайне перспективным направлением [2]. Кроме того, разработка современной отечественной технологии получения СЖТ и создание промышленных производств на ее основе потенциально могут открыть новые возможности в области утилизации попутного нефтяного газа, освоения низконапорных и труднодоступных месторождений газа, а также будут способствовать выходу РФ на новые международные товарные рынки с высококачественной продукцией [3].

Большое количество российских научно-исследовательских и проектных организаций, а также машиностроительных компаний изучают проблему получения СЖТ и имеют существенные наработки в этой области. Тем не менее, ни одна из разрабатываемых технологий до настоящего времени в промышленном масштабе не реализована.

ООО «Газпром ВНИИГАЗ» разрабатывает технологию производства СЖТ, основанную на применении отечественных технологий, катализаторов и технологических решений по всем стадиям процесса. Процесс создания технологии включает комплекс научных исследований – испытания катализаторов на опытной и стендовой установках, получение необходимых экспериментальных зависимостей и моделирование технологических процессов.

Для лабораторных испытаний катализаторов синтеза Фишера–Тропша и исследований закономерностей процесса используется усовершенствованная опытная установка ВТРС-900/РС (рис. 1).

**Ключевые слова:** синтез Фишера–Тропша, синтетические углеводороды, рециркуляция газа.

**Keywords:** Fisher–Tropsh synthesis, synthetic hydrocarbons, gas recirculation.

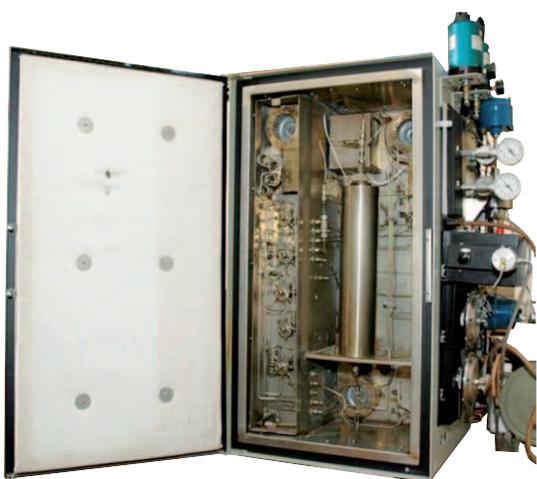


Рис. 1. Опытная установка BTRS-900/PC

Регулирование параметров процесса, таких как давление синтеза и объемная скорость подачи сырья, производится с помощью автоматической системы управления технологическими процессами (АСУТП), разработанной специально для данной установки.

Блок-схема проведения предварительных каталитических экспериментов показана на рис. 2.

Синтез-газ, поступающий в реактор Фишера–Тропша, предварительно анализируется на поточном хроматографе Varian CP-4900. После прохождения реактора синтеза полученная газовая смесь направляется в блок сепарации с пониженной температурой. Затем газ сепарации анализируется хроматографом Varian CP-4900 и сбрасывается в атмосферу. Смесь жидких углеводородов и воды по мере ее накопления в сепараторе сливается

в пробоотборник. После отстаивания жидкие углеводороды отделяются от воды в делительной воронке и анализируются хроматографом Varian CP-3800 по методу ASTM D 2887.

Хроматограф Varian CP-4900 определяет объемные доли водорода, моно- и диоксида углерода, аргона, азота и углеводородов  $C_1$ – $C_5$  в газе. При этом вплоть до бутанов определяются возможные предельные и непредельные углеводороды. По результатам хроматографического анализа газа рассчитываются степень превращения CO, селективность образования углеводородов  $C_{5+}$ , метана и углекислого газа, а также производительность катализатора по углеводородам  $C_{5+}$ .

В реактор загружали кобальтовый катализатор синтеза Фишера–Тропша и проводили его активацию в токе водорода при температуре 420–450 °С. После активации катализатор охлаждали до комнатной температуры в токе азотно-водородной смеси и оставляли под ее избыточным давлением до проведения каталитических экспериментов.

В ходе проведения экспериментов отмечено, что каталитические свойства использованного кобальтового катализатора (степень конверсии CO, селективность) в начальный период работы изменяются. В этой связи для получения достоверных результатов катализатор подвергали стадии «разработки», которая заключалась в проведении синтеза Фишера–Тропша при постоянных термобарических условиях до выхода степени конверсии CO и селективности катализатора на стационарные значения. На рис. 3 показаны зависимости конверсии CO, селективности

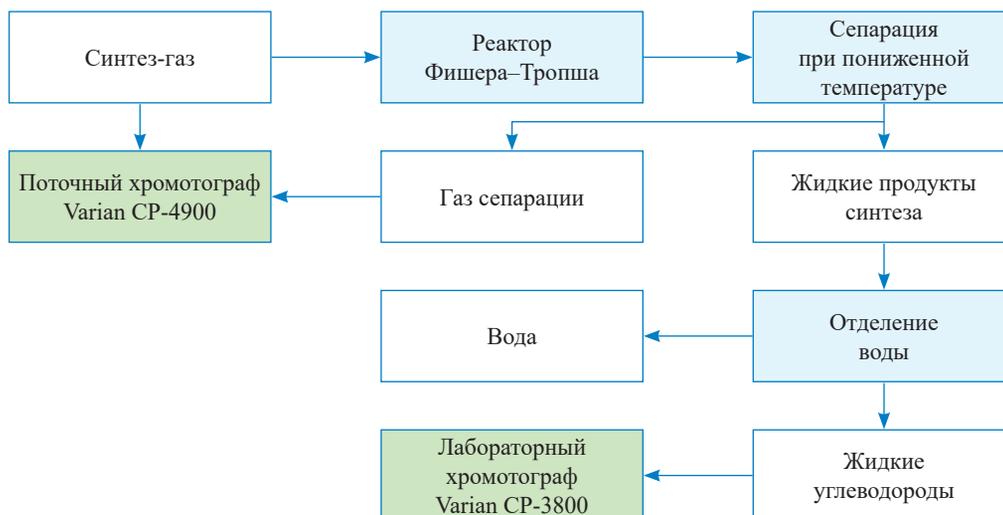


Рис. 2. Блок-схема проведения экспериментов

образования продуктов  $C_{5+}$  и метана от времени «разработки» катализатора. По данным из литературных источников известно, что в процессе «разработки» кобальтовых катализаторов происходит изменение состояния кобальта: под воздействием реакционной среды часть  $Co^0$  переходит в  $Co^{\delta+}$ . Это приводит к изменению характера адсорбции CO: первоначально образуемые мультиплетные формы заменяются на единичную линейную форму адсорбированного монооксида углерода [4].

На рис. 3 наглядно показано, что в самом начале работы катализатор обладает повышенной активностью и высокой селективностью к образованию углеводородов  $C_{5+}$ . Однако с течением времени его активность заметно снижается, а выход метана и других легких углеводородов увеличивается. Постоянные показатели работы использованного кобальтового катализатора достигаются приблизительно через 25–30 ч его эксплуатации.

На рис. 4 отражен характер зависимости конверсии CO от объемной скорости подачи

синтез-газа, полученной опытным путем при постоянных давлении и температуре. Показано, что максимальная степень конверсии CO, составившая около 45 %, достигалась при минимальной объемной скорости 500  $ч^{-1}$ . Последующее повышение объемной скорости до 1000  $ч^{-1}$  приводило к снижению степени преобразования CO более чем в 2 раза. В то же время, учитывая достаточно высокую себестоимость добычи и подготовки природного газа в российских условиях, необходимо создание промышленных технологических схем производства СЖТ с максимальной степенью преобразования исходного сырья в целевую продукцию.

Одним из известных способов увеличения степени конверсии сырья, успешно применяемых в химической промышленности, является рециркуляция отходящего газа, т.е. компримирование и подача непрореагировавших компонентов сырья в поток свежего сырьевого газа. Несмотря на известные факты использования рециркуляции в синтезе Фишера–Тропша на современных производствах СЖТ за рубежом,

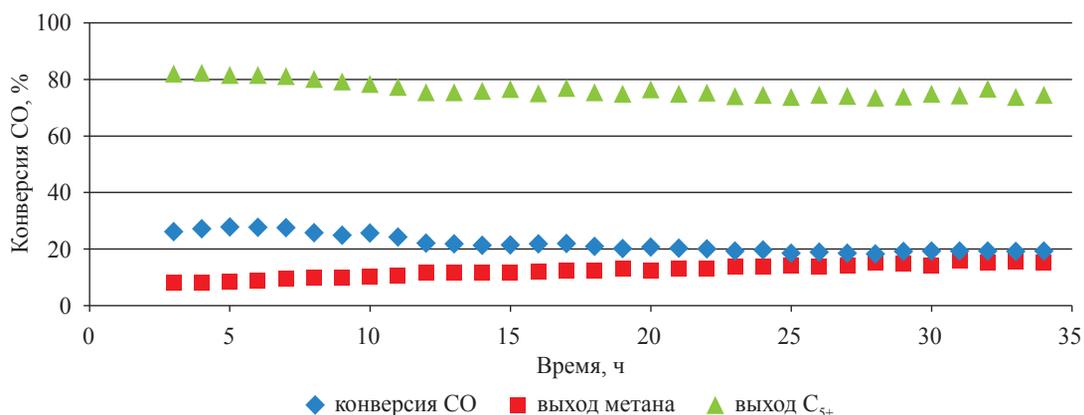


Рис. 3. Зависимости конверсии CO, выхода продуктов  $C_{5+}$  и метана на стадии «разработки» катализатора

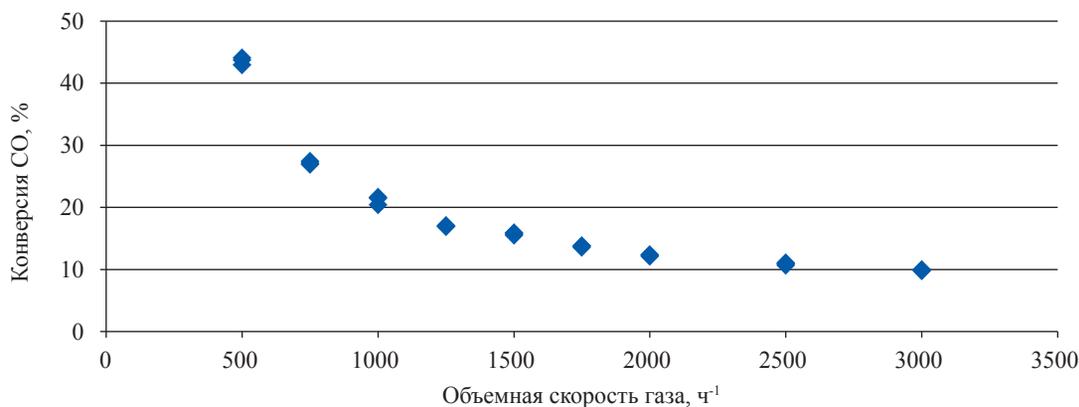


Рис. 4. Зависимость конверсии CO от объемной скорости синтез-газа

публикации российских и зарубежных исследователей не содержат конкретных данных и результатов экспериментов, позволяющих оценить характер и степень влияния рециркуляции на показатели процесса [5, 6].

Для проведения испытаний с рециркуляцией газа специалистами ООО «Газпром ВНИИГАЗ» была разработана и реализована на установке ВТРС-900/РС система, позволяющая осуществлять компримирование и подачу на вход реактора сбросного газа в смеси со свежим синтез-газом в необходимой пропорции.

Первый этап экспериментов проводился при подаче свежего синтез-газа с объемной скоростью  $500 \text{ ч}^{-1}$  без циркуляции. По результатам хроматографического анализа отходящего газа рассчитывали конверсию СО, выход продуктов  $C_{5+}$ , метана и углекислого газа.

На втором этапе экспериментов при том же расходе свежего синтез-газа к нему добавляли сбросной газ в соотношении 1:1. Полученная смесь компримировалась и направлялась на вход реактора. При достижении равновесного состава циркуляционного газа осуществлялась выдержка системы в достигнутых условиях в течение нескольких часов, после чего проводился хроматографический анализ газа, направляющегося на сброс. По результатам хроматографического анализа рассчитывали общую конверсию СО, выход продуктов  $C_{5+}$ ,

метана и углекислого газа относительно свежего синтез-газа.

Третий этап экспериментов с циркуляцией повторяли в тех же условиях при соотношении свежего и сбросного газа 1:2.

В результате проведенных экспериментов установлено, что при равных температуре и давлении в реакторе, а также постоянной скорости подачи свежего синтез-газа применение рециркуляции сбросного газа с кратностью 1 и 2 позволяет увеличить конверсию СО соответственно на 9 и 11 % (в сравнении с опытом без циркуляции). При этом доля углеводородов  $C_{5+}$  увеличивается на 11–13 %, а выход побочных метана и  $CO_2$  снижается на 15–20 и 33–40 % соответственно.

Благодаря использованию системы рециркуляции отходящих газов производительность кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша по углеводородам  $C_{5+}$  в условиях эксперимента увеличилась более чем на 25 %.

В заключение можно сделать вывод, что основными преимуществами организации рециркуляции газа в синтезе Фишера–Тропша являются заметное повышение производительности катализатора по жидким углеводородам за счет снижения выхода побочных продуктов и увеличение объемных скоростей газа в системе, которое благоприятно сказывается на возможности отвода тепла из зоны протекания экзотермической реакции Фишера–Тропша.

## Список литературы

1. Lecker D. Diesel production from Fischer–Tropsch – the past, the presence and new concepts / D. Lecker // *Energy fuels*. – 2009. – V. 23. – P. 2342–2358.
2. Елисеев О.Л. Технологии «газ в жидкость» / О.Л. Елисеев // *Российский химический журнал*. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 53–62.
3. Каган Д.Н. Разработка малостадийной технологии производства СЖТ на установках низкого давления / Д.Н. Каган, Э.Э. Шпильрайн, А.Л. Липидус // *Газохимия*. – 2008. – Июнь–июль. – С. 50–55.
4. Zaitsev A.V. IR spectral study of the effect of the reaction medium on the state of cobalt in a 10 %  $Co/Al_2O_3$  catalyst for aliphatic hydrocarbons from CO and  $H_2$  / A.V. Zaitsev, G.V. Kozlova, V.Yu. Borovkov et al. // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1990. – V. 39. – № 11. – P. 2394–2396.
5. Новиков А.А. Циркуляционные технологические схемы химической переработки попутного нефтяного газа / А.А. Новиков, И.М. Федяева, Л.Т. Мариамидзе // *Вестник Югорского государственного университета*. – 2012. – № 3 (26). – С. 45–49.
6. Савостьянов А.П. Обоснование использования циркуляционных схем в синтезе углеводородов из СО и  $H_2$  / А.П. Савостьянов, Г.Б. Нарочный, Н.Д. Земляков и др. // *Известия Самарского научного центра РАН*. – 2010. – Т. 12. – № 4 (3). – С. 686–690.

## References

1. Lecker D. Diesel production from Fischer–Tropsch – the past, the presence and new concepts / D. Lecker // *Energy Fuels*. – 2009. – V. 23. – P. 2342–2358.
2. Eliseev O.L. The «gas into liquid» technologies / O.L. Eliseev // *Russian chemical magazine*. – 2008. – V. 52. – № 6. – P. 53–62.
3. Kagan D.N. Development of a few-stage technology for synthetic liquid fuel production at the low-pressure plants / D.N. Kagan, E.E. Shpil'rayn, A.L. Lapidus // *Gazokhimia*. – 2008. – June–July. – P. 50–55.
4. Zaitsev A.V. IR spectral study of the effect of the reaction medium on the state of cobalt in a 10 % Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aliphatic hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub> / A.V. Zaitsev, G.V. Kozlova, V.Yu. Borovkov et al. // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1990. – V. 39. – № 11. – P. 2394–2396.
5. Novikov A.A. Circulation technological schemes of the Pintsch gas processing / A.A. Novikov, I.M. Fedyaeva, L.T. Mariamidze // *Bulletin of Yugorsk State University*. – 2012. – № 3 (26). – P. 45–49.
6. Savostyanov A.P. Grounds for using the circulation schemes in synthesis of hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub> / A.P. Savostyanov, G.B. Narochny, N.D. Zemlyakov et al. // *Proceedings of the RAS Samara Scientific Center*. – 2010. – V. 12. – № 4 (3). – P. 686–690.

УДК 665.62

Л.В. Моргун, С.А. Сиротин, С.В. Семёнова

## Оценка температурного режима работы кожухотрубчатого реактора синтеза Фишера–Тропша

### Ключевые слова:

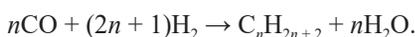
синтез Фишера–Тропша, реактор, катализатор, теплоотдача.

### Keywords:

Fisher–Tropsh synthesis, reactor, catalyst, heat transfer.

Образование углеводородов из CO и H<sub>2</sub> является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений. Процесс осуществляется при нормальном и повышенном давлениях в присутствии катализаторов на основе переходных металлов VIII группы (в основном Fe, Co, Ru). Выход продуктов синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> определяется составом катализатора.

Наиболее перспективными катализаторами синтеза Фишера–Тропша считаются кобальтовые системы [1], которые при давлении до 30 атм и температуре 180–230 °C позволяют селективно получать линейные алканы:



Основные побочные реакции превращения CO описываются следующими уравнениями:

- реакция водяного сдвига:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ;
- реакция метанирования:  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- реакция Будуара:  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ .

Тепловой эффект этих реакций составляет 165 кДж/моль прореагировавшего CO. Столь значительный тепловой эффект реакций синтеза Фишера–Тропша, а также очень узкий температурный диапазон работы кобальтовых катализаторов накладывают определенные ограничения на выбор конструкции реактора синтеза. Прежде всего конструкция реактора должна обеспечивать эффективный отвод тепла и температурный режим, близкий к изотермическому. Нарушение температурного режима этого процесса может привести к быстрому развитию реакции метанирования, перегреву и спеканию катализатора.

Расчет параметров температурного режима проводится для проверки работоспособности реактора, т.е. для решения вопроса о том, обеспечат ли принятая конструкция аппарата и система теплоотвода протекание каталитического процесса в оптимальном температурном диапазоне при заданной производительности и максимальной активности катализатора в начале его пробега.

Коэффициент теплоотдачи от слоя катализатора к стенке трубки ( $\alpha_\lambda$ , Вт/(м<sup>2</sup>·К)) является функцией радиального коэффициента теплопроводности в зернистом слое и внутреннего диаметра трубки ( $D_{mp}$ , м) и рассчитывается по формуле

$$\alpha_\lambda = \frac{8\lambda_3}{D_{mp}}, \quad (1)$$

где  $\lambda_3$  – коэффициент теплопроводности зернистого слоя, Вт/(м·К).

Коэффициент теплопроводности зернистого слоя определяется по эмпирическому уравнению [2]

$$\lambda_3 = \lambda_2(10,5 + 0,076 \text{Re}_g \text{Pr}) + \lambda_{луч}, \quad (2)$$

где  $\lambda_2$  – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К);  $\text{Re}_g$  – эквивалентный критерий Рейнольдса;  $\text{Pr}$  – критерий Прандтля;  $\lambda_{луч}$  – коэффициент теплопроводности между гранулами катализатора при лучеиспускании, Вт/(м·К).

Лучеиспускание при температурах менее 300 °С не играет значительной роли, поэтому величиной  $\lambda_{луч}$  для практических расчетов можно пренебречь.

Эквивалентный критерий Рейнольдса для слоя катализатора рассчитывается по формуле

$$Re_3 = \frac{4G}{a\mu} = \frac{4u\rho}{a\mu}, \quad (3)$$

где  $G$  – массовая скорость газа, подаваемого в реактор, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $\mu$  – динамическая вязкость газа, Па·с;  $u$  – линейная скорость газа при нормальных условиях, м/с;  $\rho$  – плотность газа при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>;  $a$  – поверхность единицы объема катализатора, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, рассчитываемая для сферических гранул по формуле

$$a = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_{кат}}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon$  – порозность слоя катализатора;  $d_{кат}$  – диаметр гранул катализатора, м.

Критерий Прандтля рассчитывают по формуле

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda_2}, \quad (5)$$

где  $C_p$  – теплоемкость газа, Дж/(кг·К).

Возле стенок трубки интенсивность движения газа уменьшается и создается дополнительное граничное сопротивление теплоотдаче от слоя катализатора, которое необходимо учитывать.

Коэффициент теплоотдачи в пристенной области ( $\alpha_{cm}$ , Вт/(м<sup>2</sup>·К)) определяется по уравнению

$$\alpha_{cm} = \frac{Nu_{3,cm} \lambda_2}{d_3}, \quad (6)$$

где  $Nu_{3,cm}$  – эквивалентный критерий Нуссельта для пристенной теплоотдачи;  $d_3$  – эквивалент-

ный диаметр порового канала, м, рассчитываемый для сферических гранул по формуле

$$d_3 = \frac{2\epsilon d_{кат}}{3(1-\epsilon)}. \quad (7)$$

В работе [2] предложена следующая эмпирическая зависимость для определения  $Nu_{3,cm}$ :

$$Nu_{3,cm} = 3,33 + 0,09 Re_3^{0,8} Pr^{\frac{1}{3}}. \quad (8)$$

Общий коэффициент теплоотдачи от слоя катализатора к стенке трубки ( $\alpha_0$ , Вт/(м<sup>2</sup>·К)) определяется из уравнения

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{cm} \alpha_\lambda}{\alpha_\lambda + \alpha_{cm}} = \frac{8\lambda_3 \alpha_{cm}}{8\lambda_3 + D_{mp} \alpha_{cm}}. \quad (9)$$

Для оценки влияния линейной скорости газа на величину коэффициента теплоотдачи проведены расчеты в интервале скоростей 0,025–10 м/с при нормальных условиях (таблица).

Исходные данные для расчета:

- давление – 2 МПа;
- температура – 210 °С;
- состав синтез-газа – 33 % об. СО, 67 % об. Н<sub>2</sub>;
- коэффициент теплопроводности газа при рабочих условиях – 0,1584 Вт/(м·К);
- теплоемкость газа при рабочих условиях – 2958 Дж/(кг·К);
- динамическая вязкость газа при рабочих условиях – 1,519·10<sup>-5</sup> Па·с;
- плотность газа при нормальных условиях – 0,48425 кг/м<sup>3</sup>;
- диаметр гранул катализатора – 2,5 мм;
- порозность слоя катализатора – 0,43.

Для поддержания в реакторе синтеза Фишера–Тропша некоторого заданного градиента температур по сечению слоя катализатора  $\Delta T$  (разности между средней температурой

### Оценка влияния линейной скорости газа на величину коэффициента теплоотдачи

Линейная скорость газа при нормальных условиях, м/с	Re <sub>3</sub>	Расчетное значение коэффициента теплоотдачи от слоя катализатора, Вт/(м <sup>2</sup> ·К), для труб диаметром, мм			
		20	30	40	50
0,025	2,33	263,4	220,0	188,9	165,5
0,050	4,66	267,8	223,3	191,5	167,6
0,100	9,32	275,6	229,1	196,0	171,2
0,250	23,30	295,3	243,7	207,4	180,6
0,500	46,61	309,8	254,5	216,0	187,6
1,000	93,21	323,3	264,6	224,0	194,1
2,500	233,04	353,2	287,1	241,8	208,9
5,000	466,07	496,7	396,6	330,0	282,6
10,000	932,15	682,8	541,0	447,9	382,2

по сечению слоя и температурой пограничного слоя теплообменной стенки) должен соблюдаться баланс между тепловыделением и отводом тепла, т.е. выполняться условие

$$\alpha_0 \Delta T L \pi D_{mp} = \frac{\pi D_{mp}^2}{4} \frac{P}{3600} L q, \quad (10)$$

где  $L$  – длина трубки, м;  $q$  – количество тепла, выделяемого при конверсии 1 м<sup>3</sup> СО, Дж/м<sup>3</sup> СО ( $q \approx 7360$  кДж/м<sup>3</sup> СО);  $P$  – производительность катализатора (объем превращенного СО в единицу времени на единицу объема катализатора), м<sup>3</sup> СО/(м<sup>3</sup><sub>кат</sub> · ч).

После подстановки в данное уравнение выражения (9) для  $\alpha_0$  и проведения несложных преобразований получена следующая зависимость, определяющая температурный режим работы реактора Фишера–Тропша:

$$\Delta T = \frac{511,111 P D_{mp}}{\alpha_{cm}} + \frac{63,889 P D_{mp}^2}{\lambda_s}. \quad (11)$$

Как видно, градиент температур по слою катализатора является функцией, зависящей от производительности катализатора, диаметра трубки и линейной скорости газа. Так как  $\lambda_s = f(u)$  и  $\alpha_{cm} = f(u^{0,8})$ , то зависимость  $\Delta T$  от линейной скорости близка к  $\Delta T = f(1/u)$ , т.е. чем выше линейная скорость газа при определенной активности катализатора, тем меньше перепад температур в его слое.

Из уравнения (11) следует, что при увеличении производительности катализатора, например за счет повышения температуры синтеза, для поддержания некоторого заданного значения неизотермичности слоя катализатора  $\Delta T$  необходимо повышать линейную скорость газового потока. Повышение производительности катализатора при постоянной линейной скорости потока ведет к соответствующему росту  $\Delta T$ . При достижении некоторого максимально допустимого значения перепада температур по слою происходит неконтролируемый разогрев катализатора, приводящий к его дезактивации.

Величина максимально допустимого градиента температур соответствует «довзрывному разогреву» слоя катализатора [3] и может быть оценена по формуле

$$\Delta T_{\max} \approx \frac{RT^2}{E}, \quad (12)$$

где  $E$  – энергия активации, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $T$  – средняя температура по сечению слоя, К.

По литературным данным [4], энергия активации реакции Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах составляет от 84 до 105 кДж/моль. Соответственно, при температурах синтеза 190–210 °С «довзрывной разогрев» для кобальтового катализатора равен 17–23 °С.

Процесс теплообмена в зернистом слое очень сложен и зависит от целого ряда факторов, которые не всегда могут быть учтены при обработке экспериментальных данных. В связи с этим погрешность расчета теплообмена в зернистом слое по эмпирическим зависимостям может составлять до ±30 %. Необходимо учитывать также и возможность локальных перегревов в слое катализатора, связанных с неоднородностью структуры слоя. Исходя из этого при проектировании реакторов Фишера–Тропша следует стремиться, чтобы радиальный перепад температур по слою катализатора был минимальным и не превышал 5 °С.

На рис. 1 представлены результаты расчета максимально допустимой производительности катализатора в зависимости от линейной скорости газа для трубок различного диаметра при  $\Delta T = 5$  °С.

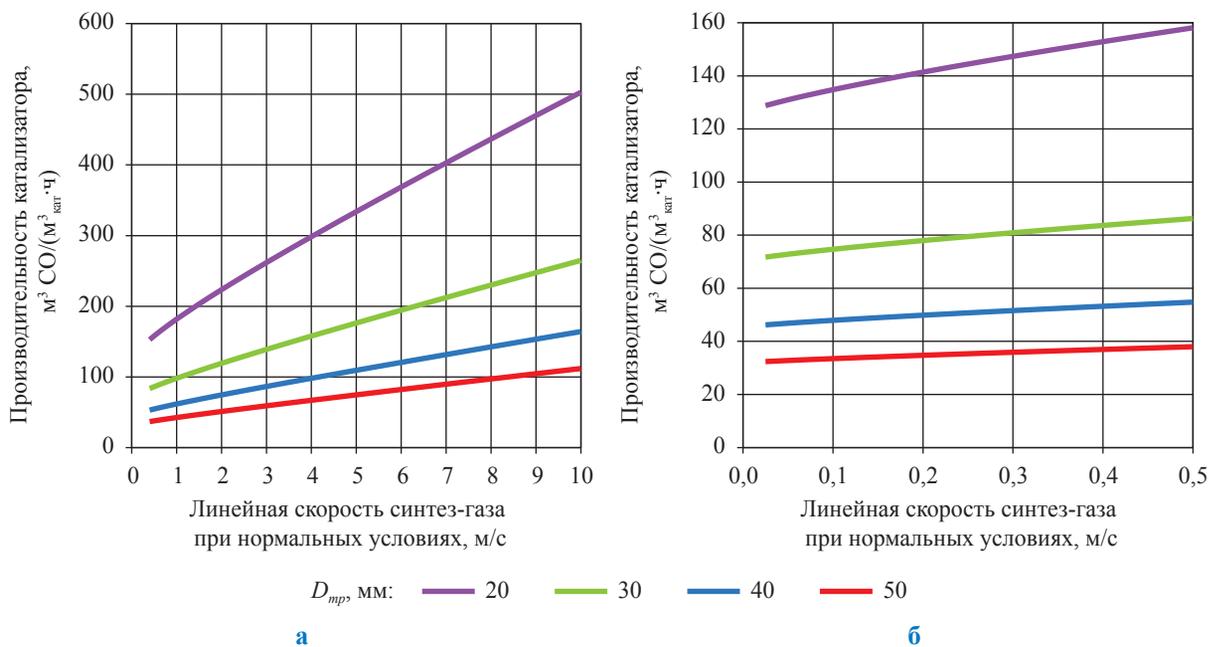
При низких линейных скоростях газа, характерных для лабораторных реакторов синтеза Фишера–Тропша, требуемый температурный режим обеспечивается в трубках диаметром 20 мм при производительности катализатора не более 130–160 м<sup>3</sup> СО/(м<sup>3</sup><sub>кат</sub> · с). Двукратное увеличение диаметра трубки ограничивает возможную производительность применяемого катализатора до 50 м<sup>3</sup> СО/(м<sup>3</sup><sub>кат</sub> · с).

С повышением линейной скорости газа увеличивается и допустимая производительность катализатора. Однако даже при скорости потока 10 м/с при нормальных условиях использование высокопроизводительных катализаторов возможно только в реакторах с очень маленьким диаметром трубок.

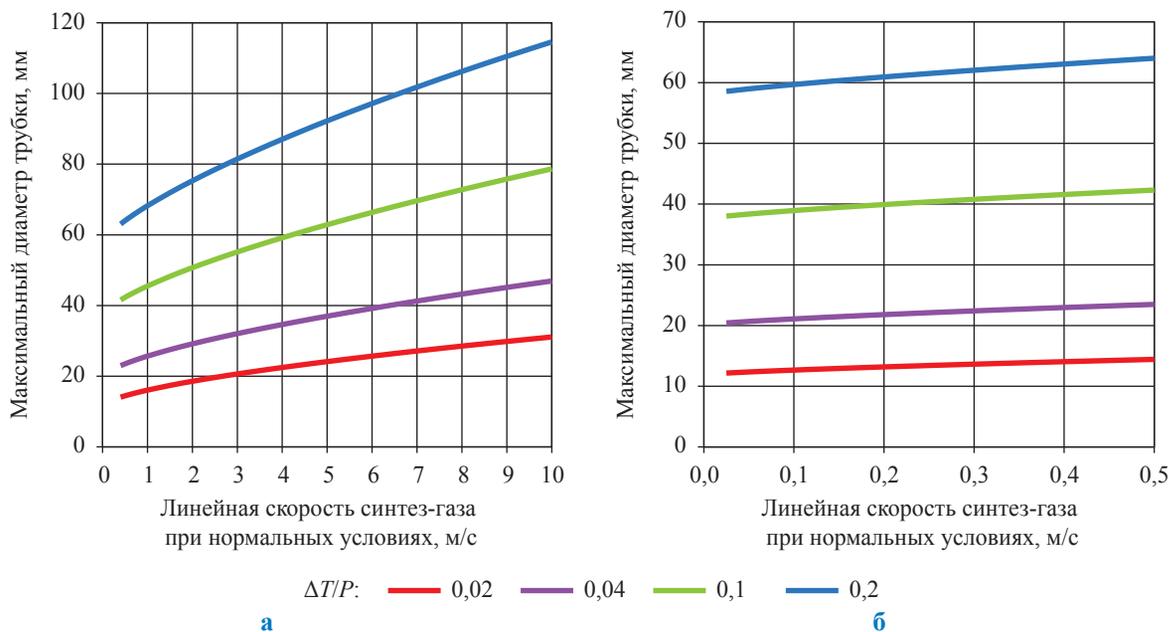
Максимально допустимый диаметр трубок реактора Фишера–Тропша может быть определен путем решения уравнения (11) относительно  $D_{mp}$ :

$$D_{mp} = 4 \left( \sqrt{\frac{\lambda_s^2}{\alpha_{cm}^2} + \frac{0,978 \cdot 10^{-3} \lambda_s \Delta T}{P}} - \frac{\lambda_s}{\alpha_{cm}} \right). \quad (13)$$

На рис. 2 представлены результаты расчета величины допустимого диаметра трубок по формуле (13).



**Рис. 1. Зависимость максимальной производительности катализатора от линейной скорости газа при  $\Delta T = 5^\circ\text{C}$  для различных диаметров трубки (рис. 1б является увеличенным фрагментом рис. 1а)**

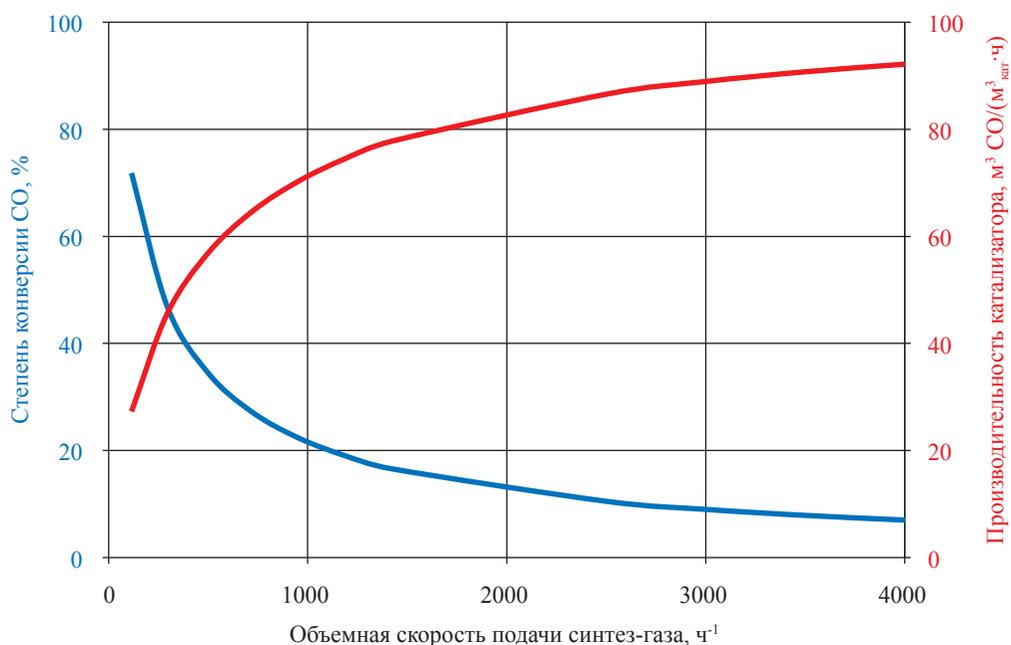


**Рис. 2. Зависимость максимального диаметра трубки от линейной скорости газа (рис. 2б является увеличенным фрагментом рис. 2а)**

На рис. 3 показан характер полученных опытным путем зависимостей конверсии СО и производительности кобальтового катализатора от объемной скорости подачи синтез-газа при постоянных давлении и температуре.

Представленные данные показывают, что производительность катализатора с ростом объ-

емной скорости увеличивается и только при достаточно больших значениях объемной скорости достигает своего максимума. В связи с этим максимальный разогрев реакционной смеси наблюдается в лобовом слое катализатора, и очень важно правильно оценить температурный режим работы именно для этого участка реактора.



**Рис. 3. Зависимости конверсии СО и производительности катализатора от объемной скорости подачи синтез-газа**

Таким образом, при оценке работоспособности реактора синтеза Фишера–Тропша производительность катализатора следует принимать по экспериментальным данным, полученным при конверсии СО не более 10 %.

Предлагаемая методика расчета позволяет оценить максимально допустимый диаметр трубок реактора Фишера–Тропша в зависимости от активности используемого катализатора и линейной скорости газового потока.

### Список литературы

1. Лapidus А.Л. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах / А.Л. Лapidus, А.Ю. Крылова // Российский химический журнал. – 2000. – № 1. – С. 43–56.
2. Аэров М.Э. Аппараты со стационарным зернистым слоем: гидравлические и тепловые основы работы / М.Э. Аэров и др. – Л.: Химия, 1979. – 176 с.
3. Панченков Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1961. – 552 с.
4. Сторч Г. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода: пер. с англ. / Г. Сторч, Н. Голамбик, Р. Андерсон. – М.: Иностранная литература, 1954. – 516 с.

### References

1. Lapidus A.L. On the mechanism of liquid hydrocarbons formation on cobaltic catalyzers / A.L. Lapidus, A.Yu. Krylova // Russian chemical magazine. – 2000. – № 1. – P. 43–56.
2. Aerov M.E. Devices with stationary granular layer: hydraulic and thermal basics / M.E. Aerov et al. – Leningrad: Khimia, 1979. – 176 p.
3. Panchenkov G.M. Chemical kinetics and catalysis / G.M. Panchenkov, V.P. Lebedev. – Moscow: Moscow University Publishers, 1961. – 552 p.
4. Storch G. Synthesis of hydrocarbons from carbonic oxide and hydrogen: transl. from Eng. / G. Storch, N. Golambik, R. Anderson. – Moscow: Foreign literature, 1954. – 516 p.

УДК 665.632/661.939.1

**Д.П. Копша, И.В. Гоголева, В.Д. Изюмченко**

## Возможные пути оптимизации процесса тонкой очистки гелиевого концентрата

Большинство компаний, владеющих лицензиями на добычу углеводородов в регионах Восточной Сибири и Дальнего Востока РФ, столкнулись с проблемой выделения и хранения гелия, так как крупные газоконденсатные месторождения данного региона содержат гелий в промышленных объемах (от 0,28 до 0,6 %). В процессе подготовки к масштабному освоению этих месторождений необходимо разработать эффективные технологии и технические решения по извлечению гелия из природного газа и его сохранению, направленные на снижение капитало- и энергоемкости процесса.

Выделенный в процессе низкотемпературного фракционирования гелиевый концентрат содержит следующие примеси: азот (5–15 % об.), водород, аргон, неон, диоксид углерода. Содержание водорода может меняться от десятых долей процента до нескольких процентов.

Очистку гелия от водорода традиционно проводят окислением водорода с помощью активной окиси меди (79 % окиси меди, 1 % окиси железа и 20 % каолина). Процесс является периодическим. Установка (блок) включает рекуперативные теплообменники, обеспечивающие подогрев газа перед реакторами и охлаждение после них, подогреватели для нагрева газа до температуры начала реакции (400–450 °С) и реакторы с активной окисью меди. Реакция окисления идет с выделением тепла. Продуктами окисления являются вода и диоксид углерода (в случае присутствия в газе углеводородов). Регенерация осуществляется окислением восстановленной контактной массы путем подачи в реактор азота с 2–3 % об. кислорода примерно при той же температуре, что и восстановление. Достоинством этого метода является то, что степень очистки не зависит от колебаний концентрации водорода в сырье, недостатками – периодичность процесса, низкая механическая прочность катализатора, что обуславливает его частую замену.

Наибольшее применение получил метод окисления водорода на палладиевом или платиновом катализаторе [1]. Этот способ обеспечивает высокую степень очистки гелия, непрерывность процесса, высокую скорость реакции, требует стехиометрического соотношения между водородом и подаваемым в поток газа кислородом. Продуктом окисления является водяной пар. Часто вместо кислорода в поток газа подается воздух, его количество регулируется автоматически. После очистки от водорода гелий охлаждают, сепарируют от воды и затем осушают адсорбцией на цеолитах.

Окончательную очистку гелия от примесей проводят адсорбцией на активированном угле. На отечественных заводах адсорбционную очистку гелия проводят при высоких давлениях (6–18 МПа). При этом предварительно производят конденсацию из него азота при температуре 73–80 К. Так, на Оренбургском гелиевом заводе после осушки газа при давлении 1,5 МПа гелий сжимается до 17,5 МПа, проходит вторичную осушку и подается в низкотемпературный блок. Затем он охлаждается в рекуперативных теплообменниках и двух конденсаторах, в первом из которых – жидким азотом, кипящим под небольшим избыточным давлением (температура кипения – 80 К), во втором – азотом, кипящим под вакуумом (температура кипения – 70 К). При этом азот конденсируется и затем отделяется от газа. Остаточное содержание азота в гелии составляет около 1 %. Окончательная очистка гелия от азота и других примесей производится в адсорберах, заполненных активированным углем марки СКТ-6. Охлаждение адсорберов осуществляется жидким азотом, кипящим при температуре 80 К. Регенерация угля производится горячим потоком гелиевого концентрата.

**Ключевые слова:**  
гелиеносный газ,  
концентрированный  
гелий,  
очистка,  
примеси,  
технологическая  
схема.

**Keywords:**  
helium-rich gas,  
concentrated helium,  
purification,  
impurities,  
technological  
scheme.

При этом в рубашку адсорберов подается горячий азот (предварительно сливается жидкий азот). Гелий после адсорберов подогревается в рекуперативных теплообменниках и поступает в цех наполнения баллонов. Если товарной продукцией является жидкий гелий, то очистка гелия производится без повышения давления. При этом значительно повышается нагрузка на адсорберы, так как в газе, поступающем в адсорберы, содержание азота может составлять 2,5–3,5 % об.

В настоящее время за рубежом (главным образом в США) в нефтяной и газовой промышленности достаточно широко используются мембранные процессы [2]. Принципом работы мембранных газоразделительных систем является разница в скорости проникновения компонентов газа через мембраны, а движущей силой процесса разделения газа служит разница парциальных давлений на различных сторонах мембраны. Газовая смесь под давлением подается в мембранный модуль, где разделяется на два потока – проникший (пермеат) и не проникший (ретентат) через мембрану. Целевым может являться любой из этих потоков или оба одновременно [3].

Мембранный процесс газоразделения, используемый при переработке природных газов, отличается рядом особенностей, определяющих специальные условия его применения [4]:

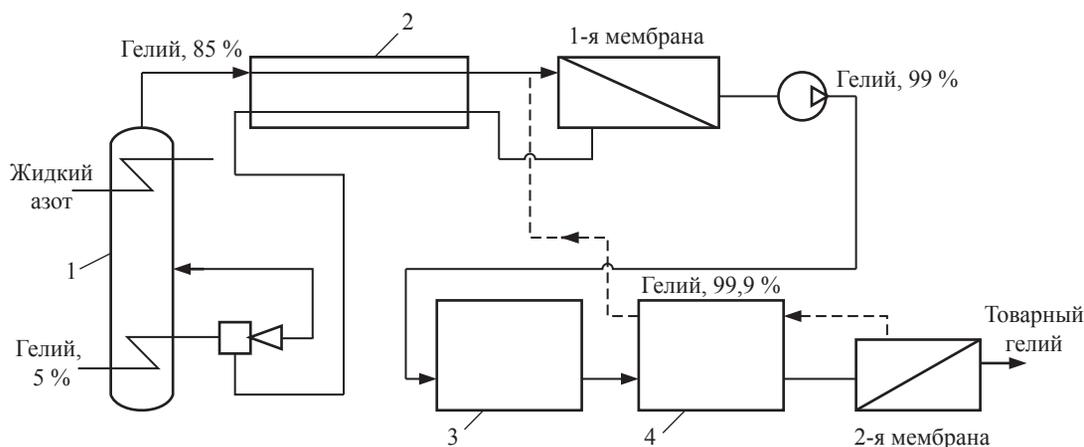
- один из продуктов разделения имеет пониженное давление;
- организация многостадийного (противопоточного) процесса связана со значительными затратами энергии на компрессию потоков низконапорного газа;

- ограниченная пропускная способность мембранных аппаратов при больших расходах требует секционирования установки, что снижает ее надежность и приводит к использованию специальных систем контроля;

- наличие в природных газах примесей, ухудшающих работу мембран (ингибиторов коррозии и гидратообразования, влаги, тяжелых углеводородов), вызывает необходимость дополнительной очистки газа перед подачей на мембраны и использования мембранных материалов повышенной химической стойкости.

Мембранный процесс имеет, как правило, большую селективность, чем однократное равновесное испарение, не требует охлаждения до низких температур и циркуляции абсорбентов, что снижает до минимума эксплуатационные затраты. Мембранные процессы могут быть эффективно внедрены на стадии конечного концентрирования гелия и подготовки его к сжижению. Это становится особенно актуальным благодаря разработке новых мембранных материалов, селективных также в отношении неона. Принципиальная технологическая схема тонкой очистки гелия при использовании мембранного процесса представлена на рис. 1 [5].

Отличительной особенностью данной схемы является одновременная очистка гелия от неона без использования азотного охлаждения. Для этих целей служит 2-я мембрана. Степень очистки, достигаемая в одноступенчатом мембранном процессе, такая же, как при двухступенчатой адсорбции при давлении 17,5 МПа и температуре 77 К [6]. Обратный поток (апермеат) через 2-ю мембрану служит для регенерации адсорбента в установке PSA-очистки.



**Рис. 1. Принципиальная технологическая схема тонкой очистки гелия с использованием мембранного процесса: 1 – противопоточный конденсатор; 2 – теплообменник; 3 – аппарат очистки от водорода; 4 – аппарат PSA-очистки от азота**

При использовании описанного процесса экономия эксплуатационных затрат составляет до 30 % благодаря более оптимальной схеме конденсации и существенному снижению тепловой нагрузки на азотный холодильный цикл.

Для целей очистки и осушки газов достаточно широко применяются адсорбционные процессы, в которых регенерация адсорбента осуществляется без подвода тепла – только за счет снижения давления. Этот принцип регенерации положен в основу короткоцикловых безнагревных адсорбционных установок. Процессы короткоциклового адсорбции (КЦА) в настоящее время широко распространены и непрерывно развиваются, что в значительной степени обусловлено эффективным решением проблемы регенерации адсорбента [7]. Адсорбционная стадия цикла обычно протекает быстро и с высокой степенью эффективности. Стадия регенерации в адсорбционных процессах с нагревной регенерацией адсорбента является наиболее сложной и энергоемкой, определяющей адсорбционную способность, расход и срок службы адсорбента, а в конечном счете – основные капитальные и эксплуатационные затраты на разделение газовых смесей.

Впервые процесс КЦА был предложен Чарльзом Скарстромом (США) [8]. Основные условия осуществления процесса – короткое время цикла и регенерация сорбента за счет снижения общего давления.

Короткое время цикла позволяет сохранить теплоту, выделяющуюся при адсорбции, и проводить регенерацию в нагретом за счет теплоты адсорбции слое, что повышает ее эффективность. Регенерация адсорбента осуществляется либо снижением парциального давления лучше сорбируемого компонента смеси во время продувки слоя продуктовым компонентом, либо за счет использования вакуума.

Процесс короткоциклового адсорбции широко используется за рубежом для выделения водорода и метана из газовых смесей. Применим и для очистки гелия от примесей [9].

Преимущества КЦА заключаются в том, что все примеси удаляются в одну стадию, установки полностью автоматические и обеспечивают высокую степень очистки независимо от концентрации примесей. Кроме того, поскольку установки почти не требуют энергетических затрат, их рентабельность определяется стоимостью оборудования и сырья.

Схема КЦА является наиболее экономичной в виду того, что затраты на нее примерно на 25 % ниже по сравнению со стоимостью реализации других технологий очистки из-за небольшой потребности установки в жидком азоте. Применение наиболее эффективных схем КЦА позволяет улучшить технологические показатели процесса.

Основное влияние на эффективность КЦА оказывает способ регенерации адсорбента:

- сбросом давления;
- сбросом давления и промывкой адсорбента чистым продуктом;
- сбросом давления и вакуумированием адсорбента.

Кроме того, существуют два варианта нагнетания давления в отгенерированном адсорбере:

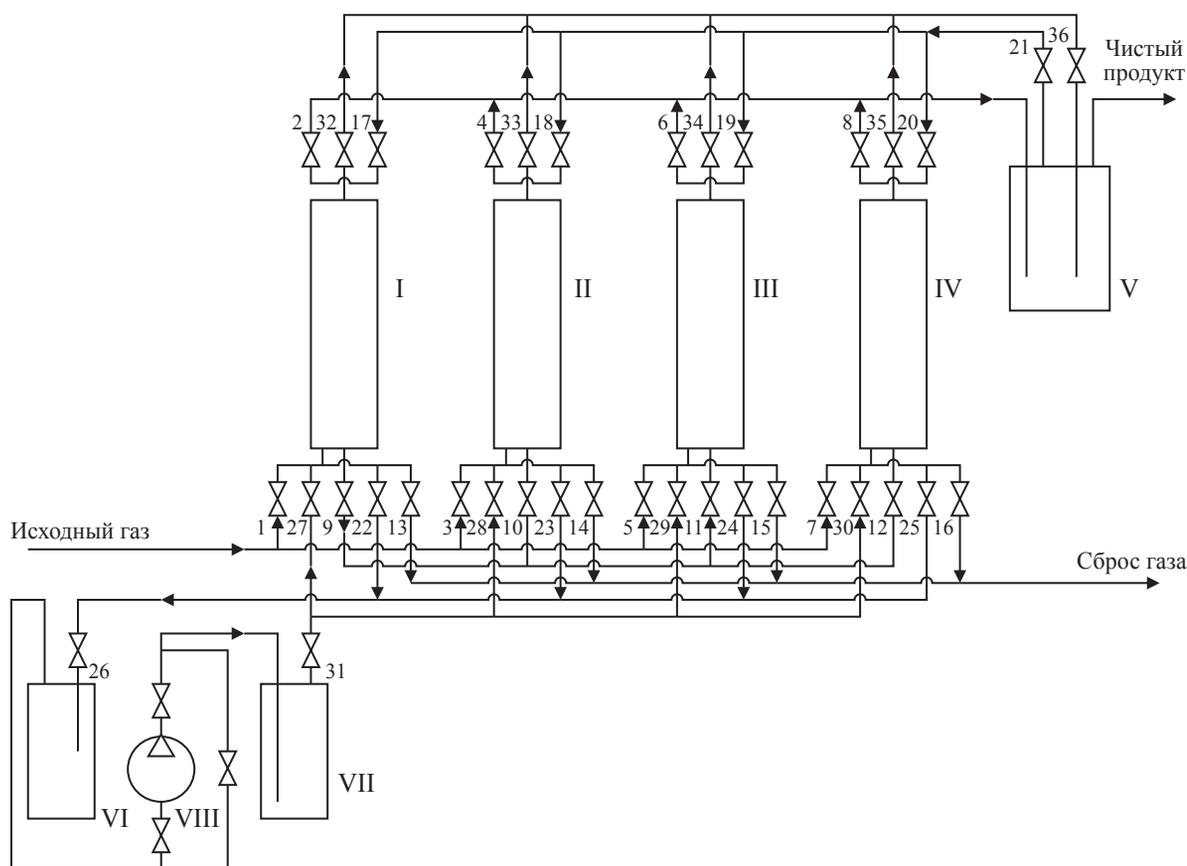
- чистым продуктом;
- перепуском газа из прошедшего стадию адсорбции адсорбера в отрегенированный с последующим заполнением его чистым продуктом.

Технологическая схема установки очистки гелия от примесей короткоциклового адсорбцией с регенерацией адсорбента продувкой чистым гелием приведена на рис. 2 [10]. В установке применен метод адсорбции и десорбции примесей на разных уровнях давлений. Для обеспечения постоянного выхода продукта использовано четыре адсорбера. В одном всегда проходит адсорбция, остальные три находятся в различных стадиях регенерации. Десорбция примесей после адсорбции осуществляется снижением давления до атмосферного и последующей промывкой адсорбента потоком чистого гелия при давлении примерно 1,1–1,2 кгс/см<sup>2</sup>. Переключение адсорберов осуществляется автоматически с помощью программирующего устройства и системы из 36 пневматических клапанов в соответствии с заданным временем цикла (30 – одноразового действия (включаются и работают один раз за цикл), четыре – двухразового действия и два – четырехразового действия). Клапаны двухразового действия обеспечивают прохождение потока в обе стороны, остальные – однопоточные.

Приведем последовательность работы адсорбера I в рамках цикла.

### 1. Адсорбция.

Адсорбер I работает в цикле основной адсорбции. Газ входит в адсорбер через вентиль 1. Чистый продукт выходит через вентиль 2,



**Рис. 2. Технологическая схема установки очистки гелия от примесей короткоцикловой адсорбцией с регенерацией адсорбента продувкой чистым гелием: I–IV – адсорберы; V–VII – буферные емкости; VIII – компрессор; 1–36 – пневматические клапаны**

поступает в буферную емкость V, а оттуда – на последующую очистку.

### 2. Стадия вторичной адсорбции.

Газ при рабочем давлении подается в адсорбер I через вентили 31 и 27 из емкости VII. Чистый продукт выводится из адсорбера через вентили 32 и 36 и поступает в емкость V.

### 3. Выравнивание давления.

Давление адсорбера I выравнивается с адсорбером III через вентили 9 и 11.

### 4. Сброс давления.

Остаток газа в адсорбере I выводится из установки через вентиль 13.

### 5. Промывка адсорбента.

Адсорбер I промывается чистым гелием из емкости V через вентили 21, 17, 22 и 26. Газ регенерации собирается в емкости VI, откуда компрессором VIII закачивается в емкость VII.

### 6. Выравнивание давления.

Аналогична стадии 3.

### 7. Поднятие давления.

Давление поднимается до рабочего исходным газом через вентиль 1. Далее цикл работы повторяется.

Проведенный анализ существующих технологий тонкой очистки гелиевого концентрата показал необходимость разработки технических решений, направленных на получение конкурентоспособного товарного гелия за счет снижения издержек производства как на новых, так и на действующих мощностях. С этой целью авторами предложена технологическая схема очистки гелиевого концентрата, включающая:

- очистку гелия от водорода путем его окисления кислородом на алюмоплатиновом катализаторе;
- очистку гелия от азота с использованием метода короткоциклового адсорбции и получения обогащенного азота на мембранах;
- низкотемпературную адсорбционную очистку гелия от азота и микропримесей инертных газов.

На рис. 3 представлена блок-схема процесса тонкой очистки гелиевого концентрата.

За счет теплоты, выделяющейся при реакции окисления, температура газа повышается примерно на 40 °С на каждый процент водо-

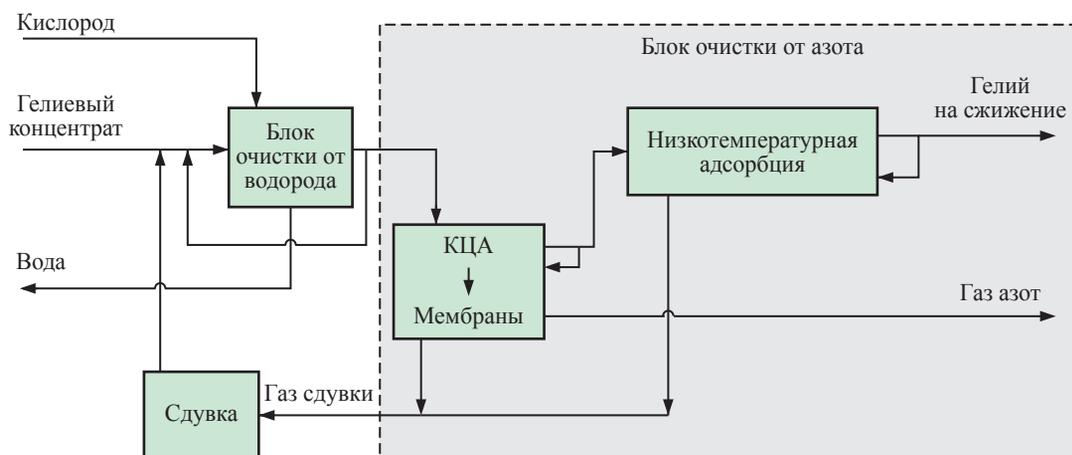


Рис. 3. Блок-схема процесса тонкой очистки гелиевого концентрата

рода, содержащегося в гелиевом концентрате. В связи с этим концентрация водорода в реакционной смеси должна быть подобрана по причине термостойкости катализатора таким образом, чтобы температура процесса в реакторе не превышала 500 °С.

Из-за высокого содержания водорода в гелиевом концентрате применена схема с циркуляцией части очищенного потока в реактор, чтобы снизить содержание водорода в сырьевом потоке и проводить одноступенчатую очистку. Оставшаяся часть потока гелия, очищенного от водорода, выводится в блок очистки от азота.

В блоке очистки от азота используется процесс КЦА. Напомним, что основу короткоциклового безнагревной адсорбции составляет принцип регенерации адсорбента только за счет снижения давления. Процесс КЦА является циклическим; основан на том, что один из параллельно работающих адсорберов, который в данном полуцикле находится в стадии адсорбции, в следующем полуцикле переходит в стадию десорбции (регенерации), а его функцию начинает выполнять другой адсорбер, который уже прошел стадию регенерации.

Регенерация адсорбента осуществляется снижением парциального давления лучше адсорбируемого компонента смеси – азота – во время продувки слоя частью очищенного гелия. Адсорберы заполнены активным углем СКТ-6.

В стадии адсорбции в лобовом слое адсорбент насыщается азотом, а газовая фаза имеет состав гелия. В верхней части адсорбера слой адсорбента свободен от азота, а газовая фаза обогащена гелием. Адсорбционный фронт движется вдоль слоя до тех пор, пока пропускается гелий и адсорбент не насытится азотом. Далее

в аппарате сбрасывается давление до атмосферного в направлении, обратном процессу адсорбции. При этом адсорбированный азот десорбируется в газовую фазу и удаляется из нижней части адсорбера, а во втором (находящемся до этого в стадии регенерации) адсорбере давление набирается за счет впуска потока продуктового гелия. Затем аппарат начинает стадию адсорбции, а часть очищенного от азота гелиевого концентрата противотоком через дроссель идет на продувку первого адсорбера, находящегося в стадии регенерации. Далее давление во втором адсорбере сбрасывается до атмосферного, а в первом – поднимается. Аппарат I готов работать в режиме адсорбции и цикл повторяется. Режимы повышения и понижения давления организуются с помощью синхронного переключения системы входных клапанов.

В мембранном газоразделительном аппарате, в который подается газ из нижней части адсорбера, находящегося на стадии регенерации процесса КЦА, происходит его дополнительная переработка (обогащение), а дополнительно обогащенный продукт (газ азот) выводится с установки и вторично используется в блоке адсорбционной очистки гелия от азота. Остаточный поток продукта из мембранного аппарата через систему синхронно переключаемых клапанов направляется в блок очистки от водорода для разбавления сырьевого потока с целью снижения в нем концентрации водорода.

Окончательная очистка гелия от азота и микропримесей инертных газов (неона, аргона) осуществляется путем адсорбции их активированным углем в соответствующих адсорберах при низкой температуре. Охлаждение адсорберов производится жидким азотом, кипящим

в рубашке аппаратов при температуре ниже  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В процессе участвуют два переключающихся адсорбера. Полученный поток чистого гелия (содержание – 99,999 % мольн.) с верхней части адсорбера направляется на установку сжижения гелия. Часть потока чистого гелия используется для продувки адсорбера, находящегося в стадии регенерации. Одновременно с подачей регенерирующего гелия для разогрева металлоконструкций в «рубашку» адсорбера

подается горячий азот после предварительного слива из нее жидкого азота.

Таким образом, в результате использования процесса КЦА и мембран для очистки гелия от азота на установке тонкой очистки гелия экономия электроэнергии на производство 1 млн  $\text{m}^3$  в пересчете на товарный гелий может составить около 30 % по сравнению с использованием традиционной схемы конденсации азота.

### Список литературы

1. Голод Л.П. Очистка гелиевого концентрата на платиновых и палладиевых катализаторах / Л.П. Голод // Подготовка и переработка газа и газового конденсата. – М., 1981. – Вып. 8. – С. 11–15.
2. Хванг С.Т. Мембранные процессы разделения / С.Т. Хванг, К. Каммермейер; пер. с англ. – М.: Химия, 1981. – 465 с.
3. Черепанов В.В. Новые подходы к освоению гелийсодержащих месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока / В.В. Черепанов, Н.А. Гафаров, В.З. Минликаев и др. // Газовая промышленность. – 2012. – № 6. – С. 22–26.
4. Дытнерский Ю.И. Мембранное разделение газов / Ю.И. Дытнерский, В.П. Брыков, Г.Г. Каграманов. – М.: Химия, 1991. – 344 с.
5. Николаев В.В. Перспективы применения мембранных процессов газоразделения при переработке природных газов / В.В. Николаев, С.А. Сиротин // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1996. – № 6. – С. 11–12.
6. Никитина И.Е. Адсорбционная очистка гелия в промышленных условиях / И.Е. Никитина, В.В. Блинов, В.М. Чернышева и др. // Газовая промышленность. – 1980. – № 12. – С. 36–38.
7. Алехина М.Б. Цеолиты для адсорбционных генераторов кислорода / М.Б. Алехина, Т.В. Конькова // Вестник ВГУ. Химия. Биология. Фармация. – 2011. – № 2. – С. 67–74.
8. Пат. 2944627 США, МКИ В 01 D 53/04. Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption / Skarstrom C.W. – Заявл. 12.02.58; опубл. 12.07.60. – 9 с.
9. Bird G. Separation of nitrogen from helium using pressure-swing adsorption / G. Bird, W.H. Granoville // Adv. in. Cryog. End. – 1974. – V. 19. – P. 463.
10. Пат. 1623733 СССР, В 01 D 53/04. Способ очистки гелиевого концентрата / Берго Б.Г., Сиротин С.А., Николаев В.В. и др. – № 4496370/26; заявл. 29.07.88; опубл. 30.01.91, Бюл. № 4.

### References

1. Golod L.P. Purification of helium concentrate at platinum and palladic catalyzers / L.P. Golod // Preparation and processing of gas and natural-gas condensate. – Moscow, 1981. – Is. 8. – P. 11–15.
2. Hvang S.-T. Membranes in separations: transl. from Eng. / S.-T. Hvang, K. Kammermeyer. – Moscow: Khimia, 1981. – 465 p.
3. Cherepanov V.V. New approaches to the development of the helium-bearing fields in the Eastern Siberia and at the Far East / V.V. Cherepanov, N.A. Grafov, V.Z. Minlikaev et al. // Gazovaya promyshlennost'. – 2012. – № 6. – P. 22–26.
4. Dytnersky Yu.I. Membrane gas separation / Yu.I. Dytnersky, V.P. Brykov, G.G. Kagramanov. – Moscow: Khimia, 1991. – 344 p.
5. Nikolayev V.V. Outlooks of the membrane gas separation processes application while natural gases refining / V.V. Nikolayev, S.A. Sirotin // Khimicheskoye i neftyanoye mashinostroyeniye. – 1996. – № 6. – P. 11–12.
6. Nikitina I.E. Industrial adsorption helium purification / I.E. Nikitina, V.V. Blinov, V.M. Chernyshova et al. // Gazovaya promyshlennost'. – 1980. – № 12. – P. 36–38.
7. Alekhina M.B. Zeolites for adsorption oxygen generators / M.B. Alekhina, T.V. Kon'kova // Bulletin of the Voronezh State University. Chemistry. Biology. Pharmacy. – 2011. – № 2. – P. 67–74.
8. Pat. 2944627 US, B 01 D 53/04. Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption / Skarstrom C.W. – App. 12.02.58; pub. 12.07.60. – 9 p.
9. Bird G. Separation of nitrogen from helium using pressure-swing adsorption / G. Bird, W.H. Granoville // Adv. in. Cryog. End. – 1974. – V. 19. – P. 463.
10. Pat. 1623733 USSR, B 01 D 53/04. Method of helium concentrate purification / Bergo B.G., Sirotin S.A., Nikolayev V.V. et al. – № 4496370/26; app. 29.07.88; pub. 30.01.91, Bull. № 4.

УДК 661.91

Д.П. Копша, А.В. Оскирко

## Исследования технологического процесса получения фракции $C_{2+}$ с целью повышения степени извлечения этана

Этановая фракция служит сырьем для производства полимерных химических продуктов. Одним из крупных источников этана являются природные сернистые газы Оренбургского, Астраханского и других месторождений Прикаспийской впадины.

Существующая и перспективная сырьевые базы для развития действующих и создания новых газоперерабатывающих и газохимических производств определяются объемами добычи и составами углеводородного сырья газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений.

Газ большинства новых месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока, а также Надым-Пур-Газовского региона характеризуется высоким содержанием этана, который является ценным сырьем для газохимических производств, ориентированных на получение продуктов глубокой переработки с высокой добавленной стоимостью, что обуславливает необходимость развития и внедрения нового технологического процесса глубокого извлечения фракции  $C_{2+}$ .

Развитие газоперерабатывающих предприятий является важным фактором и шагом к выходу на нетипичные для Российской Федерации рынки Северо-Восточной Азии, что в свою очередь требует максимальной оперативности в принятии решений (включая и технологические) по развитию данной подотрасли.

Схемы технологических установок разделения углеводородных газов и газоперерабатывающих заводов в целом заметно различаются, хотя используют одни и те же физические процессы абсорбции, ректификации, конденсации и теплообмена.

В настоящее время при извлечении этана предпочтение отдается технологическим схемам с детандерным холодильным циклом [1]. Считается, что детандеры выгодно использовать, когда сырьевой газ имеет высокое давление. Однако дальнейшее совершенствование детандеров и технологических схем показало эффективность их применения и при низком давлении сырьевого газа. В этом случае сырьевой газ дожимается до 4–7 МПа. Часто технологические схемы с детандером для предварительного охлаждения газа включают пропановые холодильные циклы, а иногда и циклы на смеси углеводородов. Примером (базовым вариантом) является технологическая схема, предназначенная для извлечения фракции  $C_{2+}$  и высших углеводородов из природного газа (рис. 1) [1].

Максимального извлечения этана можно достичь в колонне с дефлегматором. От способа охлаждения газа в дефлегматоре значительно зависят затраты энергии.

В патенте США [2] приведены варианты схемы орошения деметанизатора:

- 1) с применением рецикла на «холодном» газе (рис. 2);
- 2) применением рецикла на «теплом» газе (рис. 3);
- 3) двумя турбодетандерными агрегатами (рис. 4).

Проведем сравнение этих схем с базовым вариантом схемы (см. рис. 1\*).

**Ключевые слова:**

этан, этановая фракция, извлечение этана, технологический процесс.

**Keywords:**

ethane, ethane fraction, ethane extraction, technological process.

\* В рис. 1–4 использованы одинаковые условные обозначения, см. экспликацию к рис. 1.

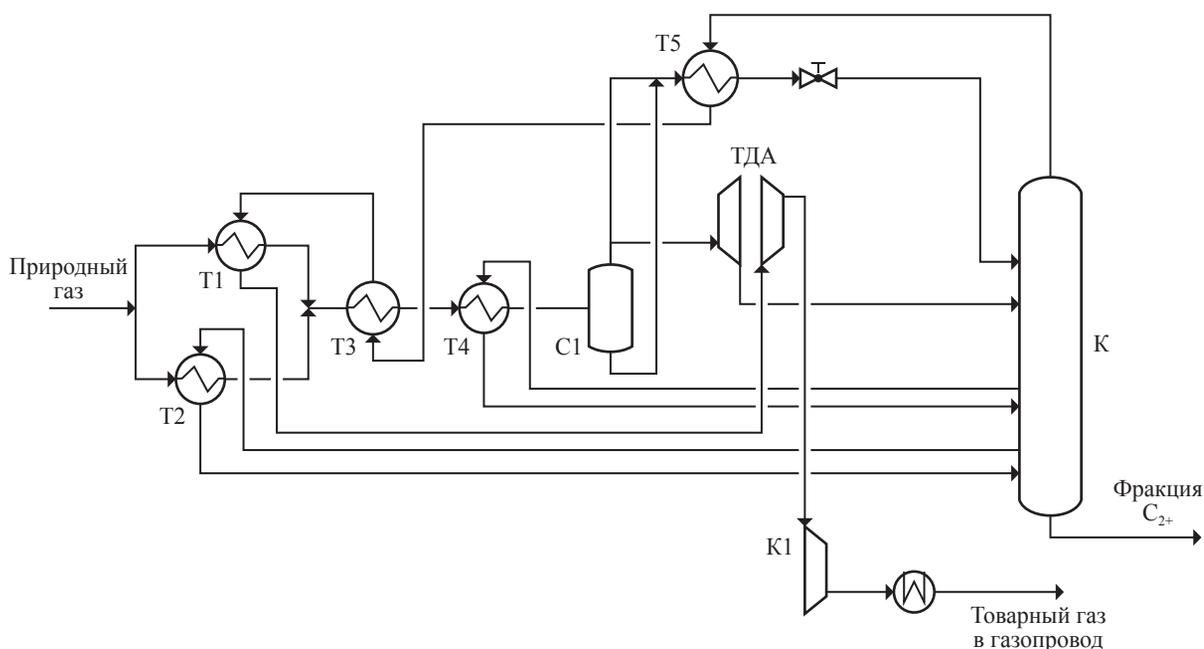


Рис. 1. Базовая технологическая схема установки газоразделения с выделением  $C_{2+}$ :  
 T1–T5 – теплообменники; С – сепаратор; ТДА – турбодетандерный агрегат;  
 К1 – компрессор; К – колонна разделения [1]

#### Вариант 1. Схема газоразделения с применением рецикла на «холодном» компрессоре

Эффективный вариант схемы с холодным компрессором приведен на рис. 2. Здесь часть выходящего из деметанизатора газа подается в компрессор К2, охлаждается в теплообменнике Т6, дросселируется и подается на верхнюю тарелку деметанизатора

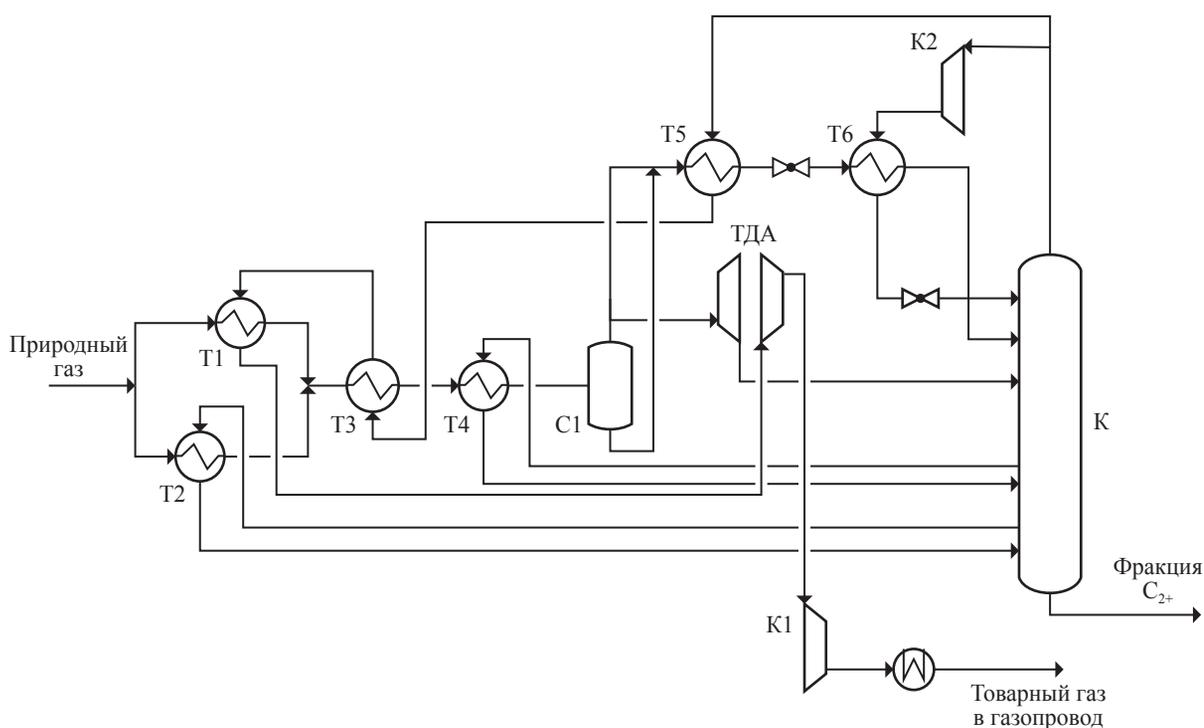


Рис. 2. Технологическая схема установки газоразделения с выделением  $C_{2+}$   
 с рециклом на «холодном» компрессоре [2]

ра. Добавка этого рецикла с холодным компрессором, как отмечают авторы патента [2], позволила повысить коэффициент извлечения этана с 90 до 99,3 % при увеличении затрат энергии всего на 1 %.

### Вариант 2. Схема газоразделения с использованием компрессора на «теплом» газе

Орошение осуществляется с таким же рециклом, но с использованием компрессора на теплом газе (рис. 3). В рецикл добавлены рекуперативный теплообменник T7 и аппарат воздушного охлаждения (АВО). При аналогичном варианту 1 извлечении этана затраты энергии на 4 % выше, чем в базовом (см. рис. 1).

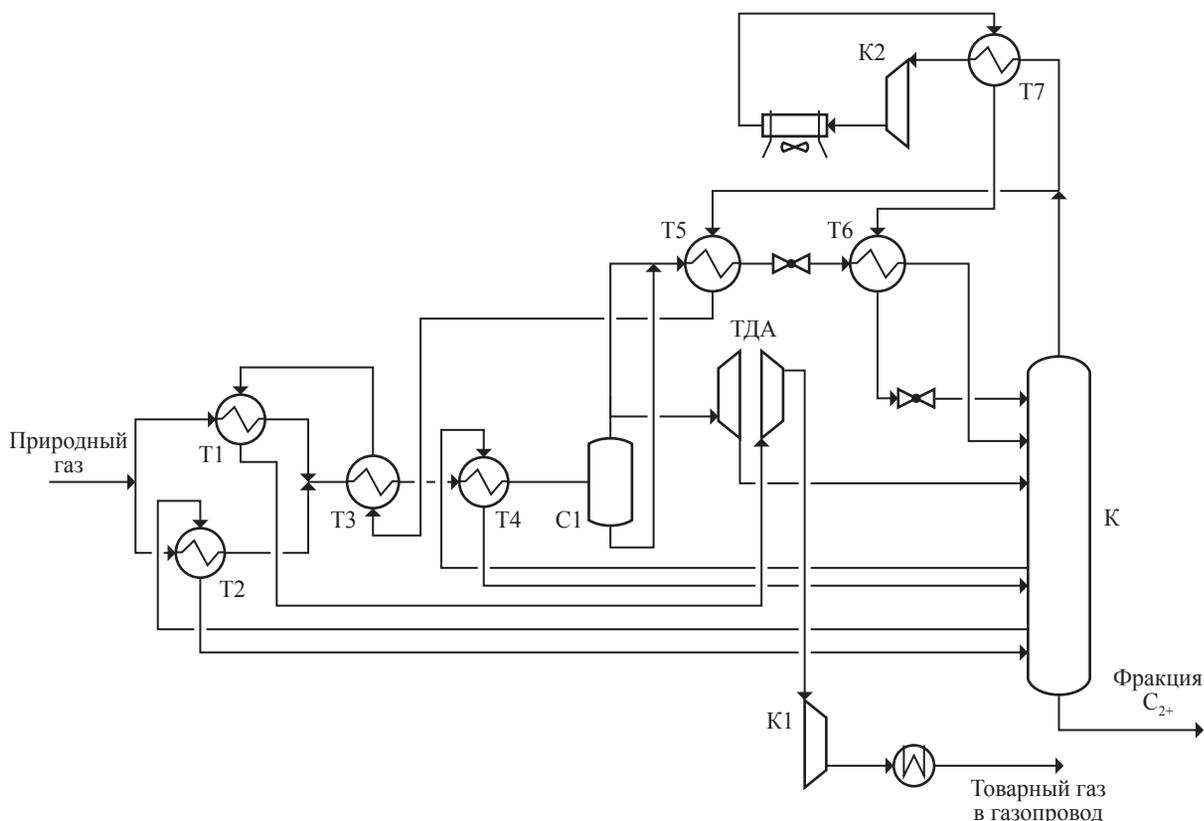


Рис. 3. Технологическая схема установки газоразделения с выделением  $C_{2+}$  с рециклом на «теплом» компрессоре [2]

### Вариант 3. Схема газоразделения с двумя турбодетандерными агрегатами

На рис. 4 приведена технологическая схема, в которой отсутствует дополнительный компрессор, но добавлен еще один ТДА. Часть товарного газа охлаждается в рекуперативном теплообменнике T5, расширяется в дополнительном турбодетандере и подается в качестве верхнего орошения. Затраты энергии в варианте 3 (при коэффициенте извлечения этана 99 %) на 33 % выше, чем в базовом. Следовательно, внесенные в схему изменения экономически не оправданы.

В табл. 1 приведены результаты выполненных в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» расчетов технологических схем, представленных на рис. 1 и 2 (варианты базовый и 1).

При расчете использованы состав и параметры сырьевого газа, аналогичные исходным данным в [2]. Состав газа (% мольн.): метан – 93,24; этан – 4,23; пропан – 1,32;  $C_{4+}$  – 1,21. Давление сырьевого газа – 7,2 МПа, температура – 49 °С. Товарный газ дожимается до 7,2 МПа.

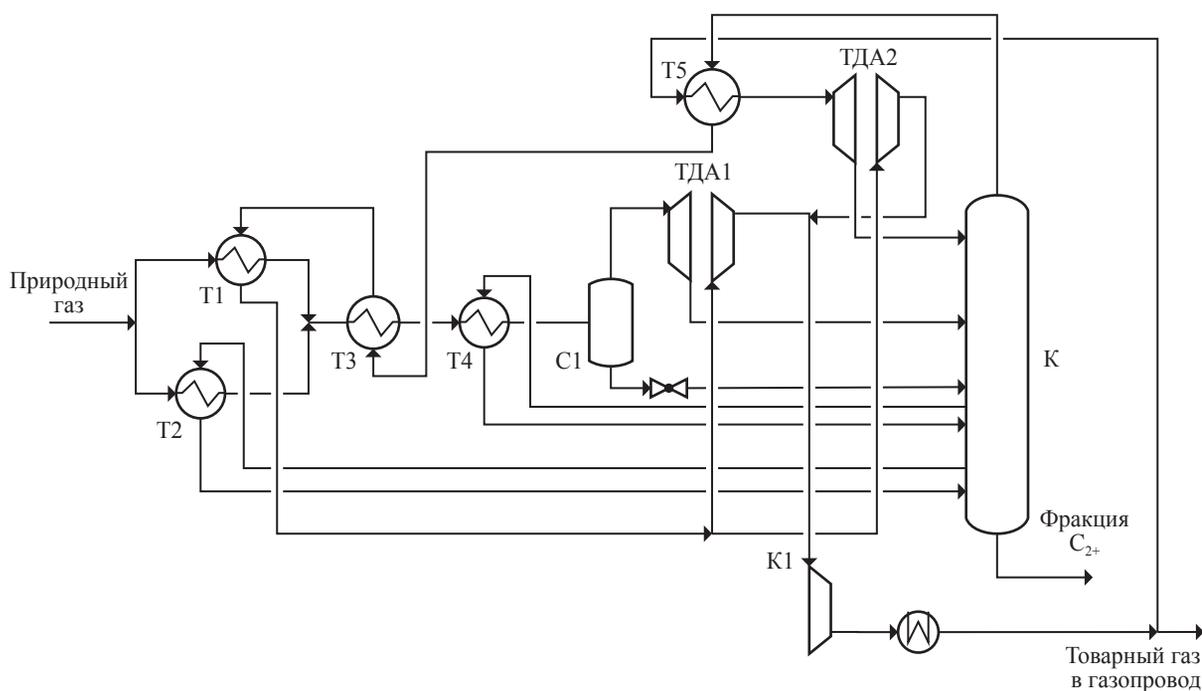


Рис. 4. Технологическая схема установки газоразделения с выделением  $C_{2+}$  с двумя ТДА [2]

Таблица 1

Результаты расчета технологических схем, представленных на рис. 1 и 2

Показатель	Вариант	
	базовый	1
Количество перерабатываемого газа, кмоль/ч	12450	12450
Коэффициент извлечения этана, %	90,2	96,8
Количество фракции $C_{2+}$ , т/ч/тыс. т/год	30,4/243,4	32,1/256,8
Расход электроэнергии, кВт, в том числе:	10788,4	10982,8
• дожатие товарного газа до 7,2 МПа, кВт	10788,4	10788,4
• на компрессор рецикла, кВт	–	194,4
Удельный расход электроэнергии (на 1 т фракции $C_{2+}$ )	0,044	0,043

Как следует из табл. 1, коэффициент извлечения этана по схеме с холодным компрессором рецикла достиг  $\approx 97\%$  (ниже, чем в патенте [2]). Затраты энергии на единицу продукции ( $C_{2+}$ ) чуть меньше, чем по базовой схеме.

Приведенные схемы (см. рис. 2–4) были разработаны с применением моделирующих пакетов прикладных программ Aspen Hysys, GIBBS. Расчет выполнялся на состав газа (% мольн.): метан – 92,71; этан – 4,05; пропан – 0,82;  $C_{4+}$  – 0,43. Давление сырьевого газа – 6 МПа, температура – 30 °С. Товарный газ дожимается до 6 МПа.

В табл. 2 отражены общие энергетические характеристики рассмотренных установок извлечения фракции  $C_{2+}$ .

На рис. 5 приведены результаты исследования влияния давления сырьевого газа на входе в установку извлечения этановой фракции на степень извлечения этана и удельные энергетические показатели (расчеты выполнены для базового варианта, см. рис. 1).

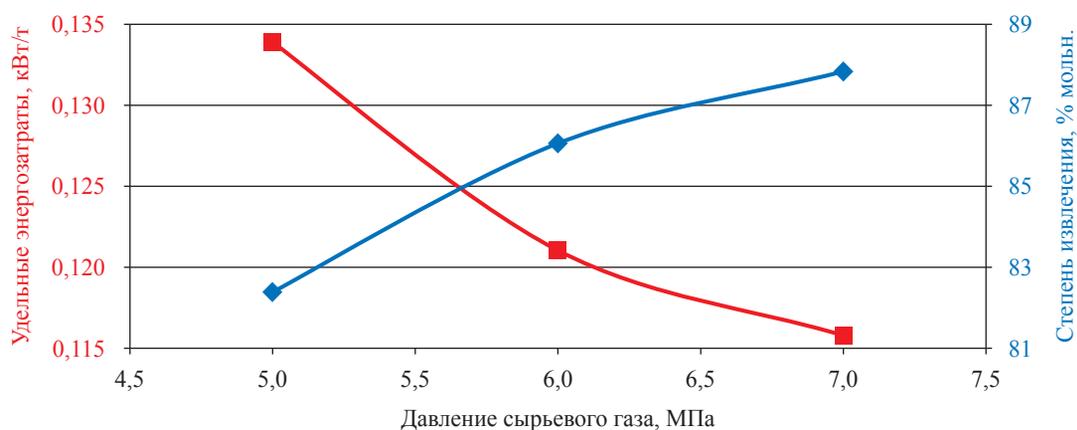
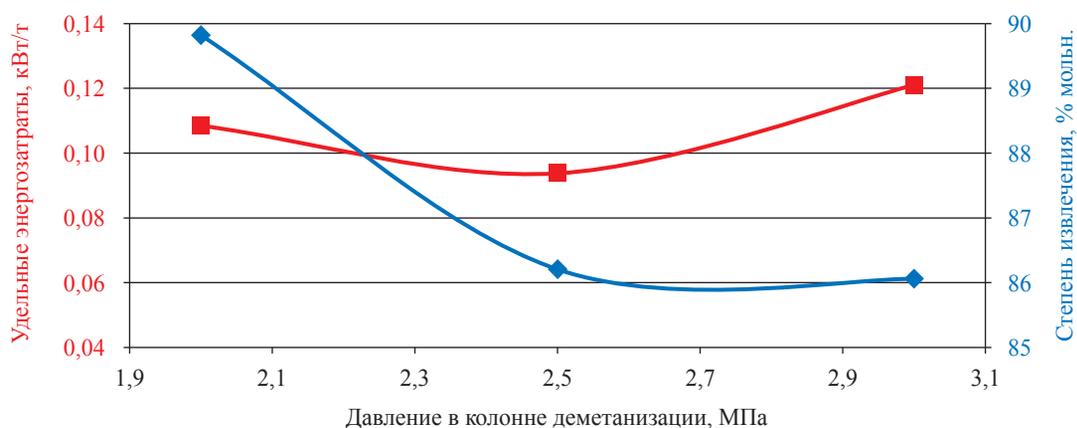
Данные рис. 5 показывают, что повышение давления на входе в установку извлечения фракции  $C_{2+}$  благоприятно влияет на энергетические показатели и степень извлечения этана. Данный факт свидетельствует о том, что рекомендуемым давлением на входе в установку является диапазон давлений, превышающий 6 МПа.

На рис. 6 приведены результаты исследования влияния давления в колонне выделения фракции  $C_{2+}$  (деметанизации) на энергетиче-

Таблица 2

**Энергетические характеристики рассмотренных установок извлечения фракции  $C_{2+}$** 

Показатель	Вариант технологического оформления процесса глубокого извлечения фракции $C_{2+}$			
	базовый	1	2	3
Энергетические затраты, МВт, в том числе:	59,3	40,8	44,3	25,9
• компрессоры дожатия товарного газа	42,7	21,5	21,3	19,8
• АВО дожатия товарного газа	3,2	1,3	1,2	2,2
• компрессор с пропановым холодильным циклом (ПХЦ)	10,2	10,2	10,2	3,0
• АВО ПХЦ	3,2	3,2	3,2	0,9
• КС холодного потока	–	4,6	–	–
• КС на теплом газе	–	–	7,9	–
• АВО КС на теплом газе	–	–	0,5	–
Тепловые затраты, МВт	9,7	4,2	5,9	6,1
Степень извлечения этана, %	86,2	90,2	94,7	94,6

**Рис. 5. Зависимость удельных энергетических затрат и степени извлечения этана от давления сырья газа****Рис. 6. Зависимость энергетических затрат и степени извлечения фракции  $C_{2+}$  от давления в колонне деметанизации**

ские показатели и степень извлечения этана при постоянном давлении сырья газа на входе 6,0 МПа (расчеты выполнены для базового варианта, см. рис. 1).

Как отражено на рис. 6, степень извлечения фракции  $C_{2+}$  растет со снижением давления в колонне деметанизации, что связано с понижением температуры входящих потоков, при этом

энергетические затраты возрастают, что связано с необходимостью последующего дожатия товарного (метанового) газа до требуемого давления. При этом удельные энергозатраты находятся на минимальном уровне при степени извлечения 86–87 % мольн.

Снижение давления в колонне деметанизации может быть применено при отсутствии необходимости:

- последующего дожатия товарного газа до исходного давления (отсутствует необходимость магистрального транспорта);
- последующего выделения гелия и/или удаления азота при требуемом технологическом запасе давления для получения дополнительного холода в блоках деазотации и гелиевого концентрата.

Проведенные исследования показали:

- все рассмотренные варианты схемы газораспределения могут быть применены при выделении этановой фракции из природного газа вплоть до степени извлечения 90 % мольн. этана;
- энергетические затраты при выборе любого варианта будут находиться в диапазоне от 0,1 до 0,3 кВт/т;
- повышение степени извлечения фракции  $C_{2+}$  из природного газа до 95 % мольн. обеспечивают рассмотренные на рис. 2–4 варианты. При этом энергозатраты составляют менее 0,21 кВт/т.

Для определения наиболее оптимальной схемы глубокого извлечения фракции  $C_{2+}$  для планируемого к реализации объекта необходимо выполнить расчет экономической эффективности.

### Список литературы

1. Технология переработки природного газа и конденсата: справочник. – Т. 1. – М.: Недра, 2002.
2. Пат. 4889445 США, МКИ F 25 j 3/02. Hydrocarbon gas processing / Campbell R.E., Wilkinson J.D., Hudson H.M. – Заявл. 21.11.88; опубл. 26.12.89.

### References

1. Technology of natural gas and natural-gas condensate processing: reference book. – V. 1. – Moscow: Nedra, 2002.
2. Pat. 4889445 US, F 25 j 3/02. Hydrocarbon gas processing / Campbell R.E., Wilkinson J.D., Hudson H.M. – App. 21.11.88; pub. 26.12.89.

УДК 501:661.93

**Д.П. Копша, С.А. Сиротин, А.В. Мамаев, А.А. Курятников**

## **Исследование влияния гелия на фазовые равновесия углеводородных смесей с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона**

В настоящее время перспективным направлением анализа, оптимизации и разработки энергоэффективных технологических процессов переработки углеводородного сырья является применение моделирующих пакетов прикладных программ, таких как Aspen Hysys, Pro/II with Provision, GIBBS и др.

В указанных системах моделирования заложены методы расчета термодинамических свойств смесей газовых компонентов на базе уравнений состояния Пенга–Робинсона, Соаве–Редлиха–Квонга, Беннедикта–Вебба–Рубина и др.

Учитывая, что объектом исследования являются углеводородные смеси с гелием – самым низкокипящим, высоколетучим и инертным компонентом, анализ будет проведен для показателей растворимости гелия в углеводородных смесях на базе уравнения состояния Пенга–Робинсона для двух наиболее распространенных программных продуктов – Aspen Hysys и Pro/II with Provision.

В работах [1–3] отмечено, что расчет растворимости гелия в углеводородных смесях в программных продуктах может давать ощутимые погрешности, что в свою очередь приведет к завышенным показателям энергозатрат на стадии получения гелиевого концентрата, заниженным холодозатратам на стадии очистки от азота и некорректной оценке уноса гелия с жидкими потоками.

Перечисленные аспекты обуславливают необходимость исследования и сопоставления экспериментальных данных по растворимости гелия в углеводородных смесях с расчетными показателями, полученными на базе вышеприведенных программных продуктов.

Предметом данной статьи является исследование растворимости гелия в системах «метан – азот» и «метан – этан». Выбор этих смесей сделан исходя из цели изучения процессов получения гелиевого концентрата на заводах производства сжиженного природного газа. В связи с этим в статье приводятся результаты экспериментов растворимости гелия в углеводородных смесях «метан – азот» и «метан – этан». Анализируются данные по его растворимости и фазовому равновесию вышеуказанных смесей с гелием, а также результаты сопоставления расчетов с экспериментальными данными.

Рядом авторов, в том числе и российских, в разное время были проведены исследования растворимости гелия в смесях «метан – азот» и «метан – этан». Данные смеси с допустимой технической погрешностью характерны для процессов получения гелиевого концентрата в колонне-деметанизаторе на газоперерабатывающем заводе или колонне гелиевых сдувок при производстве сжиженного природного газа.

Так, И.Е. Никитиной и О.А. Беньяминовичем [4], а также другими [5] была исследована растворимость гелия в различных смесях: гелий – азот, гелий – азот – метан, гелий – метан – этан, гелий – метан – пропан, гелий – этан – пропан и др.

В работе [4] описаны исследования этих многокомпонентных систем для диапазона температур от 113,15 до 143,15 К и давлений от 10 до 140 кг/см<sup>2</sup>.

Приведем сопоставительный анализ экспериментальных данных с расчетными показателями.

**Ключевые слова:**

гелий, растворимость, газовые смеси, фазовое равновесие.

**Keywords:**

helium, solubility, gas mixtures, phase equilibria.

## Анализ экспериментальных и расчетных данных по фазовым состояниям газовых смесей с гелием

### 1. Смесь «гелий – метан – азот»

Рассмотрим диаграммы растворимости гелия в жидкой и паровой фазах смеси «метан – азот» при температуре 113,15 К и давлении 10–100 кг/см<sup>2</sup>, отражающие сопоставление экспериментальных [4] и расчетных (полученных с использованием программных продуктов Aspen Hysys и Pro/II with Provision решением уравнения состояния Пенга–Робинсона) данных (рис. 1).

Анализ расчетных данных (см. рис. 1а) показывает, что с увеличением давления при постоянной температуре растворимость гелия в жидкой фазе растет (расчетные данные превышают экспериментальные показатели в 2 и 7 раз). Экспериментальные данные отражают незначительный прирост (максимальный – в районе 1 % об.) растворимости гелия в диапазоне давлений от 10 до 100 кг/см<sup>2</sup>.

Совершенно другая ситуация наблюдается в паровой фазе (см. рис. 1б). Расчетные показатели в диапазоне давлений от 10 до ≈ 25 кг/см<sup>2</sup>

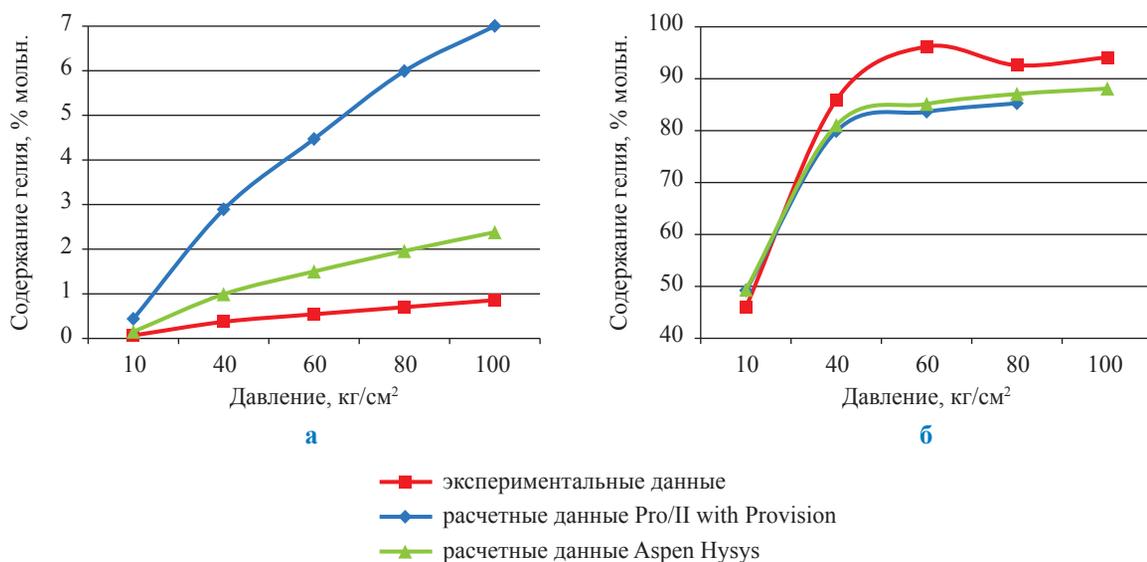


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных растворимости гелия в смеси «метан – азот» при температуре 113,15 К и давлении 10–100 кг/см<sup>2</sup>: а – в жидкой фазе; б – в паровой фазе

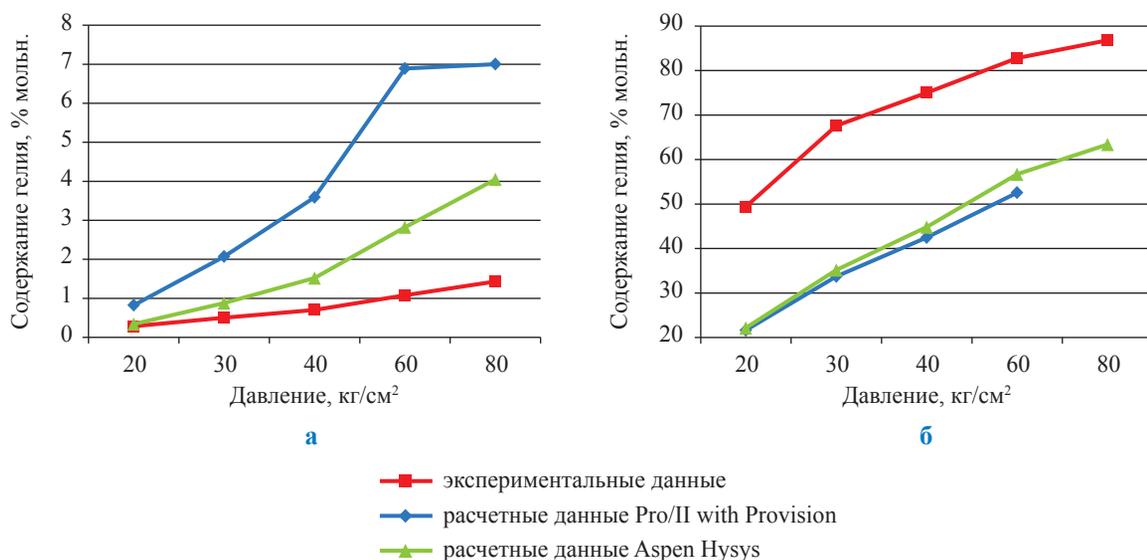


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных растворимости гелия в смеси «метан – азот» при температуре 143,15 К и давлении 10–100 кг/см<sup>2</sup>: а – в жидкой фазе; б – в паровой фазе

обнаруживают незначительное превышение над экспериментальными, а при давлении от 25 до 100 кг/см<sup>2</sup> – незначительное занижение.

На рис. 2 представлены аналогичные диаграммы фазовых состояний газовой смеси «гелий – метан – азот» при температуре 143,15 К в том же диапазоне давлений.

Анализ расчетных показателей растворимости гелия в жидкой фазе смеси «метан – азот» при температуре 143,15 К показывает их значительное превышение (в 4–7 раз) над экспериментальными в области давлений от 20 до 80 кг/см<sup>2</sup> (см. рис. 2а). При этом в паровой фазе наблюдается обратная ситуация – растворимость занижается равномерно до 1,5–2 раз (см. рис. 2б).

## 2. Смесь «гелий – метан – этан»

На рис. 3 приведены диаграммы растворимости гелия в жидкой и паровой фазах смеси «метан – этан» при температуре 113,15 К в диапазоне давлений от 10 до 140 кг/см<sup>2</sup>, отражающие сопоставление экспериментальных [4] и расчетных (полученных с использованием программных продуктов Aspen Hysys и Pro/II with Provision решением уравнения состояния Пенга–Робинсона) данных.

Результаты расчета растворимости гелия в смеси «метан – этан» в жидкой фазе показывают, что данные программного комплекса Pro/II with Provision отличаются от экспериментальных на всем диапазоне давлений при температуре 113,15 К (наблюдается завышение показателей растворимости приблизительно в 5 раз);

при этом данные программного комплекса Aspen Hysys отражают близкие к эксперименту показатели растворимости (см. рис. 3а).

Расчетные показатели обоих программных комплексов в паровой фазе показывают близкие значения и с повышением давления приближаются к экспериментальным. Однако в диапазоне давлений 10–40 кг/см<sup>2</sup> рассчитанные значения превышают экспериментальные в 1,1–1,4 раза (см. рис. 3б).

Рассмотрим аналогичные диаграммы фазовых состояний газовой смеси «гелий – метан – этан» при температуре 143,15 К в диапазоне давлений от 20 до 100 кг/см<sup>2</sup> (рис. 4).

Данные рис. 4а свидетельствуют о том, что расчетные показатели, полученные с помощью программного комплекса Pro/II with Provision, значительно отличаются от экспериментальных на всем диапазоне давлений (наблюдается завышение показателей растворимости приблизительно в 6 раз). Показатели программного комплекса Aspen Hysys также отражают отклонения от экспериментальных данных в 1,4–2 раза (наибольшие отклонения расчетной растворимости гелия наблюдаются на уровне давлений 20–40 кг/см<sup>2</sup>, и при повышении давления погрешность сокращается).

В паровой фазе (см. рис. 4б) значения обоих программных комплексов близки и с повышением давления приближаются к экспериментальным данным (однако в диапазоне давлений от 20 до 40 кг/см<sup>2</sup> они превышают экспериментальные данные в 1,3–2 раза).

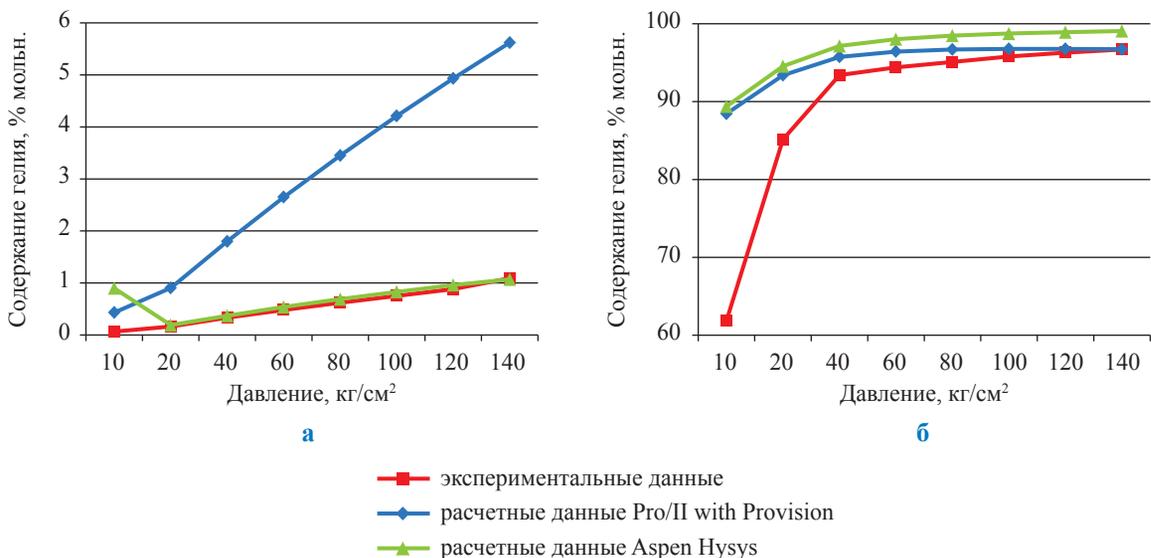


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных растворимости гелия в смеси «метан – этан» при температуре 113,15 К и давлении 10–140 кг/см<sup>2</sup>: а – в жидкой фазе; б – в паровой фазе

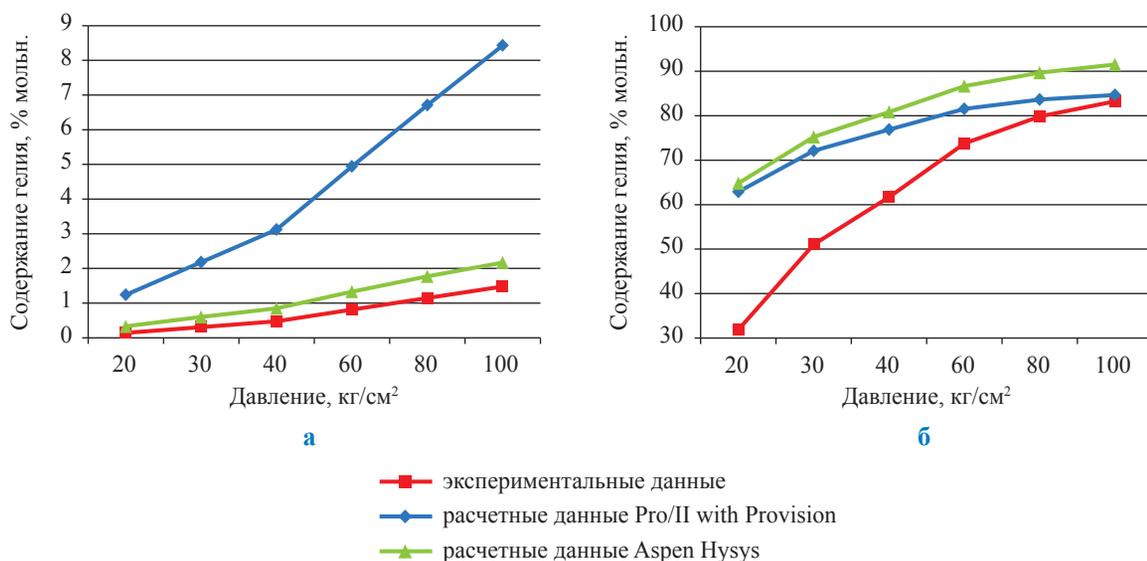


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных растворимости гелия в смеси «метан – этан» при температуре 143,15 К и давлении 20–100 кг/см²: а – в жидкой фазе; б – в паровой фазе

### Обобщение экспериментальных и расчетных данных

В основу построения диаграмм «расчет – эксперимент» фазовых равновесий смесей «гелий – метан – азот» и «гелий – метан – этан» положены экспериментальные данные, имеющие хорошую согласованность с данными других авторов в этой области и отражающие средние значения экспериментальных величин [4].

Результаты моделирования растворимости гелия в данных смесях (как для жидкой, так и для паровой фаз) показали отклонение от экспериментальных данных на всем рассматриваемом диапазоне давлений (от 10 до 140 кг/см²), что свидетельствует о необходимости разработки корректирующих систем уравнений для снижения погрешности при моделировании.

Приведенные авторами статьи диаграммы показывают, что растворимость гелия в жидкой фазе плавно растет с повышением давления и понижением температуры.

Для определения погрешности рассчитываемых параметров в программных продуктах Aspen Hysys и Pro/II with Provision проведены расчеты фазового равновесия, значительно превысившие экспериментальные показатели растворимости гелия в диапазоне температур 113,15–143,15 К и давлений от 10 до 60 кг/см² (с повышением давления растворимость гелия в жидкой фазе по расчетным данным растет быстрее, чем в эксперименте). При этом стоит

отметить расхождение расчетных показателей самих программных продуктов.

Учитывая расхождения между расчетными и экспериментальными данными, необходимо вносить корректировки в модель расчета фазового состояния многокомпонентной смеси, содержащей как гелий, так и метан, азот и другие газы.

Полученные предварительные расчетные данные для смесей «гелий – метан – азот» и «гелий – метан – этан» свидетельствуют о том, что модель фазового равновесия в программе Pro/II with Provision неадекватно рассчитывает показатели растворимости гелия в жидкой фазе, а данные Aspen Hysys приближаются к экспериментальным показателям для жидкой фазы в отсутствие других инертных компонентов. Однако при наличии азота модель программы Aspen Hysys показывает значительные превышения растворимости гелия в жидкой фазе по отношению к экспериментальным данным.

В связи с этим при расчете технологических процессов получения гелиевого концентрата и очистки гелия от азота необходимо учитывать:

- завышенные значения энергозатрат (относительно гелиевого концентрата);
- заниженные показатели по холодозатратам (при очистке гелия от азота);

• некорректную оценку уноса гелия с жидкими потоками в обоих процессах.

В основе расчетов растворимости гелия в многокомпонентных смесях в программных продуктах заложены уравнения состояния. Для того чтобы понять причину расхождения экспериментальных и расчетных показателей необходимо выполнить анализ основных положений уравнения состояния Пенга–Робинсона, заложенных в программных продуктах.

### Основные положения моделирования фазового равновесия

В соответствии с теорией Гиббса термодинамика фазового равновесия многокомпонентных смесей базируется на представлении о химическом потенциале.

Жидкая и паровая фазы находятся в термодинамическом равновесии, если их температуры равны и химические потенциалы каждого компонента, присутствующего в смеси, одинаковы для обеих фаз. Использование химического потенциала в технических расчетах крайне неудобно, так как он выражается некоторой математической величиной, лишенной физического смысла.

Наиболее ясный физический смысл имеет другая величина, эквивалентная химическому потенциалу, – фугитивность, которая может быть получена простым преобразованием и выражается в единицах давления [6].

Уравнение равновесия (для двух фаз) каждого компонента, представленное через параметры фугитивности, имеет вид:

$$f_i^V = f_i^L, \quad (1)$$

где  $f_i^V$  и  $f_i^L$  – летучесть  $i$ -го компонента в паровой и жидкой фазах соответственно.

Коэффициент фугитивности представлен формулой

$$\Phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P}, \quad (2)$$

где  $y_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в паровой фазе;  $P$  – общее давление.

Коэффициент активности имеет вид:

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^{0L}}, \quad (3)$$

где  $f_i^{0L}$  – фугитивность  $i$ -го компонента в стандартном состоянии;  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в жидкой фазе.

Используя формулы (1)–(3), можно вывести уравнение равновесия для любого компонента смеси.

Фугитивность компонента в паровой фазе и волнометрические свойства этой фазы связаны строгими термодинамическими соотношениями. Эти свойства выражаются в виде уравнений состояний.

Для определения этих параметров используется уравнение Пенга–Робинсона как наиболее точно описывающее смеси углеводородных газов. Уравнение состояния Пенга–Робинсона имеет вид:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (4)$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура;  $v$  – объем;  $a$ ,  $b$  – коэффициенты, причем коэффициент  $a$  зависит от температуры:

$$a = a_c \cdot \omega, \quad (5)$$

$$\omega = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2, \quad (6)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c},$$

где  $T_r$ ,  $T_c$  – приведенная и критическая температуры соответственно;  $\omega$  – ацентрический фактор;  $m$  – эмпирический коэффициент:

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2. \quad (7)$$

Выражения для расчета коэффициентов  $a_c$  и  $b$  получаются в результате использования условий в критической точке:

$$a_c = 0,457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad (8)$$

$$b = 0,077796 \frac{RT_c}{P_c}. \quad (9)$$

Для расчета парожидкостного равновесия и теплофизических свойств многокомпонентных систем коэффициенты  $a$ ,  $b$  фазы определяются по правилам смешения:

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1 - c_{ij}) y_i y_j (a_i a_j)^{0,5}, \quad (10)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N y_i b_i, \quad (11)$$

где  $N$  – число компонентов в смеси;  $c_{ij}$  – поправочный коэффициент парного взаимодействия,

призванный интегрально учесть особенности взаимодействия молекул разного строения и размера в смеси;  $a_i$  – значения коэффициента  $a$  для чистого  $i$ -го компонента:

$$a_i = a_{ci} \cdot \infty_i .$$

В дальнейшем будут проведены исследования адекватности описания уравнением состояния Пенга–Робинсона фазового равновесия различных газовых смесей с гелием и проанализирована возможность разработки модели фазового равновесия данных смесей гелия в тройных системах на базе данного уравнения.

В завершение отметим следующее:

- моделирование растворимости гелия в многокомпонентных смесях в программных

продуктах показывает достаточные расхождения с экспериментальными данными, что может приводить к некорректным показателям по энерго- и холодозатратам, а также к показателям уноса гелия с жидкими потоками. Данный факт требует более внимательного анализа результатов расчета, полученных при помощи моделирующих комплексов;

- анализ заложенных моделей расчета фазового равновесия в программных продуктах показал необходимость корректировки модели фазовых равновесий для газовых смесей, содержащих гелий;

- целесообразно выполнить разработку основных положений по корректировке модели расчета фазового равновесия и провести апробацию данных положений.

## Список литературы

1. Копша Д.П. Технология тонкой очистки гелия от азота и водорода для газовых месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока / Д.П. Копша // Сб. науч. ст. аспирантов и соискателей ООО «Газпром ВНИИГАЗ». – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011.
2. Копша Д.П. Основные положения к разработке уточненных параметров модели фазовых равновесий гелийсодержащих смесей с использованием уравнений состояния Пенга–Робинсона / Д.П. Копша, С.А. Сиротин, А.В. Мамаев и др. // Сб. науч. ст. аспирантов и соискателей ООО «Газпром ВНИИГАЗ». – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2012.
3. Копша Д.П. Исследование и моделирование фазового равновесия газовых смесей с гелием / Д.П. Копша, С.А. Сиротин, В.Н. Никифоров и др. // Применение методов математического моделирования и информатики для решения задач газовой отрасли. – М.: ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2012.
4. Никитина И.Е. Растворимость гелия в многокомпонентных углеводородных смесях с азотом при низких температурах и высоких давлениях. – М., 1973.
5. Knapp H. Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances / H. Knapp, R. Doring, J.M. Prausnitz et al. // Chemistry data series. – 1982. – V–VI.
6. Prausnitz J.M. Computer calculations for multicomponent vapor-liquid equilibria / J.M. Prausnitz, C.A. Eckert, R.V. Orye, J.P. O'Connell. – Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1967.

## References

1. Kopsha D.P. Technology of fine gas purification from nitrogen and hydrogen for the natural gas fields of the Eastern Siberia and the Far East / D.P. Kopsha // Collected scientific articles of Gazprom VNIIGAZ LLC post-graduates and applicants. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2011.
2. Kopsha D.P. Basics to the development of improved parameters for the phase equilibrium model of the helium-bearing mixtures using the Peng–Robinson equations of state / D.P. Kopsha, S.A. Sirotnin, A.V. Mamaev et al. // Collected scientific articles of Gazprom VNIIGAZ LLC post-graduates and applicants. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2012.
3. Kopsha D.P. Exploration and simulation of the helium gas mixtures phase equilibrium / D.P. Kopsha, S.A. Sirotnin, V.N. Nikiforov et al. // Application of mathematical simulation and informatics methods for gas industry tasks solving. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2012.
4. Nikitina I.E. Helium solubility in multicomponent hydrocarbon mixtures with nitrogen at low temperatures and high pressures / I.E. Nikitina. – Moscow, 1973.
5. Knapp H. Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances / H. Knapp, R. Doring, J.M. Prausnitz et al. // Chemistry data series. – 1982. – V. VI.
6. Prausnitz J.M. Computer calculations for multicomponent vapor-liquid equilibria / J.M. Prausnitz, C.A. Eckert, R.V. Orye, J.P. O'Connell. – Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1967.

УДК 661.214.23

Д.А. Скрипунов, О.Е. Филатова, М.Н. Алёхина

## Промышленный опыт дегазации серы на установках Клауса

Сера, образующаяся при окислении сероводорода в процессах переработки углеводородного сырья, должна быть очищена от растворенного в жидкой сере сероводорода. С этой целью применяются технологии дегазации с использованием азотистых соединений в качестве катализатора, в первых вариантах процесса – аммиака [1].

Считается, что аммиак негативно влияет на работу технологического оборудования из-за образования твердой фазы в жидкой сере в виде солей аммония. В результате снижаются производительность и срок службы перекачивающих насосов, увеличивается время простоя установок из-за необходимости очистки и замены оборудования. Недостатки и проблемы при эксплуатации стали основанием для поиска возможных вариантов безаммиачной технологии дегазации серы, совместимой с существующей технологической схемой получения серы по методу Клауса на российских газоперерабатывающих заводах.

Растворимость  $H_2S$  в жидкой сере имеет аномальную температурную зависимость [2] – растет с повышением температуры. Позднее [3] это явление было объяснено образованием в жидкой сере полисульфидов водорода – полимерных соединений со слабыми связями  $H_2S_x$ , где  $x = 2 \div 5$ .

Кинетическими исследованиями системы «жидкая сера – сероводород» при  $140\text{ }^\circ\text{C}$  доказано, что в начальный момент происходит физическое растворение сероводорода с быстрым достижением насыщения, затем медленное нарастание концентрации  $H_2S_x$  с периодом насыщения до 20 ч.

Таким образом, в жидкой сере одновременно находятся физически растворенный сероводород, количество которого с повышением температуры снижается, и полисульфид водорода, количество которого увеличивается с ростом температуры (рис. 1).

На установках получения серы по методу Клауса содержание ( $H_2S + H_2S_x$ ) в жидкой сере зависит от парциального давления сероводорода в технологическом газе и температуры в конденсаторах серы; среднее содержание, как правило, составляет 250–600 мг/кг.

Установлено [4], что для безопасного хранения и транспортирования жидкой серы концентрация  $H_2S$  не должна превышать 15 мг/кг. С 1994 г. в России максимально допустимая концентрация  $H_2S$  в жидкой сере ограничена 10 мг/кг.

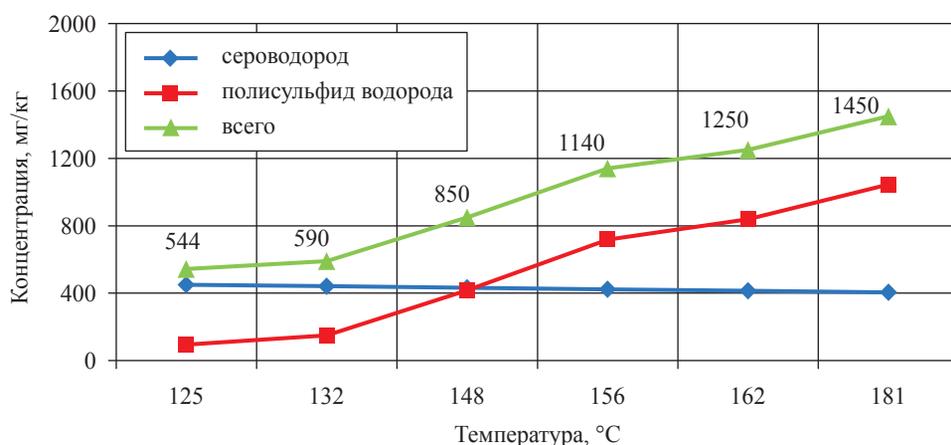


Рис. 1. Зависимость содержания ( $H_2S + H_2S_x$ ) в жидкой сере от температуры

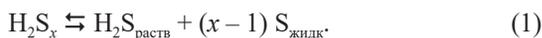
**Ключевые слова:**

дегазация, сера, установки Клауса, аммиак, полисульфид водорода, сероводород.

**Keywords:**

degasification, sulfur, Claus units, ammonia, hydrogen polysulfide, hydrogen sulfide.

Разложение полисульфида водорода происходит по реакции



Растворенный в жидкой сере сероводород десорбирует в газовую фазу:



Принципиально процесс дегазации жидкой серы заключается в ускорении разложения  $\text{H}_2\text{S}_x$  и выделения растворенного  $\text{H}_2\text{S}$  (методы интенсификации процесса приведены в табл. 1).

Процессы дегазации могут осуществляться непосредственно в яме либо во внешних модулях. Все процессы дегазации включают перемешивание и удаление десорбированного  $\text{H}_2\text{S}$  с потоком продувочного газа. Наибольшее распространение в промышленной практике получила продувка воздухом.

В общем случае технология дегазации разделяется на процессы периодического и непрерывного действия.

Сера из конденсаторов установки Клауса через гидрозатворы поступает в яму суточного хранения, откуда перекачивается насосами в яму дегазации (**процесс периодического действия**).

В процессах непрерывного действия сера поступает в яму дегазации, имеющую несколько секций и оборудованную системой автоматизированного контроля уровня жидкой серы.

Одним из первых процессов дегазации, широко примененных на практике, стал **процесс SNEA** [5, 6]. Его периодическая схема в базовом варианте реализована на российских газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) (рис. 2, табл. 2).

Аммиак как катализатор процесса дегазации в разработанных позднее процессах не используется.

Приведем схемы и характеристику наиболее распространенных процессов.

Современная модификация процесса SNEA – **процесс Aquisulf** (Lurgi) непрерывного действия с применением жидкого катализатора на основе органических соединений азота; твердая фаза в процессе дегазации не образуется (рис. 3, табл. 3) [6, 7].

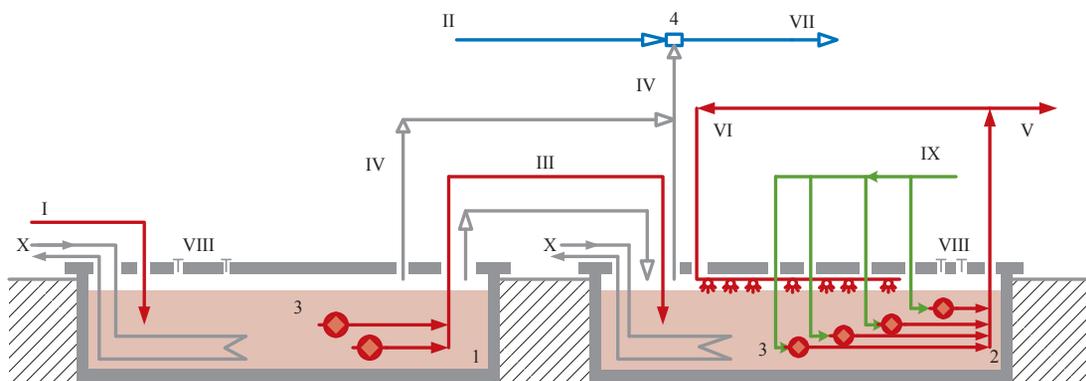
В **процессе Shell** (Jacobs Engineering) с 1980 г. катализатор не используется (рис. 4, табл. 4) [8].

Дегазация проходит по непрерывной схеме в отпарных колоннах; воздух подается через барботеры на дне колонны с избыточным давлением (0,05 МПа). Вместо ям возможно использование аппаратов, расположенных над землей.

Таблица 1

### Методы интенсификации процесса дегазации жидкой серы

Действующий фактор	Метод воздействия	Результат
Массообмен в системе «газ – жидкость»	Принудительная циркуляция жидкой серы, диспергирование жидкой серы в газовую фазу	Увеличение площади поверхности контакта фаз
	Использование перемешивающих устройств	
	Барботаж продувочного газа, содержащего окислитель, через слой жидкой серы	
	Использование твердой фазы с развитой поверхностью (контактные аппараты)	
Каталитическое (химическое) воздействие	Использование реагентов для разрушения полисульфидов водорода (азотистые основания)	Повышение скорости разложения $\text{H}_2\text{S}_x$ . Образование твердой фазы и отложение аммонийных солей внутри аппаратов, трубопроводов и узлов установок при использовании аммиака. Современные катализаторы не приводят к образованию твердой фазы
	Использование газов-окислителей и (или) катализатора процесса Клауса	Увеличение площади поверхности контакта фаз. Окисление растворенного $\text{H}_2\text{S}$
Охлаждение	Предварительное охлаждение жидкой серы перед вводом в узел дегазации	Увеличение растворимости газа-окислителя



**Рис. 2. Принципиальная технологическая схема процесса SNEA:**  
 1 – яма суточного хранения серы; 2 – яма дегазации; 3 – насосы; 4 – паровой эжектор;  
 I – жидкая сера из гидрозатворов установки получения серы; II – водяной пар;  
 III – жидкая сера в яму дегазации; IV – газ дегазации; V – дегазированная сера  
 в резервуар временного хранения; VI – циркуляция жидкой серы во время дегазации;  
 VII – газ дегазации в печь дожига; VIII – забор воздуха; IX – газообразный аммиак;  
 X – пар низкого давления

Таблица 2

**Характеристика процесса SNEA**

Общая характеристика	
Тип процесса	Периодический
Время дегазации, ч	До 18
Расположение модуля	Интегрирован в яму (емкость)
Действующий фактор	Метод реализации
Массообмен в системе «газ – жидкость»	Перемешивание за счет циркуляции жидкой серы
	Диспергирование жидкой серы через форсунки в газовое пространство ямы
Каталитическое (химическое) воздействие	Использование аммиака для разрушения связей в полисульфиде водорода
Давление	Разрежение в газовом пространстве над поверхностью жидкой серы
Преимущества	Недостатки
Возможность интеграции процесса с существующими емкостями хранения серы	Наличие форсунок; периодичность действия; использование катализатора, образование твердой фазы; материалоемкость

В процессе Amoco (BP – Black&Veatch, Ortloff) используется внешний контактный аппарат, в котором расположен неподвижный слой катализатора Клауса – активного оксида алюминия (рис. 5, табл. 5) [6, 9]. Недегазированная сера и воздух поступают в контактный аппарат снизу. Дегазированная сера через сток перетекает в гидрозатвор и далее самотеком в секцию дегазированной жидкой серы, оборудованную в яме дегазации.

В процессе HySpec (Enersul, ранее – Procor) используется каскад из нескольких емкостных реакторов, как правило, из четырех (рис. 6, табл. 6) [10]. Недегазированная сера подается в первый реактор, а далее самотеком

проходит через последующие реакторы и стекает в серную яму временного хранения. Все реакторы имеют закрытую емкость с электрической мешалкой.

Процесс D’GAASS разработан фирмой Goar, Allison & Associates, Inc. (рис. 7, табл. 7) [6, 11]. Осушенный воздух и сера подаются встречными потоками. Поток воздуха обеспечивает перемешивание серы и отгонку непрореагировавшего сероводорода. Повышенное давление позволяет возвращать поток газов дегазации не в печь дожига, как в других процессах, а в первичную печь установки Клауса, что снижает эмиссию диоксида серы в атмосферу.

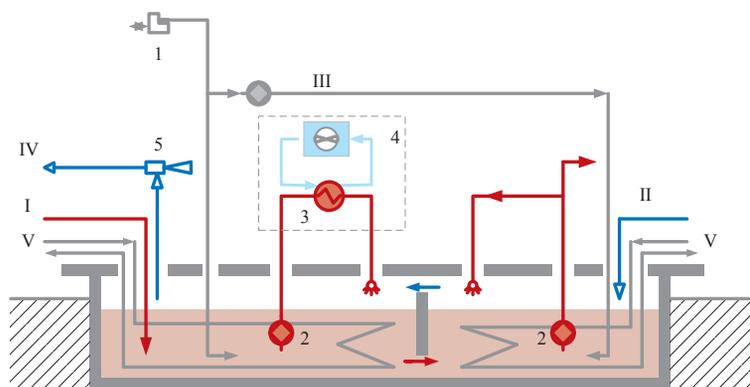


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема процесса Aquisulf:

1 – насос подачи жидкого катализатора; 2 – насос жидкой серы; 3 – теплообменник для охлаждения жидкой серы; 4 – воздушный конденсатор пара; 5 – паровой эжектор; I – жидкая сера из гидрозатворов установки получения серы; II – воздух (или отходящий газ установки получения серы); III – жидкий катализатор Aquisulf; IV – газ дегазации в печь дожига; V – пар низкого давления

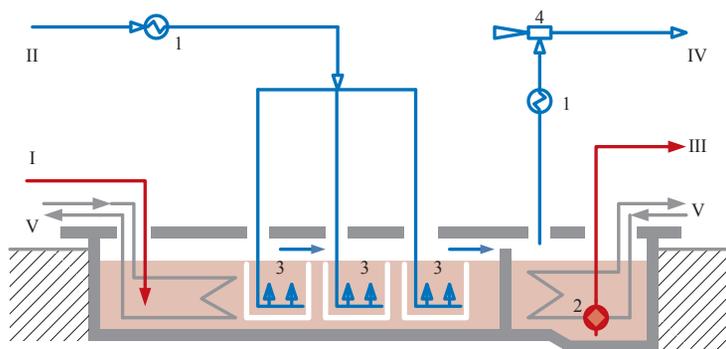


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема процесса Shell:

1 – нагреватель; 2 – насос дегазированной серы; 3 – отпарная колонна; 4 – паровой эжектор; I – жидкая сера из гидрозатворов установки получения серы; II – воздух; III – дегазированная сера; IV – газ дегазации в печь дожига; V – пар низкого давления

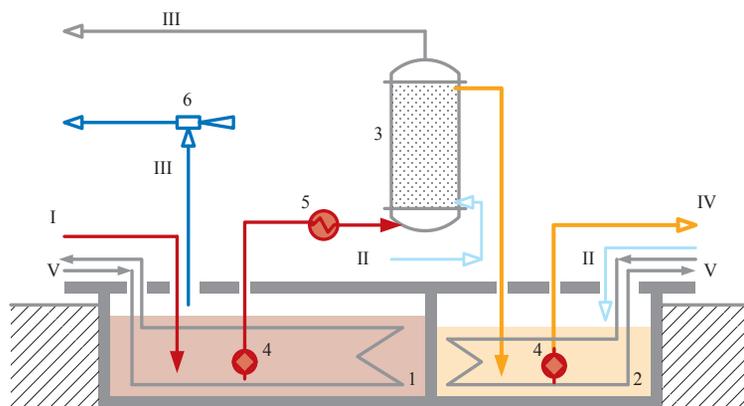


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема процесса Amoco:

1, 2 – секции ямы дегазации; 3 – контактный аппарат с катализатором для реакции Клауса; 4 – насос для перекачки жидкой серы; 5 – теплообменник; 6 – паровой эжектор; I – жидкая сера из гидрозатворов установки получения серы; II – воздух; III – газ дегазации в печь дожига; IV – дегазированная жидкая сера; V – пар низкого давления

Таблица 3

**Характеристика процесса Aquisulf**

Общая характеристика	
Тип процесса	Непрерывный
Время дегазации, ч	До 9
Расположение модуля	Интегрирован в яму (емкость)
Действующий фактор	Метод реализации
Массообмен в системе «газ – жидкость»	Перемешивание за счет циркуляции жидкой серы
	Диспергирование жидкой серы через форсунки в газовое пространство ямы
Каталитическое (химическое) воздействие	Для снижения времени дегазации используется жидкий катализатор Aquisulf
Давление	Разрежение в газовом пространстве над поверхностью жидкой серы
Преимущества	Недостатки
Возможность интеграции процесса с существующими емкостями хранения серы	Наличие форсунок; материалоемкость

Таблица 4

**Характеристика процесса Shell**

Общая характеристика	
Тип процесса	Непрерывный
Время дегазации, ч	До 10
Расположение модуля	Интегрирован в яму (емкость) или внешнее
Действующий фактор	Метод реализации
Массообмен в системе «газ – жидкость»	Барботаж воздуха через слой жидкой серы
	Интенсивное перемешивание за счет многократной вертикальной циркуляции жидкой серы
Давление	Разрежение в газовом пространстве над поверхностью жидкой серы
Преимущества	Недостатки
Проводится без использования катализатора; небольшое время дегазации; технология может быть интегрирована с существующими емкостями хранения серы	Материалоемкость; воздушные распределительные устройства находятся в контакте с жидкой серой

Таблица 5

**Характеристика процесса Amoco**

Общая характеристика	
Тип процесса	Непрерывный
Время дегазации, ч	10
Расположение модуля	Интегрирован в яму (емкость) либо внешнее
Действующий фактор	Метод реализации
Массообмен в системе «газ – жидкость»	Увеличение поверхности контакта фаз за счет использования в колонне катализатора процесса Клауса
Охлаждение	Предварительное охлаждение жидкой серы перед вводом в узел дегазации
Каталитическое (химическое) воздействие	Окисление растворенного H <sub>2</sub> S
Преимущества	Недостатки
Непрерывность процесса; небольшое время дегазации	Необходимо свободное пространство для установки внешнего модуля; энергоемкость

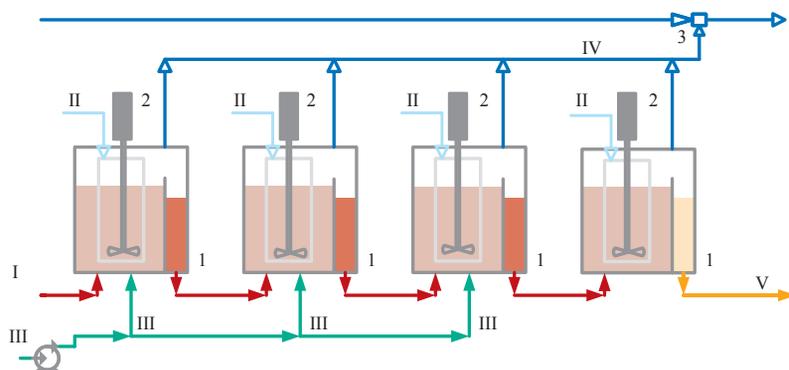


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема процесса NuSpec:  
1 – реактор; 2 – электрическая мешалка; 3 – паровой эжектор; I – жидкая сера из гидрозатворов установки получения серы; II – воздух; III – амино-содержащий катализатор; IV – газ дегазации в печь дожига; V – дегазированная сера

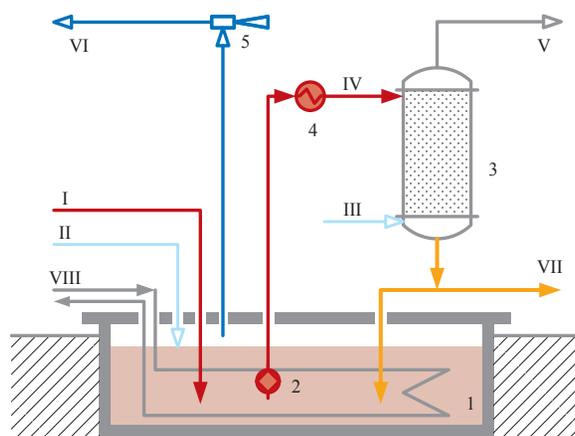


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема процесса D'GAASS:  
1 – яма дегазации; 2 – насос; 3 – контактная колонна; 4 – теплообменник; 5 – паровой эжектор; I – жидкая сера из гидрозатворов установки получения серы; II – продувочный воздух; III – осушенный воздух под давлением; IV – жидкая сера в контактную колонну; V – газ дегазации на установку получения серы; VI – газ дегазации в печь дожига; VII – дегазированная сера; VIII – пар низкого давления

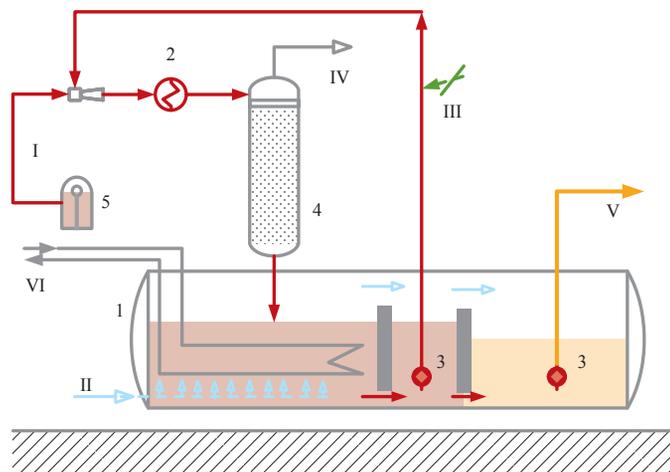


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема процесса Worley Parsons:  
1 – колонна дегазации; 2 – теплообменник; 3 – насос; 4 – контактная колонна; 5 – гидрозатвор установки получения серы; I – жидкая сера из гидрозатворов установки получения серы; II – воздух; III – ввод катализатора; IV – газ дегазации на установку получения серы и/или в печь дожига; V – дегазированная сера; VI – пар низкого давления

Таблица 6

**Характеристика процесса НуСрес**

Общая характеристика	
Тип процесса	Непрерывный
Время дегазации, ч	До 1
Расположение модуля	Внешнее
Действующий фактор	Метод реализации
Массообмен в системе «газ – жидкость»	Использование механических перемешивающих устройств
Каталитическое (химическое) воздействие	Разрушение полисульфида водорода под действием жидких аминов (3–5 ppm)
Давление	Разрежение в газовом пространстве реактора
Преимущества	Недостатки
Малое время дегазации	Наличие движущихся частей в контакте с серой; энергоёмкость; материалоемкость; использование катализатора

Таблица 7

**Характеристика процесса D'GAASS**

Общая характеристика	
Тип процесса	Непрерывный
Время дегазации, ч	До 10
Расположение модуля	Внешнее
Действующий фактор	Метод реализации
Массообмен в системе «газ – жидкость»	Увеличение поверхности контакта фаз за счет использования в колонне твердой фазы с развитой поверхностью (и/или катализатора процесса Клауса)
Охлаждение	Предварительное охлаждение жидкой серы перед вводом в узел дегазации
Каталитическое (химическое) воздействие	Окисление растворенного H <sub>2</sub> S
Преимущества	Недостатки
Малое время дегазации; отсутствие катализатора дегазации; непрерывность	Необходимо свободное пространство для установки внешнего модуля; энергоёмкость; новый, не апробированный в промышленной эксплуатации процесс

Таблица 8

**Характеристика процесса Worley Parsons (RSC-D™)**

Общая характеристика	
Тип процесса	Непрерывный
Время дегазации, ч	До 10
Расположение модуля	Внешнее
Действующий фактор	Метод реализации
Массообмен в системе «газ – жидкость»	Увеличение поверхности контакта фаз за счет использования в колонне твердой фазы с развитой поверхностью и/или катализатора процесса Клауса
	Барботаж воздуха через слой жидкой серы
	Интенсивное перемешивание за счет многократной вертикальной циркуляции жидкой серы
	Рециркуляция части дегазированной серы и смешение с потоками серы из конденсаторов установки Клауса
Охлаждение	Предварительное охлаждение жидкой серы перед вводом в узел дегазации
Каталитическое (химическое) воздействие	Окисление растворенного H <sub>2</sub> S
	Использование жидкого катализатора для разложения полисульфидов водорода

**Процесс Worley Parsons** с патентованной системой сбора жидкой серы (RSC-D™) на базе процесса ExxonMobil иллюстрирует перспективные направления развития процессов дегазации, в которых использован положительный опыт существующих производств (рис. 8, табл. 8) [12].

Таким образом, в качестве перспективных приемов технологии дегазации серы предполагаются следующие методы:

- использование наземных аппаратов, что исключает риски их разрушения под действием климатических колебаний температуры и грунтовых вод;
- увеличение поверхности контакта фаз во внешних колоннах, встречные потоки серы и воздуха;
- барботаж воздуха в слое серы вместо разбрызгивания;
- предварительное охлаждение серы перед контактной колонной, что повышает растворимость кислорода.

Как было отмечено, на действующих установках ГПЗ ОАО «Газпром» реализован процесс дегазации жидкой серы по технологии SNEA.

Согласно технической документации, жидкая сера, полученная на установке, самотеком поступает по трубопроводам в приемную яму суточного хранения, откуда перекачивается насосами по обогреваемому трубопроводу в яму дегазации.

В яме дегазации происходят удаление сероводорода и разрушение полисульфидов водорода путем многократной циркуляции жидкой серы. На вход работающих насосов подается газообразный аммиак.

В табл. 9 приведена сравнительная характеристика реализованного на газоперерабатывающем заводе ОАО «Газпром» процесса и современных процессов дегазации.

Анализ полученных данных показал следующее:

- наиболее простым способом достижения необходимой степени дегазации без использования аммиака является интенсификация режима продувки слоя жидкой серы воздухом с повышением поверхности контакта «жидкая сера – воздух»;
- применение безаммиачной технологии дегазации с минимальными изменениями существующего на ГПЗ процесса возможно на базе процессов Aquisulf и Shell. Для их внедрения необходимы объединение ям суточного хранения и дегазации, а также создание дополнительных технологических узлов.

Разработка применяемой на российских ГПЗ технологии относится к середине 1970-х гг. В то время наличие аммиака в системе считалось обязательным условием и никем не оспаривалось. Массообмен в системе «жидкая сера – воздух» при интенсивном перемешивании без аммиака в течение 24 ч подробно не изучался. Поэтому на начальном этапе исследований авторами было принято решение о проведении сравнительных испытаний уровня дегазации серы с добавлением аммиака (в соответствии с проектом) и в его отсутствие, что должно определить возможности существующей технологии, оценить необходимость использования аммиака и объемы его подачи.

Исследования на действующих промышленных установках проводились в два этапа.

На первом изучалась динамика снижения концентрации сероводорода при ведении процесса по проектной схеме с подачей аммиака в течение 16 ч и со снижением времени подачи аммиака до 8 ч. Результаты испытаний приведены на рис. 9.

За 8 ч дегазации с аммиаком (рис. 9б) концентрация сероводорода снижается до 13–15 мг/кг, в последующее время требуемый

Таблица 9

### Характеристика процессов дегазации

Процесс	Тип процесса	Образование твердой фазы	Модуль дегазации		Интегрирование с существующим на ГПЗ ОАО «Газпром» процессом
			яма	внешний аппарат	
SNEA	Периодический	+	+	–	+
Aquisulf	Непрерывный	–	+	–	+
Shell	Непрерывный	–	+	–	+
Amoco	Непрерывный	–	+	+	–
HуSpec	Непрерывный	–	–	+	–
D'GAASS	Непрерывный	–	+	+	–

уровень дегазации серы достигается к 14 ч процесса независимо от наличия аммиака в системе.

На втором этапе первые 8 и 10 ч процесс проводили без аммиака, затем после отбора пробы серы на анализ подача аммиака возобновлялась в течение 6 и 4 ч (рис. 10).

Проведение процесса без аммиака в течение 8 ч снижает концентрацию сероводорода до 17 мг/кг, затем в течение 6 ч дегазация проводилась с подачей аммиака. Так же, как и на первом этапе испытаний, концентрация сероводорода становится ниже 10 мг/кг к 14 ч (рис. 10а).

Проведение процесса без аммиака позволяет получить требуемый результат по концентрации сероводорода к 10 ч процесса (рис. 10б), последующего добавления аммиака не потребовалось, но оно было проведено по настоянию руководства ГПЗ с целью снижения рисков и получения дополнительных гарантий по срокам отгрузки серы.

Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет определить несколько важных закономерностей.

Во-первых, независимо от наличия в системе аммиака массообмен между  $H_2S_{\text{раств}}$  и  $H_2S_{\text{газ}}$  по реакции (2) протекает достаточно эффективно – около 90 % растворенного сероводорода переходит в газовую фазу в первые 8 ч дегазации. Падение концентрации  $H_2S$  ниже 10 мг/кг достигается за 14 ч.

Во-вторых, получение требуемого уровня дегазации жидкой серы возможно и в отсутствие аммиака.

На основании проведенных исследований можно рекомендовать следующие варианты ведения процесса дегазации серы:

- 1) снижение расхода аммиака на 50 % – подача аммиака в первые 8 ч процесса;
- 2) исключение подачи аммиака при гарантированно эффективной работе насосного оборудования.

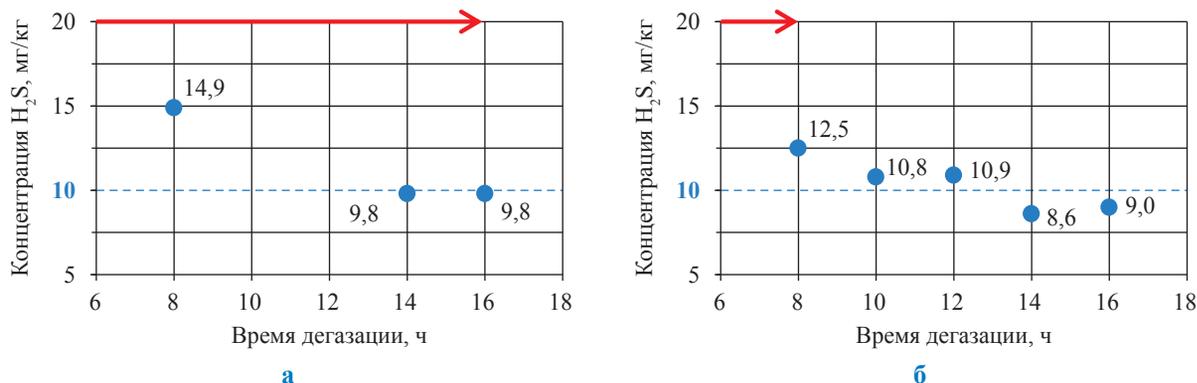


Рис. 9. Концентрация сероводорода в жидкой сере (исходная концентрация – 120 мг/кг), подача аммиака с начала дегазации:

а – по проектной схеме в течение 16 ч; б – со снижением времени подачи до 8 ч

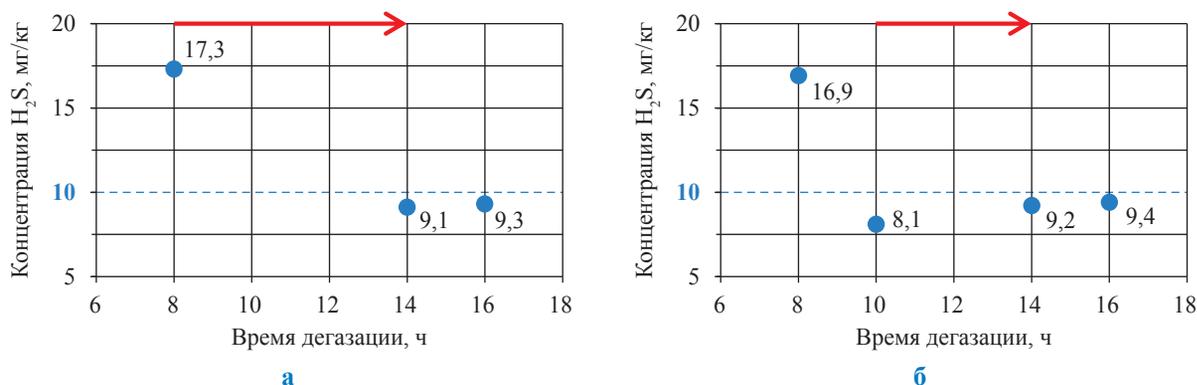


Рис. 10. Концентрация сероводорода в жидкой сере (исходная концентрация – 150 мг/кг), подача аммиака: а – после 8 ч; б – после 10 ч дегазации без аммиака

## Список литературы

1. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы / В.Р. Грунвальд. – М.: Химия, 1992. – 272 с.
2. Fanelli R. Solubility of hydrogen sulphide in sulphur / R. Fanelli // *Ind. and Chem.* – 1949. – V. 41. – № 9. – P. 2031–2033.
3. Wiewiorowski T.K. The sulfur-hydrogen sulfide system / T.K. Wiewiorowski, F.J. Tuoro // *J. of Phys. Chem.* – 1966. – V. 70. – № 1. – P. 234–238.
4. Lagas J.A. Stop emissions from liquid sulfur / J.A. Lagas // *Hydrocar. process.* – 1982. – V. 195. – № 5. – P. 85–89.
5. King F.W. H<sub>2</sub>S removal from liquid sulphur / F.W. King // *Energy process.* – 1974. – № 4. – P. 40–42.
6. Fenderson S. Sulfur degassing retrofit made easy with the D'GAASS process / S. Fenderson, T. Allison // *Int. Sulphur'2000 conf.* – San Francisco, USA, 2000. – P. 247–261.
7. Nougayrede J. Liquid catalyst efficiently removes H<sub>2</sub>S from liquid sulfur / J. Nougayrede, R. Voirin // *Oil & Gas Journal.* – July 1989.
8. Johnson J.E. A comparison of the established sulfur degassing technologies / J.E. Johnson, N.A. Hatcher // *Laurence Reid gas conditioning conf.* – Normal, USA, 2000. – P. 145–165.
9. Пат. 5935548 США, МКИ СО 1В 17/02. Method for removing hydrogen sulfide from molten sulfur / D.A. Franklin, N.A. Hatcher; Black & Veatch Pritchard, Inc. – Заявл. 11.03.98; опублик. 10.08.99.
10. Irani J.P. Features and performance of commercial HySpec™ systems for degassing liquid sulphur / J.P. Irani, S.A. DePaoli, M.W. Arseneau // *Int. Sulphur'95 conf.* – Abu Dhabi, 1995. – P. 21–29.
11. Пат. 5932967 USA, МКИ СО 1В 17/02. Process for the high pressure degassing of hydrogen sulfide from liquid sulfur / E. Nasato; Goar, Allison & Associates, Inc. – Заявл. 19.09.95; опублик. 27.05.97.
12. A new standard for sulphur collection systems with integrated Degassing (RSC-D)<sup>TM</sup>. – [www.worleyparsons.com](http://www.worleyparsons.com)

## References

1. Grunvald V.R. Gas sulfur technology / V.R. Grunvald. – Moscow: Khimia, 1992. – 272 p.
2. Fanelli R. Solubility of hydrogen sulphide in sulphur / R. Fanelli // *Ind. and Chem.* – 1949. – V. 41. – № 9. – P. 2031–2033.
3. Wiewiorowski T.K. The sulfur-hydrogen sulfide system / T.K. Wiewiorowski, F.J. Tuoro // *J. of Phys. Chem.* – 1966. – V. 70. – № 1. – P. 234–238.
4. Lagas J.A. Stop emissions from liquid sulfur / J.A. Lagas // *Hydrocar. process.* – 1982. – V. 195. – № 5. – P. 85–89.
5. King F.W. H<sub>2</sub>S removal from liquid sulphur / F.W. King // *Energy process.* – 1974. – № 4. – P. 40–42.
6. Fenderson S. Sulfur degassing retrofit made easy with the D'GAASS process / S. Fenderson, T. Allison // *Int. Sulphur'2000 conf.* – San Francisco, USA, 2000. – P. 247–261.
7. Nougayrede J. Liquid catalyst efficiently removes H<sub>2</sub>S from liquid sulfur / J. Nougayrede, R. Voirin // *Oil & Gas Journal.* – July 1989.
8. Johnson J.E. A comparison of the established sulfur degassing technologies / J.E. Johnson, N.A. Hatcher // *Laurence Reid gas conditioning conf.* – Normal, USA, 2000. – P. 145–165.
9. Pat. 5935548 US, CO 1B 17/02. Method for removing hydrogen sulfide from molten sulfur / D.A. Franklin, N.A. Hatcher; Black & Veatch Pritchard, Inc. – App. 11.03.98; pub. 10.08.99.
10. Irani J.P. Features and performance of commercial HySpec™ systems for degassing liquid sulphur / J.P. Irani, S.A. DePaoli, M.W. Arseneau // *Int. Sulphur'95 conf.* – Abu Dhabi, 1995. – P. 21–29.
11. Pat. 5932967 US, CO 1B 17/02. Process for the high pressure degassing of hydrogen sulfide from liquid sulfur / E. Nasato; Goar, Allison & Associates, Inc. – App. 19.09.95; pub. 27.05.97.
12. A new standard for sulphur collection systems with integrated Degassing (RSC-D)<sup>TM</sup>. – [www.worleyparsons.com](http://www.worleyparsons.com)

УДК 550.831.23

**И.Е. Кузнецов, Д.А. Кузнецов, М.Д. Боруздина, Д.С. Бобров**

## **Использование методов гравиразведки для исследования распределения плотности серы на серных картах**

Сера является одним из основных видов химического сырья наряду с нефтью, углем, поваренной солью, известняком. Уровень производства и потребления серы может служить показателем уровня развития государства, в том числе уровня развития химической промышленности.

Потребление серы в 2012 г. в Российской Федерации составило около 2,7 млн т.

Повышение точности определения количества серы, хранящейся на складах, является актуальной задачей, решение которой позволит повысить эффективность учета и логистики поставок серы потребителям.

Используемые в настоящее время методики определения количества серы сводятся в основном к определению объема серного склада. Необходимое при расчете массы серы значение плотности вычисляется на основе усреднения плотностей нескольких проб серы, отобранных в разных местах серного склада (серной карты). Так как склады имеют правильную геометрическую форму, то определение их объема геодезическими методами не представляет особой сложности и может быть выполнено с высокой точностью. Соответственно, считается, что масса серы на складе, получаемая умножением вычисленного объема склада на среднюю плотность серы на складе, позволяет достаточно точно рассчитать количество серы на серной карте. При этом вопрос, насколько найденная на основе единичных замеров средняя плотность серы отражает реальное распределение плотности по объему серной карты, до сих пор оставался за рамками производимых определений количества серы на складах.

В связи с актуализацией вопросов точности и достоверности определения количества серы при инвентаризации складов в настоящей статье впервые была предпринята попытка изучения распределения плотности серы по объему серной карты. Предварительный анализ используемых в настоящее время геофизических методик показал, что единственным методом, позволяющим непосредственно определить объемное распределение плотности серы на серных картах, является высокоточная гравиметрическая съемка (гавиразведка) – один из основных геофизических методов, обычно применяемых при геологоразведочных работах для изучения геологического строения территории.

Предпосылкой для использования гравиметрического метода служит тот факт, что любой объект, любое тело, имеющие массу, обладают гравитационными свойствами (так называемым гравиметрическим эффектом). Величина гравиметрического эффекта зависит от размеров тела и его плотности. Применительно к текущей задаче для определения распределения плотности серы необходимо измерить объем серного тела и установить плотность серы путем решения обратной задачи гавиразведки. Согласно установленным данным зависимость изменения гравитационного поля от изменения плотности носит линейный характер. Это позволяет утверждать, что поставленная задача имеет единственное решение [1].

Результаты предварительного моделирования показали, что для тела в форме усеченной пирамиды со стороной основания 100 м и высотой 7 м (средний оценочный размер для используемых в настоящее время в Российской Федерации серных карт) и при плотности 2 г/см<sup>3</sup> (средняя плотность комовой серы на складах)

**Ключевые слова:**

гавиразведка, серная карта, аномалия силы тяжести, комовая сера.

**Keywords:**

gravity measurements, sulfur storage places, anomaly of gravity, lump sulfur.

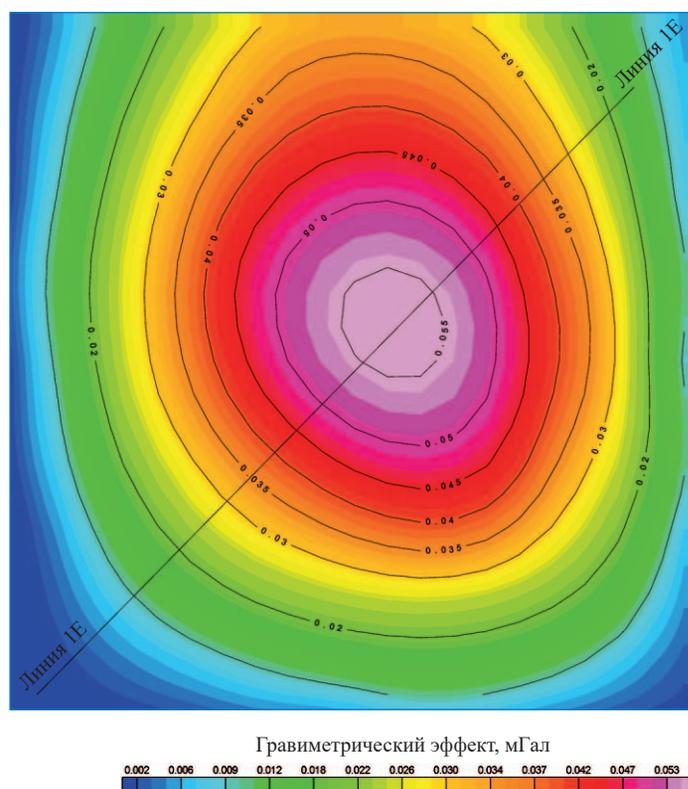


Рис. 1. Гравиметрический эффект, образуемый серным отвалом

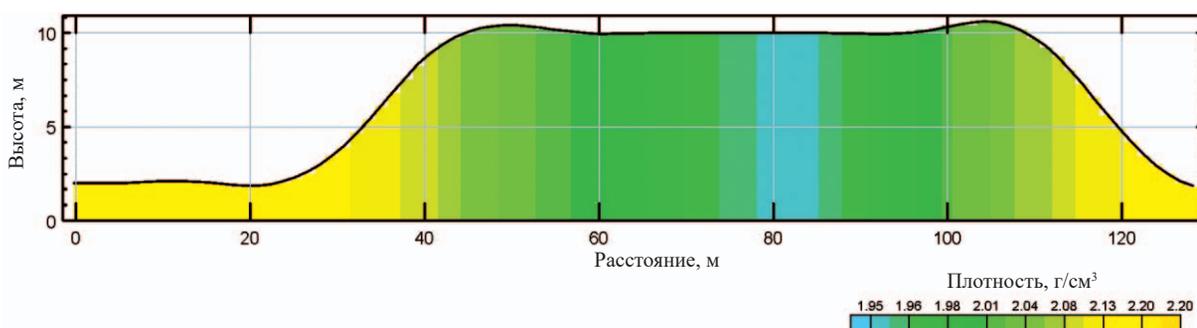


Рис. 2. Изменение плотности серы по линии 1Е (см. рис. 1)

гравиметрический эффект составляет 60 мкГал (рис. 1, 2). Это дает возможность зафиксировать его с помощью современного оборудования.

Начиная с 1990-х гг. все гравиметрические организации проводят съемку гравиметрами CG-3 и CG-5 канадской фирмы Scintrex, полностью вытеснившими кварцевые астазированные гравиметры ГРК-2 отечествен-

ного производства. Сравнительные технические характеристики гравиметров даны в табл. 1. Наиболее подходящими для проведения натуральных гравиметрических измерений на серных картах, где гравиметрический эффект относительно мал, являются гравиметры CG-5, обладающие необходимой для проведения измерений гравитационного поля серных карт чувствительностью и стабильностью.

Таблица 1

#### Основные характеристики гравиметров

Тип гравиметра	Аппаратурная погрешность (мГал)	Сползание нуля-пункта
ГРК-2	0,02–0,03	Линейное (2 ч)
CG-3	0,006–0,009	Линейное (5–7 ч)
CG-5	0,005	Линейное (6–7 ч)

Таблица 2

## Основные технические параметры гравиметров CG-5

Параметр	Значение
Разрешение прибора	0,001 мГал
Погрешность измерений	0,005 мГал
Диапазон измерений	Около 8000 мГал
Температурная компенсация (термостатирование)	Есть
Дискретность накопления и усреднения данных	Одно измерение в секунду
Фильтрация «выбросов»	Есть
Непрерывная коррекция наклона	Есть
Поправки за лунно-солнечные вариации	Есть
Внутренняя память	До 12 Мб

Основные характеристики этих гравиметров приведены в табл. 2.

Опытные работы по гравиметрической съемке серных карт проводились на базе складов Астраханского газоперерабатывающего завода (ГПЗ).

Гравиметрические измерения выполнялись тремя автоматическими термостатированными гравиметрами CG-5, предварительно отобранными по результатам предполетных испытаний.

Для проведения гравиметрических измерений на поверхности, бортах и подошве серной карты была разбита сеть пунктов наблюдения (гравиметрических замеров) с размером ячейки  $5 \times 5$  м, разреженная до сети  $10 \times 10$  м за ее пределами (рис. 3). Общее число пунктов наблюдения составляло 172. Густота сети задавалась исходя из размеров тела и величины ожидаемой аномалии. На 172 пунктах рядовой съемки было выполнено 312 наблюдений,

каждое из которых состояло из 5 гравиметрических замеров. При этом 103 пункта рядовой съемки, на которых было выполнено 243 наблюдения, находились на кровле серного тела. Контрольные измерения выполнены в объеме 32 %. Точность рядовой сети (точность определения среднего значения на пункте наблюдения) составила 1,5 мкГал.

Учитывая особенности рельефа местности (сильные перепады высот в непосредственной близости от пунктов наблюдения), в каждое наблюдаемое значение силы тяжести была введена поправка за рельеф.

Для приведения результатов наблюдений к единому уровню создавалась сеть рядовых опорных пунктов наблюдений. Точность определения силы тяжести на опорных пунктах была в полтора-два раза выше, чем точность замеров на рядовых пунктах, что достигалось увеличением числа повторных замеров в этих пунктах.

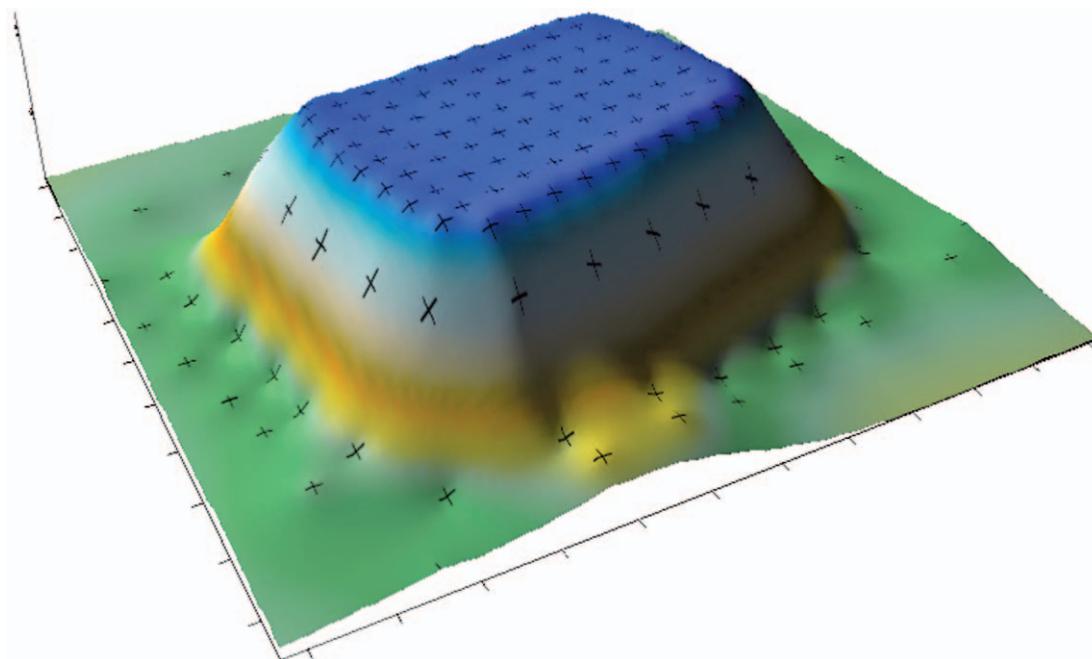


Рис. 3. Разбивка пунктов наблюдения на поверхности серной карты

Рядовые последовательности замеров (рейсы) начинались и заканчивались на опорных пунктах. Наблюдения проводились преимущественно по прямолинейным профилям, ориентированным в крест простирания исследуемых объектов. Количество контрольных измерений по рядовой сети устанавливалось в объеме 3–5 %. На отдельных участках, связанных с особенностями рельефа серной карты, сеть рядовых наблюдений сгущалась с целью сохранения выбранной точности замеров.

Данные, характеризующие качество собранного полевого гравиметрического материала, приведены в табл. 3.

Так как точность определения координат (и особенно высот пунктов наблюдений) существенно влияет на точность гравиметрической съемки, то для планово-высотной привязки пунктов наблюдений использовались высокоточные спутниковые геодезические измерения на основе спутниковых систем глобального позиционирования (GPS).

Определение координат рядовых пунктов наблюдения гравиметрами было выполнено с помощью GPS-приемника Trimble R8. Точность определения планового и высотного положений составляла 7 и 11 мм соответственно. Контрольные измерения были выполнены в объеме 7 % (табл. 4).

При анализе геодезических данных, полученных по результатам обработки спутниковых наблюдений, определялись плановые координаты и высоты гравиметрических пунктов. По мере накопления измеренных данных составлялся отчетный каталог высот гравиметрических пунктов. По окончании полевых работ была составлена предварительная ведомость основных и контрольных спутниковых измерений с оценкой точности.

После проведения полевых работ производилась камеральная обработка собранных геодезических данных, включающая:

- анализ предварительно обработанных материалов спутниковых измерений с оценкой точности;
- проверку соответствия данных полевых журналов значениям, введенным в программу обработки, и исправление последних в случае обнаружения ошибки;
- составление окончательных каталогов координат и высот гравиметрических пунктов.

Обработка спутниковых измерений производилась в режимах «Статика» и «Кинематика».

Всего с помощью GPS-приемника Trimble R8 было измерено 274 пункта (в том числе 172 рядовых), тахеометром Trimble TS635 в безотражательном режиме – 233 пункта. По результатам измерений была получена планово-высотная схема серной карты (рис. 4).

Серная карта представляла собой усеченную пирамиду высотой 8,5 м с размерами по нижнему основанию – 77 × 66 м, верхнему – 54 × 36 м.

При обработке геофизических данных определялись аномальные значения силы тяжести ( $\Delta g_a$ ), которые получаются при вычитании из наблюдаемых величин ( $g_n$ ) нормальных значений силы тяжести ( $\gamma_0$ ), приведенных к физической поверхности Земли.

Нормальное значение силы тяжести учитывалось по формуле Гельмерта, мГал [2]:

$$\gamma_0 = 978030(1 + 0,005302\sin^2\varphi - 0,000007\sin^22\varphi) - 14, \quad (1)$$

где  $\varphi$  – широта точки определения тяжести.

Корректируя  $\gamma_0$  редукцией в свободном воздухе, получали нормальное значение силы

Таблица 3

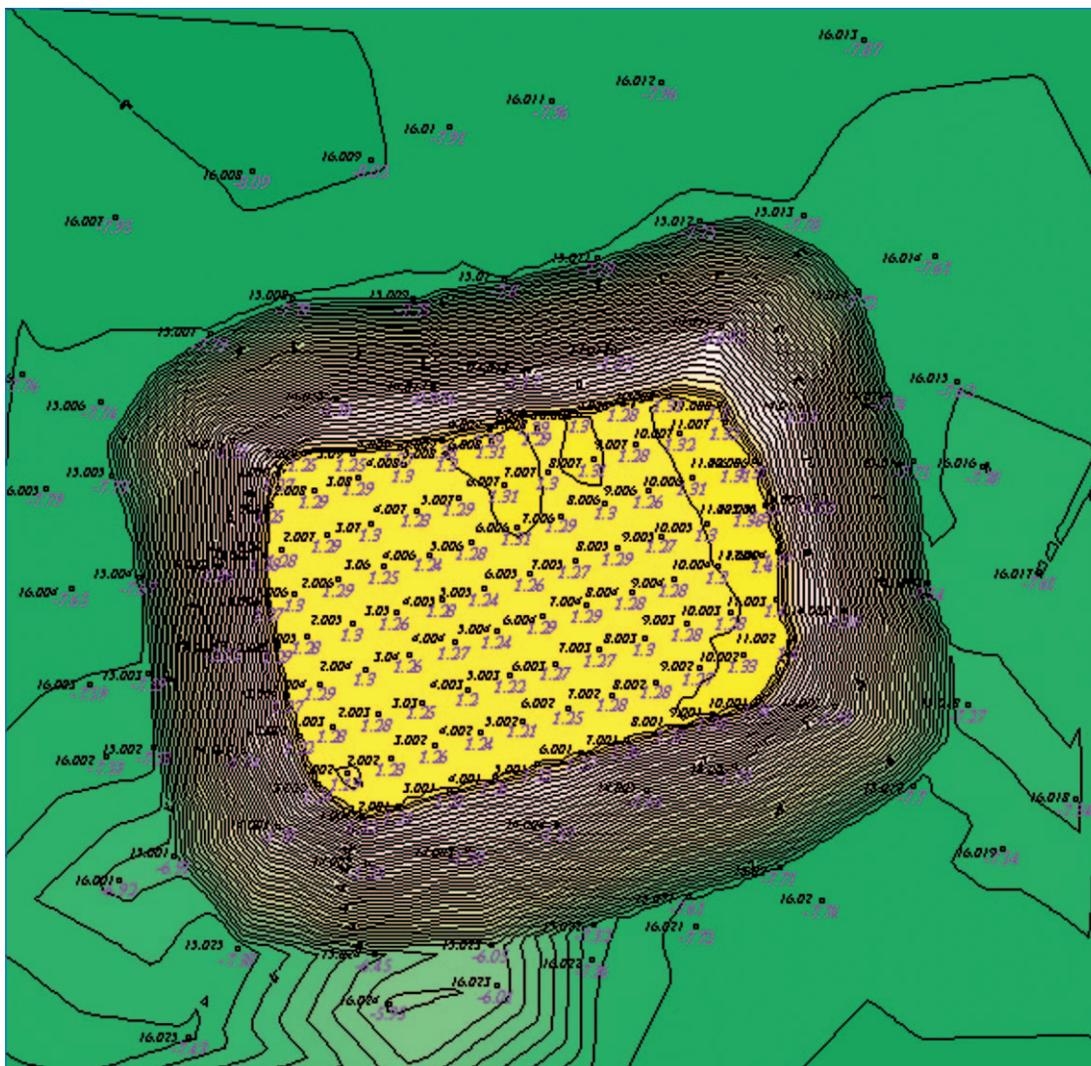
### Среднеквадратические погрешности гравиметрической съемки

Наименование объекта работ	Среднеквадратическая погрешность единичного измерения, $\varepsilon_{ед}$ , мГал	Результативная среднеквадратическая погрешность, $\varepsilon_{рез}$ , мГал
Опорная сеть	±0,0021	±0,0007
Рядовая сеть	±0,0015	±0,0015

Таблица 4

### Оценка точности определения высот и координат

Показатель	X	Y	H
Среднеквадратическая ошибка по контрольным измерениям (СКО), м	±0,007	±0,007	±0,011
Гравиметрический эквивалент СКО по площади, мГал	±0,001	±0,001	±0,0025



- пункт гравиметрических наблюдений
- 14.015 номер профиля, номер пикета
- 7.79 высота пункта

Рис. 4. Схема серной карты

тяжести в точке наблюдения на высоте  $h$  (аномалия Фая):

$$\gamma = \gamma_0 - 0,3086h. \tag{2}$$

Для исключения влияния промежуточного слоя пород и выделения эффекта аномальных масс вводилась поправка  $0,0419\sigma h$ , где  $\sigma$  – плотность промежуточного слоя.

Сумму поправок за свободный воздух и промежуточный слой учитывали с помощью редукции Буге. Аномалия силы тяжести в редукции Буге имеет вид:

$$\Delta g_a = g_n - \gamma_0 + (0,3086 - 0,0419\sigma)h. \tag{3}$$

На показания гравиметра оказывает влияние форма рельефа местности, которая уменьшает наблюдаемые значения силы тяжести. Поэтому в аномалии Буге дополнительно вводили поправку за влияние рельефа местности. Окончательная формула аномалий в редукции Буге имела вид:

$$\Delta g_a = g_n - \gamma_0 + (0,3086 - 0,0419\sigma)h + \delta_r, \tag{4}$$

где  $\delta_r$  – поправка за влияние рельефа.

Обработка гравиметрических данных производилась с использованием специализированных программ GRAMAS, GRAMAT и GEOSOFT.

Одним из искажающих факторов, не связанных с геологическим строением, является форма рельефа, приводящая к уменьшению наблюдаемого значения силы тяжести. При резком изменении рельефа дневной поверхности (серы) нужно учитывать топографическую поправку. Для этой цели были использованы высоты гравиметрических пунктов съемки, проведенной по сети  $5 \times 5$  м в пределах исследуемого объекта и  $10 \times 10$  м за его пределами, и сформирована цифровая модель поверхности террикона по сети  $5 \times 5$  м. Оптимальный радиус ( $R$ ), выбранный на основе анализа устойчивости расчета топопоправок при различных радиусах учитываемой области, принят равным 50 м.

Расчет топографических поправок в пунктах наблюдений проводился с использованием программной системы EGRA. Способ учета влияния рельефа основан на аппроксимации земной поверхности горизонтальными пластинами, контуры которых представляют собой изогипсы с выбранным шагом изменения значений высот  $\Delta Z$ , и расчете значений топопоправок как разности между прямым эффектом от рельефа в заданной кольцевой зоне с внутренним  $R_1 = 0$  и внешним  $R_2 = 50$  м радиусами и эффектом от цилиндра с теми же радиусами. В качестве подошвы принятой модели расчета используется горизонтальная плоскость на уровне ниже, чем минимальная отметка цифровой модели рельефа. Выбор оптимального значения шага  $\Delta Z$  производится на основе анализа устойчивости расчета топопоправок при разных значениях  $\Delta Z$  в точках, расположенных

в наиболее сложных условиях. Для исследуемого участка шаг по высоте  $\Delta Z$  составил 0,1 м. В результате проведенных расчетов была получена карта поправок за влияние рельефа местности (рис. 5).

Для вычисления погрешности определения поправок за влияние рельефа была повторно создана модель рельефа с шагом  $1 \times 1$  м, в которой на 10 точках были повторно рассчитаны топопоправки. Среднеквадратическая погрешность определения топопоправки была оценена величиной  $\pm 0,02$  мГал.

Диапазон изменений топопоправок находится в пределах 0,02–0,140 мГал, максимальные их значения приходятся на склоны пирамиды. Полученные данные были использованы при расчете аномалий силы тяжести.

Анализ полученного материала позволяет сделать вывод, что в полевых условиях необходимо отнивелировать поверхность по нескольким направлениям в радиусе до 50 м в точках перегиба поверхности террикона и на его склонах. Для однородного тела почти правильной геометрической формы полученные поправки можно экстраполировать на всю склоновую часть пирамиды.

Достигнутая точность съемки позволила построить гравиметрическую карту в редукции Буге со среднеквадратической погрешностью  $\pm 0,022$  мГал.

Гравиметрическая карта (в редукции Буге) с учтенным влиянием поверхности серы, использованная для решения поставленных задач при трехмерном моделировании, представлена на рис. 6.

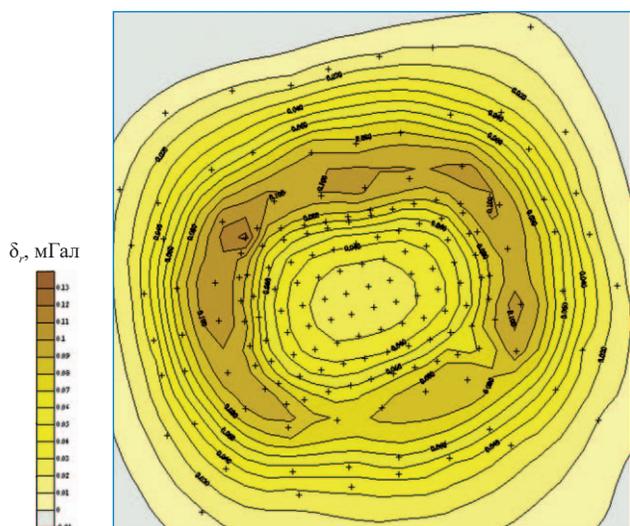


Рис. 5. Карта поправок за влияние рельефа местности

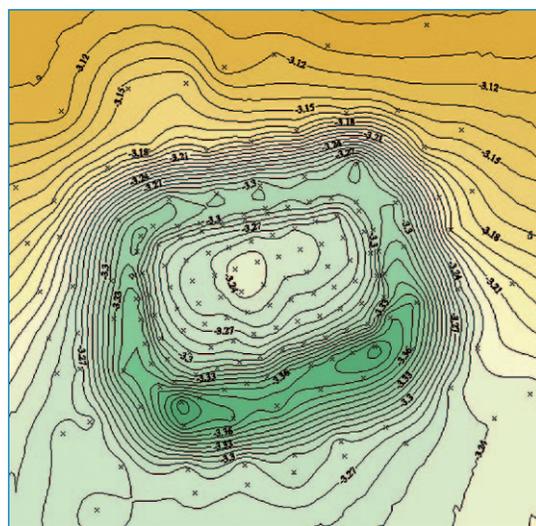


Рис. 6. Поле силы тяжести над серным телом (редукция Буге  $\sigma = 1,87$  г/см<sup>3</sup>)

Основная задача проведения обработки данных гравиметрических измерений состояла в получении распределения плотности серы по всему объему серного склада. Для этого использовалось несколько методов интерпретации и расчета плотностных характеристик.

**1. Точечный метод определения плотности**

Относится к аналитическим видам определения плотности и основывается на предположении, что погрешность определения значения силы тяжести на пункте наблюдения равна 0 (в рассматриваемом авторами случае погрешность составляла 1,5 мкГал, поэтому этой величиной можно пренебречь в виду ее малого значения).

Задачей точечного метода является определение плотности промежуточного слоя, заключенного между пунктами наблюдения и поверхностью относимости, в рассматриваемом авторами случае этой поверхностью была подошва серного тела.

Формула для определения плотности точечным способом имеет следующий вид:

$$\delta = \frac{g_{n_1} - g_{n_2} + 0,3086(h_1 - h_2)}{0,0419(h_1 - h_2) - (\delta g'_{r_1} - \delta g'_{r_2})}, \tag{5}$$

где  $(g_{n_1} - g_{n_2})$  – разность наблюдаемых значений силы тяжести в точках 1 и 2;  $(h_1 - h_2)$  –

разность высот этих точек;  $(\delta g'_{r_1} - \delta g'_{r_2})$  – разность поправок за рельеф для этих точек.

Точность вычисления плотности рассчитывалась по формуле (6):

$$\varepsilon_{\delta} = \frac{k\varepsilon_{g_n}}{0,0419\Delta^{N-1}h}, \tag{6}$$

где  $\varepsilon_{g_n}$  – среднеквадратическая погрешность определения наблюдаемых значений силы тяжести;  $k = 1,41$  (для вычислений по парам точек);  $\Delta^{N-1}h$  – разность высот первого порядка, в рассматриваемом случае равна 5 м.

Для вычисления плотности по данному методу использовались точки с максимальными разностями высот пунктов наблюдения, а также крайние точки на кровле серного тела. Схема пунктов наблюдения представлена на рис. 7.

По результатам компьютерных расчетов данным методом средняя плотность серного тела составила  $1,76 \pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>.

**2. Метод Неттлетона**

Для расчета использовался метод Неттлетона в аналитическом выражении способом максимального правдоподобия (метод наименьших квадратов). Его суть заключается в том, что в точках профиля вычисляются аномалии силы тяжести в редукции Буге с различными

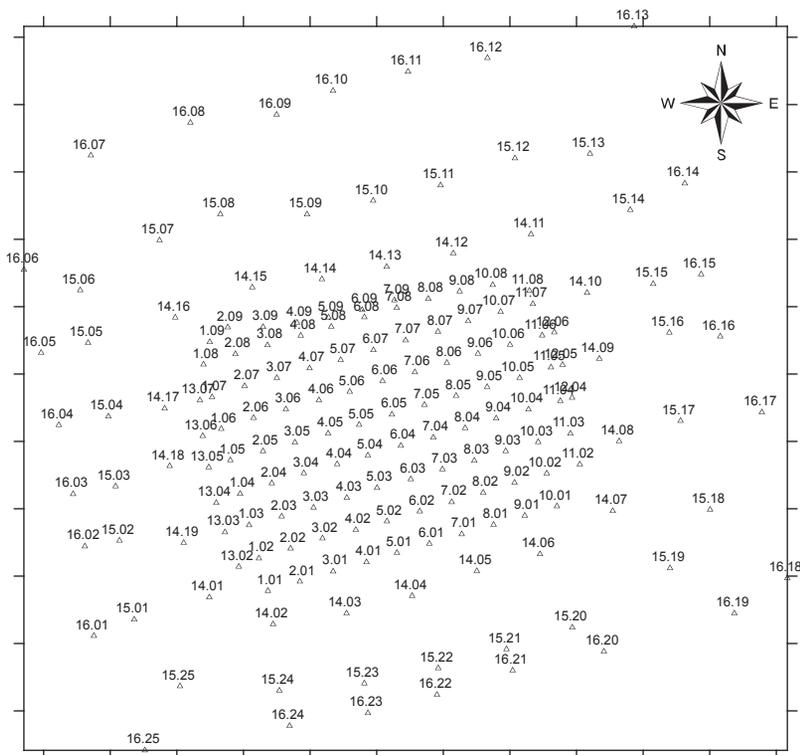


Рис. 7. Схема расположения пунктов наблюдения

значениями плотности промежуточного слоя. Искомое значение плотности определяется из условия наименьшей корреляции соответствующей кривой аномалии силы тяжести с рельефом. Метод является графическим. Одной из его аналитических разновидностей является метод наименьших квадратов, основанный на формуле

$$\delta = \delta_0 - \frac{\sum_{i=1}^N (\Delta g_{B_i} - g_{B_{cp}}) [0,0419(h_i - h_{cp}) - (\delta g'_{r_i} - \delta g'_{r_{cp}})]}{\sum_{i=1}^N [0,0419(h_i - h_{cp}) - (\delta g'_{r_i} - \delta g'_{r_{cp}})]^2}, \quad (7)$$

где  $\delta_0$  – некоторая постоянная плотность (в рассматриваемом случае использовалась

плотность  $2,0 \text{ г/см}^3$ );  $\sum_{i=1}^N (\Delta g_{B_i} - g_{B_{cp}})$  – сумма отклонений аномалии Буге в  $i$ -й точке от

среднего значения аномалии на профиле;  $(h_i - h_{cp})$  – отклонение высоты  $i$ -й точки от средней высоты точек по профилю;  $(\delta g'_{r_i} - \delta g'_{r_{cp}})$  – отклонение поправки за влияние на рельеф  $i$ -й точки от средней поправки за влияние на рельеф по профилю.

Среднеквадратическая погрешность определения плотности вычисляется по формуле

$$\varepsilon_\delta = \frac{\varepsilon_a}{\sqrt{\sum_{i=1}^N [0,0419(h_i - h_{cp}) - (\delta g'_{r_i} - \delta g'_{r_{cp}})]^2}}, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_a$  – среднеквадратическая погрешность определения аномалии силы тяжести в редукции Буге.

Для расчета плотности методом наименьших квадратов были выбраны четыре профиля в широтном и пять в меридиональном направлениях (рис. 8).

Средняя плотность серного тела, определенная аналитическим способом метода Неттлетона, составила  $1,71 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ .

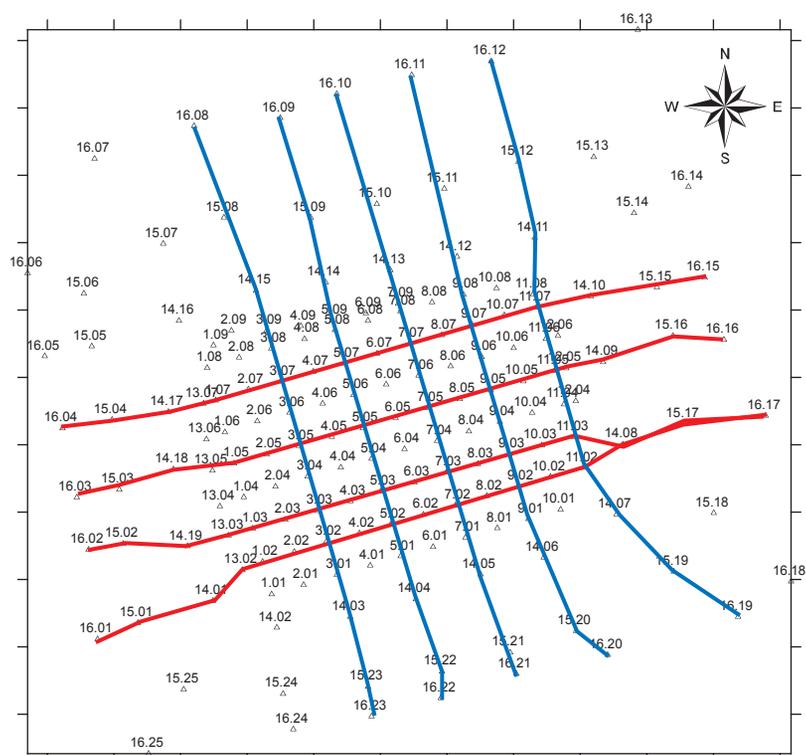


Рис. 8. Схема расположения профилей для определения плотности способом Неттлетона

### 3. Метод вычисления плотности для тел правильной формы

Метод вычисления эффективной плотности серного тела с помощью решения прямой задачи гравиразведки тел правильной формы заключается в том, что форма серного тела аппроксимируется простой геометрической фигурой. В данном случае проще всего взять за основу параллелепипед, так как форма серного отвала близка к правильной усеченной пирамиде. При этом высота его будет равна высоте серного тела, а стороны – половине суммы соответствующих сторон оснований и кровли.

Формула расчета гравитационного эффекта прямоугольного параллелепипеда имеет вид:

$$\Delta g = -G\sigma \left[ (\xi - x) \ln(\eta + R) + \eta \ln[(\xi - x) + R] + \zeta \arctg \frac{\eta}{\zeta} - \zeta \arctg \frac{(\xi - x)\eta}{\zeta R} \right]_{\xi_2}^{\xi_1} \Big|_{\eta_2}^{\eta_1} \Big|_{\zeta_2}^{\zeta_1}, \quad (9)$$

где  $R = \sqrt{(\xi - x)^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ .

Единственная переменная в этой формуле – это плотность  $\sigma$ , значение  $G$  определяется табличными данными. Величина  $x$  принимается равной нулю, так как рассматриваются только точки, расположенные на вертикальной оси параллелепипеда.

Чтобы измерить гравиметрический эффект серного тела ( $\Delta g$ ) необходимо выполнить следующее:

- измерить наблюдаемое значение силы тяжести  $\Delta g_1$  в центре пустой площадки серного склада;
- после формирования серного тела (заполнения склада) измерить наблюдаемое значение силы тяжести  $\Delta g_2$  в центре кровли серного тела (в идеале обе точки должны располагаться на одной вертикальной оси);
- вычесть из наблюдаемого значения силы тяжести  $\Delta g_2$  поправку на свободный воздух, рассчитанную по формуле:

$$\Delta g_1' = 0,3086h, \quad (10)$$

где  $h$  – разность высот точек на кровле и пустой площадке;

- получить скорректированное значение силы тяжести:

$$\Delta g_2' = \Delta g_2 - \Delta g_1'. \quad (11)$$

- рассчитать гравиметрический эффект:

$$\Delta g = \Delta g_2' - \Delta g_1. \quad (12)$$

Геометрические параметры серного тела определяются маркшейдерской службой на момент проведения гравиметрических работ на кровле серного тела.

Данный метод определения плотности серного тела не был опробован на практике, в виду того что на момент проведения работ все серные склады были заполнены и возможность измерить наблюдаемое значение силы тяжести на пустом складе отсутствовала.

### 4. Метод трехмерного геолого-геофизического моделирования

Геолого-геофизическое моделирование проводилось в трехмерном варианте в программе GMSYS-3D (GEOSOFT) методом подбора, являющимся косвенным способом решения обратной задачи гравиразведки.

Сущность этого метода состоит в том, что после определения геологической модели рассматриваемой площади подбирают физические и структурные параметры среды таким образом, чтобы рассчитанный гравитационный эффект был одинаков с наблюдаемым полем. Метод подбора получил широкое распространение при количественной интерпретации гравитационного поля, отличается

универсальностью и применяется для изучения различных в физико-геологическом отношении сред с вертикально- и горизонтально-слоистым строением.

Существуют различные подходы в реализации метода. Наиболее удобным является решение обратной задачи посредством создания геолого-геофизической модели.

При создании модели использовались две поверхности – террикона серы и основания площадки. Расчет матриц поверхностей выполнялся по сети  $5 \times 5$  м, согласуясь с матрицей поля гравиметрической съемки.

Необходимо отметить, что для более точного расчета должна проводиться дополнительная съемка по бетонному основанию. Но поскольку такая возможность отсутствовала, были проведены измерения за пределами террикона. Эти данные были проинтерполированы на всю площадь работ, что позволило получить гравиметрический эффект от бетонного основания.

На начальном этапе моделирования был проведен расчет прямого эффекта от исходной модели, при этом плотность в слоях определялась как постоянная величина: для серы –  $1,87 \text{ г/см}^3$ , для бетонного основания –  $2,3 \text{ г/см}^3$ .

На следующем этапе решалась обратная задача по распределению плотности в слое серы,

интервал изменения плотности изначально задавался в пределах  $1,74\text{--}2,06 \text{ г/см}^3$ .

В результате проведения многоуровневого итерационного процесса диапазон изменения плотности серы в пределах серной карты составил  $1,74\text{--}2,0 \text{ г/см}^3$ . Оптимальная величина среднеквадратического отклонения между наблюдаемым и модельным полями определяется интервалом ( $\pm 0,006 \text{ мГал}$ )

По карте распределения плотности (рис. 9) можно отметить, что повышенные значения плотности относятся к центральной части террикона ( $1,8\text{--}2,0 \text{ г/см}^3$ ), тогда как склоновая часть повсеместно характеризуется понижением плотности ( $1,74\text{--}1,76 \text{ г/см}^3$ ). Для более наглядного отражения распределения плотности в слое серы на рис. 10 представлены геолого-геофизические разрезы террикона.

Сопоставить результаты по определению средней плотности серы можно только для склоновой части террикона. Данные табл. 5 показывают, что результаты точечного метода и метода трехмерного моделирования фактически совпадают. Также необходимо отметить, что по расчетным данным, полученным по всем методикам, склоновая часть характеризуется пониженными плотностями по сравнению со средним принятым значением плотности ( $1,87 \text{ г/см}^3$ ), что объясняется использу-



Рис. 9. Карта распределения плотности по террикону серы

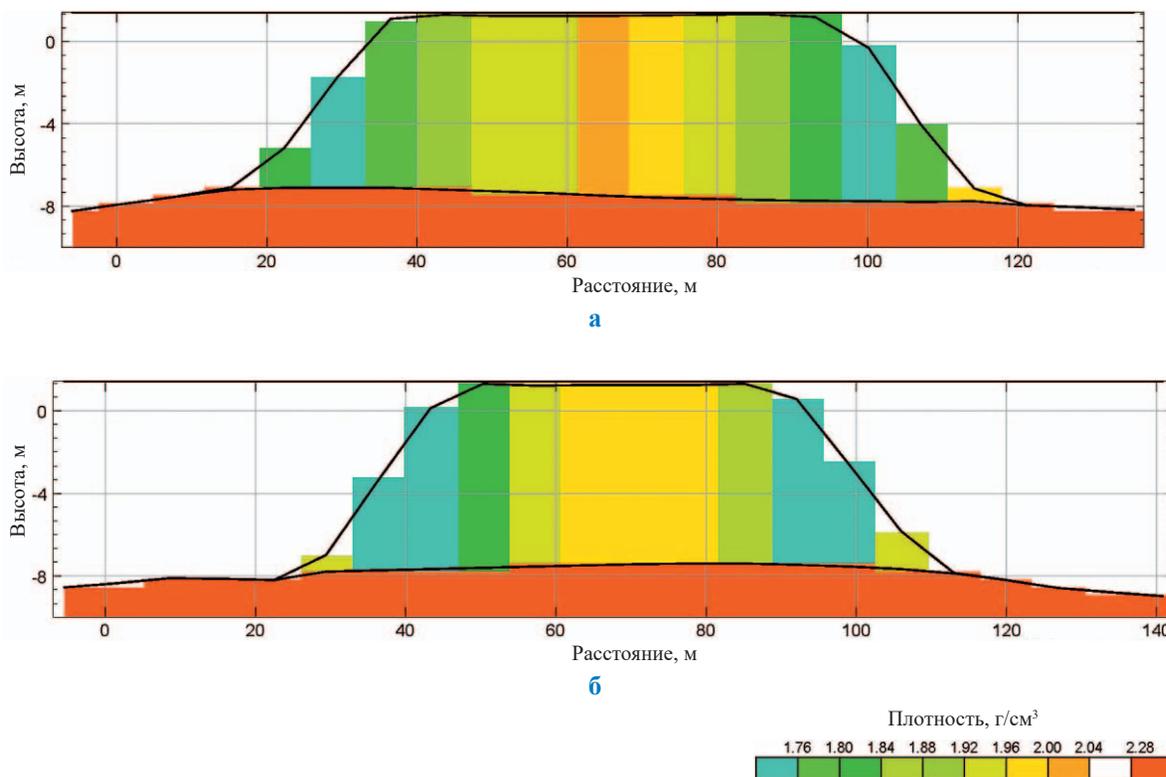


Рис. 10. Геоплотностной разрез по линиям 1N (а) и 2E (б) (см. рис. 9)

Таблица 5

**Результаты определения средней плотности для склоновой части террикона**

Метод расчета	Среднее значение плотности, г/см <sup>3</sup>
Точечный метод	1,76
Метод Неттлетона	1,71
Метод вычисления плотности для тел правильной формы	—
Метод трехмерного моделирования	1,75

емыми способами заполнения и разработки серных карт.

Сопоставление методик интерпретации гравиметрических данных показывает, что расчеты по методу трехмерного моделирования представляют собой более трудоемкий вид работ, позволяющий при этом получить реалистичный закон распределения плотности серного тела. В данном методе при расчетах учитывается реальная форма серного тела и используется весь массив гравиметрических и геодезических данных.

Точечный метод и метод Неттлетона можно успешно использовать для склоновой части (отвала) серной карты. Если вычисленные с помощью этих методов значения плотности использовать для расчета массы всего серного тела, то полученные величины будут зна-

чительно занижены. Поэтому нужно отдельно определять плотности для центральной части террикона.

Преимуществом метода вычисления плотности для тел правильной формы является быстрота выполнения полевых измерений (менее 30 мин на каждое тело), но для последующих расчетов необходимо иметь исходное значение силы тяжести для пустого (без серы) склада, полученное от единого опорного пункта. К недостаткам метода стоит отнести завышение рассчитанной плотности, так как основное влияние оказывает центральная часть серного склада, характеризующаяся плотностью серы 2 г/см<sup>3</sup>.

Результаты обработки экспериментальных данных с использованием метода 3D-моделирования показали, что карта плотностного

распределения серы имеет зональный характер. Центральная часть распределения характеризуется повышенными значениями плотности серы ( $1,8\text{--}2,0\text{ г/см}^3$ ), тогда как склоновая имеет пониженные значения ( $1,74\text{--}1,76\text{ г/см}^3$ ).

Таким образом, проведенное исследование позволяет утверждать, что гравиметрические измерения с использованием современ-

ного оборудования дают возможность с необходимой точностью установить распределение плотности серы по объему серной карты.

Сравнение различных методик гравиметрического анализа распределения плотности на серных картах показывает, что наиболее точным является метод трехмерного моделирования.

### Список литературы

1. Гравиразведка: справочник геофизика / под ред. д.т.н. Е.А. Мудрецов, К.Е. Веселова. – М.: Недра, 1990. – 232 с.
2. Миронов В.С. Курс гравиразведки / В.С. Миронов. – Л.: Недра, 1980. – 543 с.
3. Серкеров С.А. Гравиразведка и магниторазведка в нефтегазовом деле / С.А. Серкеров. – М.: Нефть и газ, 2006. – 496 с.

### References

1. Gravity exploration: Reference book of a geophysicist / edited by doc. of engin. E.A. Mudretsova, K.Ye. Veselova. – Moscow: Nedra, 1990. – 232 p.
2. Mironov V.S. Gravity exploration course / V.S. Mironov. – Leningrad: Nedra, 1980. – 543 p.
3. Serkerov S.A. Gravity and magnetic exploration in the oil & gas industry / S.A. Serkerov. – Moscow: Neft' i gaz, 2006. – 496 p.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗА

УДК 656 (1)

**А.А. Евстифеев**

## Структурный синтез и алгоритмы решения для математической модели системы газовой заправки транспорта и газоснабжения автономных потребителей

В рамках работ [1–17], проводимых в последние 10 лет различными научно-исследовательскими коллективами в части развития и применения газового моторного топлива на транспорте, определены задачи, связанные с обеспечением данным топливом автотранспортных предприятий как в мегаполисах, так и на вновь газифицируемых территориях, надежностью снабжения им потребителей, планированием развития и непрерывным совершенствованием инфраструктуры газовой заправки транспортных средств, пунктов технического обслуживания и мест постоянной дислокации и хранения газомоторных транспортных средств. С целью минимизации затрат на предварительных стадиях разработки проектов и программ развития газозаправочной инфраструктуры в регионах предлагается использовать математические модели, для получения и использования которых необходимо решить задачи синтеза математической модели и выбрать (разработать) алгоритмы их решения.

Синтез математической модели системы газовой заправки транспорта и автономных потребителей как сложной технической системы подразделяется на структурный (создание структуры проектируемой системы и составляющих ее объектов) и параметрический (расчет ее параметров).

Задачей структурного синтеза является поиск оптимальной или рациональной структуры (схемы) сложной технической системы для реализации заданных функций в рамках выбранного принципа действия. Для ее решения необходимо выполнить процессы компоновки, размещения и коммуникационной обвязки.

### Компоновка

Под задачами компоновки понимают задачи разбиения множества  $D = d_1, d_2, \dots, d_n$  из  $n$  элементов на ряд непересекающихся подмножеств  $D_k, k = \overline{1, N}$ , чтобы при этом выполнялись заданные ограничения и достигался экстремум некоторой функции качества  $F(x)$ . При заданном числе  $N$  подмножеств разбиения задача компоновки формулируется следующим образом:

$$F(x) \rightarrow \min, \quad (1)$$

и для  $\forall k, l \in \{1, 2, \dots, N\}$  выполняются условия:

$$D_k \cap D_l = \emptyset; \quad (2)$$

$$\bigcup_{k=1}^N D_k = D, \quad (3)$$

### Ключевые слова:

газомоторное топливо, объекты инфраструктуры заправки, математическая модель, сжатый природный газ, сжиженный природный газ.

### Keywords:

gas fuel, refueling infrastructure, mathematical model, compressed natural gas, liquefied natural gas.

где  $D_k \cap D_l$  – множество элементов, принадлежащих  $k$ -му подмножеству разбиения при условии, что мощность  $|D_k|$  каждого подмножества из разбиения задана, т.е.:

$$|D_k| = n_k; \sum_{k=1}^N n_k = n. \quad (4)$$

Для упрощения постановки задачи и сокращения времени счета переформулируем общую задачу компоновки в терминах задачи целочисленного программирования с целью уменьшения числа рассматриваемых вариантов компоновки. Тогда постановка задачи будет выглядеть следующим образом: пусть требуется распределить  $n$  объектов газозаправочной инфраструктуры между  $N$  источниками природного газа (газораспределительными станциями, точками врезки магистральных газопроводов, точками подключения к распределительным газопроводам-отводам среднего и высокого давления) таким образом, чтобы суммарное число связей между источниками природного газа было минимальным.

Введем вектор  $X = \{x_{i,k}\}$  переменных планирования и проектирования, где  $x_{i,k}$  – элементы вектора  $X$ ,  $i = \overline{1, n}$ ;  $k = \overline{1, N}$ ;

$$x_{i,k} = \begin{cases} 1, & \text{если объект инфраструктуры } d_i \text{ включается в подмножество } D_k; \\ 0, & \text{в противном случае.} \end{cases}$$

Пусть  $F(x)$  характеризует общее число связей между подмножествами  $\{D_k\}$  для  $k = \overline{1, N}$ .

Тогда задача компоновки примет вид

$$F(x) = \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=j+1}^n \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N x_{j,k} x_{i,j} \pi_{i,j} \rightarrow \min \quad (6)$$

при условиях:

$$\sum_{k=1}^N x_{i,k} = 1, \quad i = \overline{1, n}; \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{i,k} = n_k, \quad k = \overline{1, N}; \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^n V_i^{(s)} x_{i,k} \leq V_S^{(k)}; \quad (9)$$

$$x_{i,k} = (0; 1), \quad (10)$$

где  $\pi_{i,j}$  – число связей между объектами инфраструктуры  $d_i$  и  $d_j$ ;  $V_i^{(s)}$  – значение параметра  $S$  для объекта инфраструктуры  $d_i$ ;  $V_S^{(k)}$  – ограничение по параметру  $S$ , накладываемое на подмножество  $D_k$ ;  $S$  – любой параметр, подчиняющийся свойству аддитивности (объем, масса, расстояние, число транспортных средств, стоимость и т.д.).

В задаче (5)–(10) условия (7), (8) соответствуют утверждению, что каждый объект инфраструктуры может быть отнесен только к одному из подмножеств  $D_k$  и в каждом из этих подмножеств может содержаться не более заданного числа  $n_k$  объектов.

## Размещение

Формально задача размещения заключается в определении наилучшего варианта расположения элементов в пространстве в соответствии с введенным критерием. Например, с минимальной взвешенной протяженностью перегона.

В общем случае требуется найти размещение объектов газозаправочной инфраструктуры  $d_1, d_2, \dots, d_n$  на множестве  $q_1, q_2, \dots, q_m$  ( $m \leq n$ ) позиций пространства, при котором суммарная длина соединений между объектами была бы минимальной.

Введем булевы переменные:

$$x_{i,k} = \begin{cases} 1, & \text{если объект инфраструктуры } d_i \text{ назначается на позицию } q_k; \\ 0, & \text{в противном случае.} \end{cases}$$

Тогда математическая модель задачи размещения может быть записана в виде

$$F(x) = \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=j+1}^n \sum_{k=1}^m \sum_{s=1}^m x_{j,k} x_{i,j} l_{k,s} p_{i,j} \rightarrow \min \quad (11)$$

при условиях:

$$\sum_{k=1}^m x_{i,k} = 1, \quad i = \overline{1, n}; \quad (12)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{i,k} \leq 1, \quad k = \overline{1, m}; \quad (13)$$

$$x_{i,k} \in \{0, 1\}, \quad (14)$$

где  $l_{k,s}$  – расстояние между позициями  $q_k$  и  $q_s$ ;  $p_{i,j}$  – число связей между объектами инфраструктуры  $d_i$  и  $d_j$ .

Условия (12), (13) соответствуют ограничениям на возможность размещения объекта инфраструктуры на одно место локализации, и каждое место локализации может быть закреплено только за одним объектом инфраструктуры.

### Коммуникационная обвязка

Коммуникационная обвязка объектов инфраструктуры газовой заправки транспорта является, как правило, заключительным этапом планирования и синхронизации отдельных элементов системы газовой заправки и обеспечения транспортных средств моторным топливом и состоит в определении линий коммуникаций (подводящий газопровод, схема подъезда транспортных средств, линии электроснабжения), соединяющих эквипотенциальные места входа и выхода объектов инфраструктуры и существующих элементов инженерной и производственной инфраструктуры района предполагаемой дислокации планируемого объекта.

Основная задача коммуникационной обвязки формулируется следующим образом: пусть заданы схемы соединений с действующими элементами инженерной и производственной инфраструктуры района, предполагаемой дислокации планируемого объекта; следует проложить необходимые трассы на карте местности, чтобы реализовать заданные подключения и соединения с учетом заданных нормативно-технических и нормативно-правовых ограничений.

Основными являются ограничения:

- на ширину автомобильных трасс, минимальное расстояние между краем дороги и объектом газозаправочной инфраструктуры;
- объем хранимых взрывоопасных и горючих веществ (природный газ, сжиженный газ);
- расстояние до точки подключения;
- расстояние и наличие свободной электрической мощности;
- площадь объекта инфраструктуры.

Исходными данными для решения задачи коммуникационной обвязки обычно являются список автомобильных дорог, параметры газораспределительной сети и кадастрового учета, а также поземельные планы и данные по размещению объектов инфраструктуры газовой заправки.

Критериями, наиболее часто используемыми для оценки качества решения задачи коммуникационной обвязки, могут служить: процент реализованных коммутаций, суммарная длина линий коммутации, число пересечений различных линий коммутации, минимальная область коммуникационной обвязки и др.

Задача коммуникационной обвязки всегда имеет топологический и метрический аспекты. Топологический аспект связан с выбором допустимого пространства расположения отдельных фрагментов линий коммутации без фиксации их конкретного месторасположения при ограничениях на число пересечений. Метрический предполагает учет конструктивных размеров объекта инфраструктуры, линий коммутации и земельного участка, а также метрических ограничений на коммуникационную обвязку.

Рассмотрим одну из разновидностей задач коммуникационной обвязки – задачу построения сетей коммутации минимальной длины для линий  $\alpha_k$ .

Пусть  $U_k$  – множество точек, соединяемых по линии  $\alpha_k$ ;  $|U_k| = n_k$ , где каждому элементу  $U_k$  соответствует одна точка в пространстве.

Введем понятие трассы.

**Трасса** – множество связанных отрезков, соединяющих точки линии коммуникации.

Определим переменную планирования  $x_{i,k}$ :

$$x_{i,k} = \begin{cases} 1, & \text{если ребро } (i, j) \text{ длиной } l \text{ включается в коммуникационную сеть;} \\ 0, & \text{в противном случае,} \end{cases}$$

где  $x_{i,k}$  – булева переменная.

Тогда математическая модель задачи коммуникационной обвязки запишется в виде

$$F(x) = \sum_{i=1}^{n_{k-1}} \sum_{j=i+1}^{n_k} l_{i,j} x_{i,j} \rightarrow \min \quad (15)$$

при условиях:

$$\sum_{i=1}^{n_k} x_{i,j} \leq K_0, \quad k = \overline{1, n_k}; \quad (16)$$

$$x_{i,k} = (0; 1), \quad (17)$$

где  $K_0$  – максимально допустимое количество соединений (подключений) в одной точке.

Условие (15) обозначает, что в одной точке ребра не могут соединяться в количестве, превышающем заданное число  $K_0$ .

С целью обеспечения контроля связности сети при решении задачи коммуникационной обвязки математическая модель (14)–(16) может быть дополнена условиями:

$$y_{i,j}^{(s)} = \sum_{r=1}^{n_k} y_{i,r}^{(s-1)} x_{r,j}; \quad y_{i,j}^{(1)} = x_{i,j}; \quad (18)$$

$$\sum_{s=2}^{n_{k-1}} y_{i,r}^{(s)} \geq 1, \quad i = \overline{1, n_k}; \quad j = \overline{2, n_k}, \quad (19)$$

где  $y_{i,r}^{(s)}$  – вспомогательная переменная.

Суть ограничений (17)–(18) состоит в том, что на каждом шаге при принятии решения о включении ребра в трассу должны рассматриваться точки коммутации, принадлежащие одной линии.

## Алгоритмы решения математических моделей

Существует большое число алгоритмов решения сформулированных выше математических моделей на графах и схемах с минимизацией суммарной длины соединений и внутрисхемных пересечений. Все алгоритмы можно разделить на две группы: непрерывно-дискретные и дискретные. К первой группе относятся алгоритмы, основанные на градиентных методах. Ко второй группе – итерационные, последовательные, смешанные, а также алгоритмы, основанные на идеях метода ветвей и границ.

Последовательные алгоритмы размещения заключаются в выборе первоначально размещенного объекта или группы объектов с последующим подсоединением неразмещенных объектов. После размещения объектов они уже не перемещаются. Правила выбора и расстановки объектов зависят от конкретных методов.

Итерационные алгоритмы размещения с улучшением качества работают в итеративном режиме. Для изменения позиций размещения объектов выбираются одиночные объекты или группы объектов. Затем по заданным правилам производится перемещение объектов для уменьшения общей длины соединений, что позволяет получать более качественные результаты (чем в последовательных алгоритмах) за счет больших затрат машинного времени.

К группе итерационных алгоритмов относятся стохастические методы размещения. Основная идея этих методов состоит в случайном распределении объектов по местам локализации в пространстве с учетом плотности рас-

пределения вероятности, которую считают равномерной. Далее определяется суммарная длина соединений в полученном размещении и сравнивается с предыдущим. Лучшее размещение оставляется. Процесс продолжается до тех пор, пока не окончится отведенное время или не будет просмотрено заданное число размещений.

Алгоритмы, основанные на идеях метода ветвей и границ, относятся к точным. При этом множество всех допустимых решений разбивается на меньшие по мощности подмножества, в которых производится поиск оптимального размещения. Метод сопровождается вычислением нижних границ. Поиск оптимального решения прекращается, когда граничное значение начинает превышать значение при найденном допустимом размещении. Процесс продолжается до тех пор, пока не будет закончен поиск в каждом подмножестве разбиения или не будет найдено оптимальное размещение.

При реализации алгоритмов в общем случае могут получаться локальные минимумы целевой функции.

Наличие достаточных вычислительных мощностей позволяет применять для решения задачи моделирования системы газовой заправки транспорта и газоснабжения автономных потребителей последовательно-итерационный алгоритм размещения вершин графа на плоскости с минимизацией суммарной длины соединений. Последовательная часть, которая применяется для упорядочивания множества вершин и получения начального размещения, использует понятие коэффициента связности для каждой вершины.

## Список литературы

1. Евстифеев А.А. Обеспечение муниципальных автобусных парков мегаполиса газовым моторным топливом / А.А. Евстифеев // Газовая промышленность. – 2014. – № 2 (702). – С. 86–89.
2. Евстифеев А.А. Математическая модель процесса заправки транспортных средств КПП на АГНКС / А.А. Евстифеев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2014. – № 1 (37). – С. 24–31.
3. Евстифеев А.А. Методология рационального построения и непрерывного совершенствования региональной сети АГНКС / А.А. Евстифеев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2014. – № 3 (39). – С. 53–60.
4. Хворов Г.А. Сокращение потерь природного газа при транспортировке по магистральным газопроводам ОАО «Газпром» / Г.А. Хворов, С.И. Козлов, Г.С. Аколова и др. // Газовая промышленность. – 2013. – № 12 (699). – С. 66–69.
5. Евстифеев А.А. Математическая модель анализа потребности в КПП и СПГ на вновь газифицируемых территориях / А.А. Евстифеев // Газовая промышленность. – 2013. – № 1 (685). – С. 87–88.

6. Люгай С.В. Сравнение экономических показателей при использовании жидкого моторного и газомоторного топлив / С.В. Люгай, А.А. Евстифеев, В.В. Тимофеев и др. // Транспорт на альтернативном топливе. – 2013. – № 5 (35). – С. 14–19.
7. Евстифеев А.А. Модель прогнозирования потребления газового моторного топлива в населенном пункте / А.А. Евстифеев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2013. – № 3 (33). – С. 43–47.
8. Евстифеев А.А. Методика определения границы экономической эффективности перехода на природный газ в качестве моторного топлива / А.А. Евстифеев, М.Л. Балашов // Транспорт на альтернативном топливе. – 2013. – № 2 (32). – С. 4–5.
9. Евстифеев А.А. Расчет надежности системы поставок газового моторного топлива потребителям / А.А. Евстифеев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2013. – № 4 (34). – С. 61–65.
10. Евстифеев А.А. Применение математического моделирования при испытаниях и отработке сложных технических систем / А.А. Евстифеев, М.А. Заева, Я.А. Хетагуров // Вестник Национального исследовательского ядерного университета МИФИ. – 2013. – Т. 2. – № 1. – С. 115.
11. Евстифеев А.А. Анализ систем автоматизации нефтегазового комплекса, применимых для автомобильных газонаполнительных станций / А.А. Евстифеев, С.В. Люгай // Транспорт на альтернативном топливе. – 2012. – № 6. – С. 22.
12. Ильин Г.В. Основные понятия и особенности дешифрирования магистральных трубопроводов по космическим снимкам / Г.В. Ильин, В.Н. Лавров, Б.А. Юрченко // Наука и техника в газовой промышленности. – 2011. – № 3. – С. 35–42.
13. Евстифеев А.А. Классификатор тематических задач, решаемых с использованием данных дистанционного зондирования Земли при информационном обеспечении бизнес-процессов ОАО «Газпром», как инструмент планирования и координации работ / А.А. Евстифеев, Г.В. Ильин, В.Н. Лавров и др. // Наука и техника в газовой промышленности. – 2011. – № 2. – С. 56.
14. Дедков В.К. Методика оценивания надежности технической системы по результатам испытаний / В.К. Дедков, А.А. Евстифеев // Вопросы теории безопасности и устойчивости систем. – 2010. – № 12. – С. 215–221.
15. Евстифеев А.А. Модели минимизации направленного ущерба транспортной системы при отсутствии информации / А.А. Евстифеев, Н.А. Северцев // Вопросы теории безопасности и устойчивости систем. – 2009. – № 11. – С. 137–145.
16. Бецков А.В. Методические основы эффективности применения технических средств безопасности / А.В. Бецков, А.А. Евстифеев, В.Ф. Неронов // Вопросы теории безопасности и устойчивости систем. – 2009. – № 11. – С. 98–103.
17. Бородин О.Н. Имитационная модель системы информационного поиска в объектно-реляционных базах данных / О.Н. Бородин, А.А. Евстифеев // Открытое образование. – 2008. – № 5. – С. 51–56.

## References

1. Evstifeyev A.A. Providing the municipal bus fleet in a megalopolice with gas fuel / A.A. Evstifeyev // Gazovaya promyshlennost'. – 2014. – № 2 (702). – P. 86–89.
2. Evstifeyev A.A. Mathematical model for transport facilities refueling with compressed natural gas at a motor-vehicle gas filling compressor station / A.A. Evstifeyev // Transport na al'ternativnom toplive. – 2014. – № 1 (37). – P. 24–31.
3. Evstifeyev A.A. Methodology of rational construction and continuous perfection of a motor-vehicle gas filling compressor stations regional network / A.A. Evstifeyev // Transport na al'ternativnom toplive. – 2014. – № 3 (39). – P. 53–60.
4. Khvorov G.A. Reduction of the natural gas wastes when transporting it through the mains of the Gazprom JSC / G.A. Khvorov, S.I. Kozlov, G.S. Akopova et al. // Gazovaya promyshlennost'. – 2013. – № 12 (699). – P. 66–69.
5. Evstifeyev A.A. Mathematical model aimed to analyze the demand for the compressed natural gas and liquefied natural gas at the newly gasified territories / A.A. Evstifeyev // Gazovaya promyshlennost'. – 2013. – № 1 (685). – P. 87–88.

6. Lyugay S.V. Comparison of economic indexes using liquid and gas motor fuels / S.V. Lyugay, A.A. Evstifeyev, V.V. Timofeev et al. // *Transport na al'ternativnom toplive*. – 2013. – № 5 (35). – P. 14–19.
7. Evstifeyev A.A. Prediction model for gas motor fuel consumption in a settlement / A.A. Evstifeyev // *Transport na al'ternativnom toplive*. – 2013. – № 3 (33). – P. 43–47.
8. Evstifeyev A.A. Procedure for determination of the cost-effectiveness limit in changing for natural gas as a motor fuel / A.A. Evstifeyev, M.L. Balashov // *Transport na al'ternativnom toplive*. – 2013. – № 2 (32). – P. 4–5.
9. Evstifeyev A.A. Calculation of reliability concerning a system of consumers supply with gas motor fuel / A.A. Evstifeyev // *Transport na al'ternativnom toplive*. – 2013. – № 4 (34). – P. 61–65.
10. Evstifeyev A.A. Application of mathematical simulation while testing and adjusting the complex technical systems / A.A. Evstifeyev, M.A. Zayeva, Ya.A. Khetagurov // *Bulletin of National Research Nuclear University MEPhI*. – 2013. – V. 2. – № 1. – P. 115.
11. Evstifeyev A.A. Analysis of the systems for oil&gas complex automation valid for the motor-vehicle gas filling stations / A.A. Evstifeyev, S.V. Lyugay // *Transport na al'ternativnom toplive*. – 2012. – № 6. – P. 22.
12. Il'in G.V. The basics and peculiarities of the gas mains decoding according to satellite images / G.V. Il'in, V.N. Lavrov, B.A. Yurchenko // *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti*. – 2011. – № 3. – P. 35–42.
13. Evstifeyev A.A. The classifier of subject tasks being solved using the Earth remote sensing data within the Gazprom JSC business processes infware as an instrument of works planning and coordination / A.A. Evstifeyev, G.V. Il'in, V.N. Lavrov et al. // *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti*. – 2011. – № 2. – P. 56.
14. Dedkov V.K. Procedure of a technical system reliability estimation according to the testing results / V.K. Dedkov, A.A. Evstifeyev // *Voprosy teorii bezopasnosti i ustoychivosti sistem*. – 2010. – № 12. – P. 215–221.
15. Evstifeyev A.A. Models of minimizing the directional damage to a transport system in the absence of information / A.A. Evstifeyev, N.A. Severtsev // *Voprosy teorii bezopasnosti i ustoychivosti sistem*. – 2009. – № 11. – P. 137–145.
16. Betskov A.V. Systematic foundations of technical safety means application efficacy / A.V. Betskov, A.A. Evstifeyev, V.F. Neronov // *Voprosy teorii bezopasnosti i ustoychivosti sistem*. – 2009. – № 11. – P. 98–103.
17. Borodin O.N. Simulation model of a data search system in the object-relational data bases / O.N. Borodin, A.A. Evstifeyev // *Otkrytoye obrazovanie*. – 2008. – № 5. – P. 51–56.

УДК 62-621.2; 4

Л.А. Гнедова, К.А. Гриценко, Н.А. Лапушкин, В.Б. Перетряхина, И.В. Федотов

## Газомоторные топлива на основе метана. Анализ требований к качеству и исходному сырью

### Требования к моторным свойствам газового топлива, производимого на основе метана

**Ключевые слова:**  
газомоторное топливо,  
сжатый природный газ,  
биогаз,  
сжатый природный газ,  
метановое число,  
теплотворная способность.

**Keywords:**  
motor fuel,  
compressed natural gas,  
bio-methane,  
liquefied natural gas,  
methane number,  
the calorific value.

В настоящее время в мире выпускаются около 80 моделей автомобилей, использующих в качестве газомоторного топлива (ГМТ) сжатый природный газ (КПГ), который поставляется на автомобильную газонаполнительную компрессорную станцию (АГНКС) по газотранспортной сети (ГТС). В качестве ГМТ применяют также биогаз (в сжатом и сжиженном видах) и сжиженный природный газ (СПГ, в жидком и регазифицированном видах). Насчитывается более сотни заводов, вырабатывающих биогаз для использования в качестве ГМТ, а в Европе функционируют более 50 заправок СПГ, снабженных колонками, осуществляющими заправку регазифицированным КПГ. Широкое применение для производства ГМТ получили попутный нефтяной газ, сланцевый газ, угольный метан (АГНКС в Кузбассе).

В будущем в качестве ГМТ возможно использование синтетического метана, получаемого синтезом из  $\text{CO}_2$  и воды с помощью энергии ветра, солнечных батарей и т.п. Так, в Финляндии разрабатывается программа применения метана из возобновляемых источников в качестве ГМТ на автомобильном, железнодорожном, водном и воздушном транспорте (на 2020–2050 гг.). В задачи данной Программы входит обеспечение к 2020 г. покрытия потребности транспорта (в том числе водного) в метане в объеме 1 млрд кВт·ч за счет использования природного газа (60 %) и метана из возобновляемых источников – биогаза и синтетического метана (40 %). К 2050 г. предполагается отказаться от использования природного газа и других видов ископаемого топлива.

Указанные виды ГМТ на основе метана могут сильно различаться по компонентному составу и, соответственно, своим моторным качествам.

Взаимозаменяемость и стандартизация видов газа – проблемы мирового масштаба, актуальные не только для предприятий, производящих, эксплуатирующих или заправляющих «метановые» автомобили, но и для ГТС, особенно в странах-потребителях, где газоснабжение идет от многих источников с разными характеристиками. К примеру, в континентальной Европе в течение нескольких лет на рынок поступало около 20 сортов трубопроводного природного газа и около 15 сортов СПГ.

Стандарты на газоиспользующее оборудование, в том числе и на автотранспортные средства, работающие на КПГ, изначально были адаптированы к качеству газа, поступающего по ГТС. Поэтому помимо требований к теплотворной способности природного газа, поставляемого потребителям по ГТС, нормируются показатели, определяющие работоспособность газотранспортного и газоиспользующего оборудования (так как предельное содержание кислых газов, кислорода может вызвать коррозию; наличие капельной влаги – привести к образованию газогидратных пробок), а также показатели, определяющие моторные свойства ГМТ (определенную теплотворную способность и достаточную детонационную стойкость).

Требования к газомоторным топливам (в первую очередь к теплотворной способности), используемым в газовых двигателях автотранспортных средств, определены Правилами ЕЭК ООН № 49 [1]. Ими регламентируется применение эталонных топлив в экспериментальном исследовании при получении «официального утверждения двигателя (семейства двигателей)» в отношении уровня выброса загрязняющих газообразных веществ, твердых частиц и дымности. В соответствии с этими Правилами во время испытаний на КПГ базовый двигатель должен либо продемонстрировать

свою способность адаптации к любому составу топлива (сортам, представленным на газовом рынке), либо работать только на одном из сортов топлива.

Представленные на европейском рынке сорта КПП (высококалорийный Н-газ (от англ. *high*) и низкокалорийный L-газ (от англ. *low*) с соответствующим допуском на теплотворную

способность) при испытаниях имитируются эталонными топливами GR, G23 и G25 (табл. 1).

Таким образом, границы качества газомоторного топлива определены диапазоном теплотворной способности эталонных топлив и нижним значением детонационной стойкости эталонного топлива 75 МЧ (рассчитанным по методу AVL<sup>1</sup>).

Таблица 1

### Характеристика эталонных топлив GR, G23 и G25, регламентированная Приложением 5 Правил [1]

Показатель	Эталонное топливо			
	GR	G23	G25	
	сорт			
	H	H, L	L	
Компонентный состав:				
• метан, % мольн.	84–89	92,5 ± 1	86 ± 2	
• этан, % мольн.	13 ± 2	–	–	
• азот, % мольн.	–	7,5 ± 1	14 ± 2	
• инертные газы, отличные от N <sub>2</sub> , % мольн.	1	1	1	
• содержание серы (не более), мг/м <sup>3</sup>	10	10	10	
Низшая теплотворная способность	МДж/кг	49,5	43,9	39,0
	МДж/м <sup>3</sup>	39,55	33,23	30,7
Число Воббе низшее, МДж/м <sup>3</sup>	50,2	43,4	39,2	
Низшая теплота сгорания смеси, МДж/м <sup>3</sup>	3,47	3,41	3,38	
Детонационная стойкость (метод AVL), метановое число (МЧ)	75,6	102	104,2	

### Детонационная стойкость газомоторного топлива

Одним из основных параметров, определяющих эффективность использования газа в качестве моторного топлива, является его детонационная стойкость, характеризующаяся метановым числом (по аналогии с октановым числом для бензина, ОЧ). МЧ показывает, сколько объемных процентов метана содержится в смеси метана и водорода, которая начинает детонировать при той же степени сжатия, что и проверяемый газ. Единой (общепризнанной) методики, регламентирующей условия и режимы определения МЧ, в настоящее время не существует. Поэтому МЧ, установленное по разным расчетным методикам, может отличаться на 5–8 ед. [2]. Соответственно, МЧ природного газа изменяется в широком диапазоне в зависимости от национальных стандартов стран, применяющих его в качестве ГМТ (рис. 1а). При использовании газа из различных источников его низшая теплотворная способность (НТС) также может изменяться в значительных пределах. Например, при изменении НТС для Н-газа с 33,23 (эталонное топливо G23) до 39,55 МДж/м<sup>3</sup> (GR), т.е. при увели-

чении  $\approx$  на 16 %, детонационная стойкость снизится с  $\approx$  100 до 72 МЧ (рис. 1б).

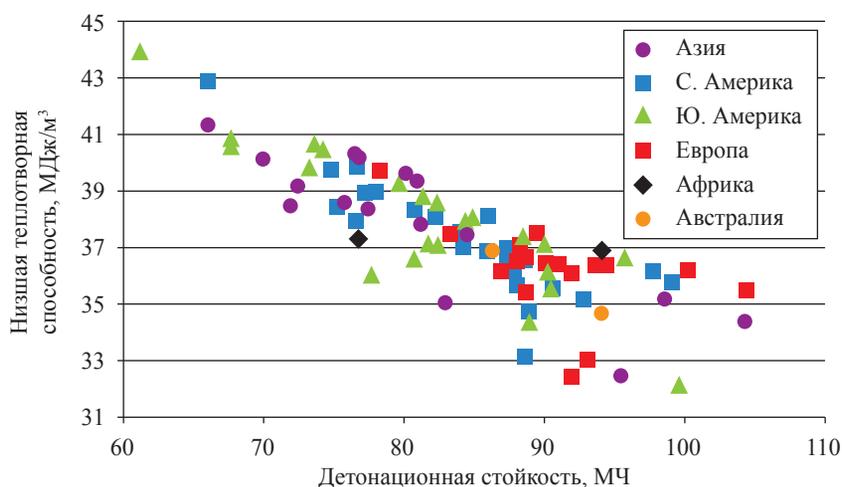
Снижение детонационной стойкости газомоторного топлива, во-первых, ограничивает степень сжатия двигателя, на которой он может работать без детонации (табл. 2), и его топливную экономичность [5]. Во-вторых, приводит к снижению крутящего момента и мощности двигателя, при которой он может работать без детонации.

В табл. 3 представлены данные экспериментального исследования вынужденного уменьшения мощности двигателя DDC 50G при снижении детонационной стойкости ГМТ, оцениваемой по методу AVL и методике CARB<sup>2</sup> (дающей значения на 5–6 ед. ниже) [6].

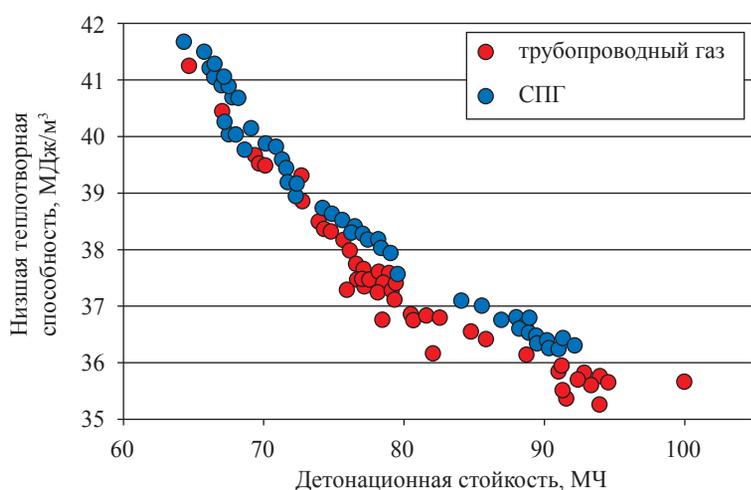
В работе [7] проведено исследование моторных качеств альтернативных газообразных топлив. По его результатам были определены детонационная стойкость газовых топлив,

<sup>1</sup> Метод определения метанового числа газового топлива, регламентированный в стандарте на КПП DIN 51624 (Anstalt für Verbrennungsmotoren – AVL).

<sup>2</sup> Методика разработана Калифорнийским комитетом по ограничению загрязнения воздуха (California air resources board – CARB).



а



б

Рис. 1. Допустимые значения детонационной стойкости природного газа, регламентированные национальными стандартами стран, применяющих его в качестве ГМТ, (а) и нижней теплотворной способности газа, поставляемого из различных источников (б) [3, 4]

Таблица 2

Детонационная стойкость компонентов газового топлива и критическая степень сжатия двигателя, на которой он может работать без детонации

Показатель	Газ			
	метан	этан	пропан	бутан
Критическая степень сжатия	15	14	12	8
Детонационная стойкость, МЧ	100	44	34	11

Таблица 3

Потеря крутящего момента и мощности двигателя DDC 50G при снижении детонационной стойкости ГМТ на основе метана

Показатель	Метод оценки	Потеря мощности двигателя, %							
		0	5	10	15	20	25	30	35
Детонационная стойкость ГМТ, при которой начинается детонация, МЧ	AVL	70,8	69,4	68,1	66,8	65,5	64,1	62,5	61,1
	CARB	76,4	74,9	73,5	72,1	70,7	69,2	67,4	65,9

компонентный состав которых изменялся в довольно широких пределах, и критическая степень сжатия ( $\epsilon$ ), при которой наступает детонация (табл. 4).

Результаты определения детонационной стойкости испытуемых образцов газов отражены на рис. 2. Наглядно показано, что наличие в газе инертного компонента  $\text{CO}_2$  в образ-

цах № 5 и 6 (38 и 40 % соответственно) существенно повышает детонационную стойкость газа ( $\text{МЧ} > 139$ , см. рис. 2а). Расчетным путем определялся теоретический эффективный коэффициент полезного действия двигателя ( $\eta$ ), который может быть получен при использовании топлив, имеющих различную детонационную стойкость (см. рис. 2б).

Таблица 4

#### Характеристики испытуемых образцов газов

№ образца	Наименование образца испытуемого газа	Компонентный состав					МЧ	Критическая степень сжатия
		$\text{CH}_4$ , %	$\text{H}_2$ , %	$\text{N}_2$ , %	$\text{CO}$ , %	$\text{CO}_2$ , %		
1	Синтез-газ (из ПГ)	39,7	46,7	0,8	0,9	11,9	62,4	10,49
2	Угольный газ	0	24,8	16,3	58	1	30,0	8,42
3	Синтез-газ (древко)	10	40	3	24	23	61,5	11,39
4	Синтез-газ (древко)	1	31	35	18	15	70,2	10,33
5	Газ сточных вод	60	0	2	0	38	139,1	17,6
6	Свалочный газ	60	0	0	0	40	139,6	17,6
7	Синтез-газ (из ПГ)	1,2	30,8	49	15,6	3,4	66,3	10,91
8	Угольный газ	7	44	0	43	6	23,9	7,96

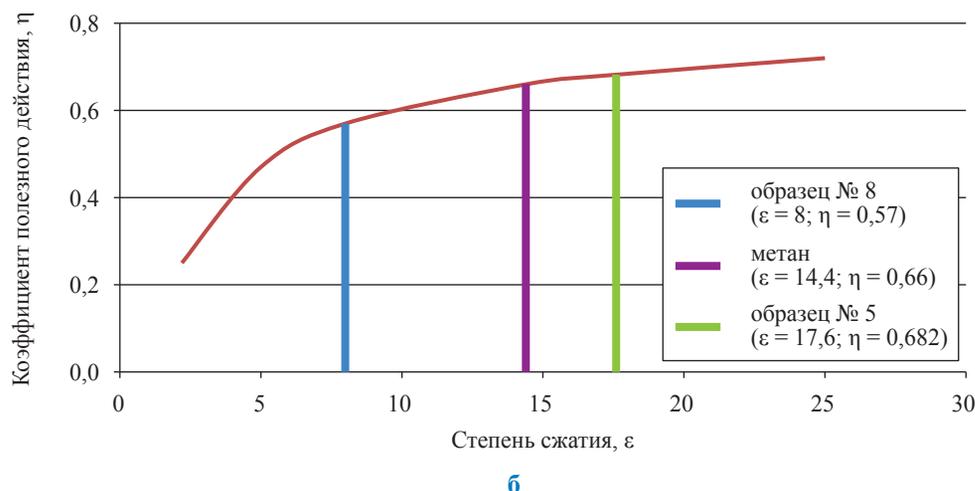
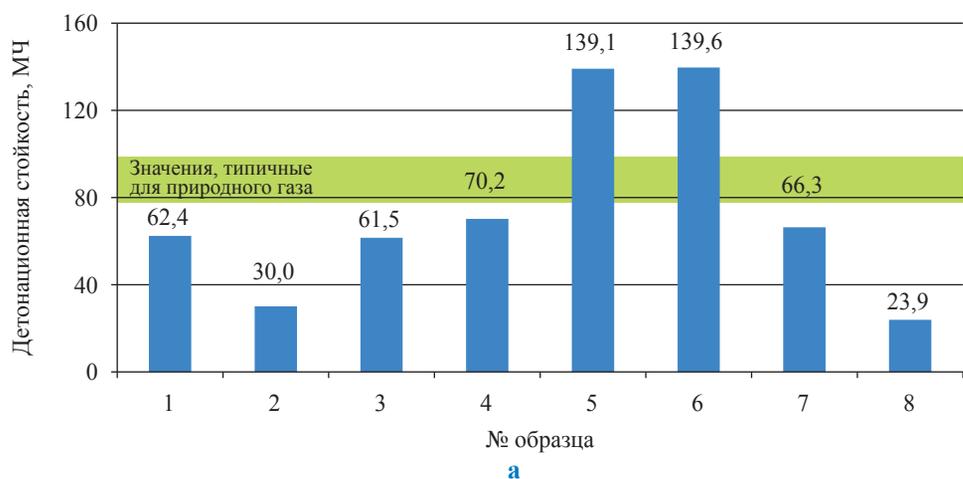


Рис. 2. Детонационная стойкость испытуемых образцов газов (а) и теоретический коэффициент полезного действия двигателя, работающего на этих образцах (б)

Минимальное значение КПД ( $\eta = 0,57$ ) имеет образец № 8 с МЧ = 23,9, а максимальное ( $\eta = 0,682$ ) – образец № 5 с  $\varepsilon = 17,6$  и МЧ = 139,1; разница в КПД составляет 16,4 %. При сравнении КПД при работе на метане и образце № 8 – 12 %. Детонационная стойкость газомоторного топлива на основе метана обычно лежит в пределах 70–90 МЧ, что соответствует диапазону критических степеней сжатия 12–14. Это может привести к изменению КПД двигателя на 0,62–0,65, т.е. на 4,6 %.

Влияние степени сжатия на показатели работы подтверждается исследованиями, проведенными на многоцилиндровом газовом двигателе [8]. В частности, влияние  $\varepsilon$  на мощностные параметры работы двигателя, показатели экономичности и выбросов токсичных ком-

понентов исследовалось на двигателе Chaoyot Damrongkijkosol объемом 2 л, переоборудованном для работы на газе. Эксперименты проводились при четырех различных величинах  $\varepsilon$  (9; 9,5; 10 и 10,5). При увеличении значения  $\varepsilon$  с 9 до 10,5 крутящий момент двигателя возрос на 5 % (рис. 3а).

Удельный расход топлива газового двигателя при увеличении степени сжатия снижается  $\approx 5,5$  % и имеет минимум при  $\varepsilon = 9,5$  (см. рис. 3б).

При увеличении степени сжатия процесс сгорания интенсифицируется, что приводит к снижению выбросов оксида углерода с отработавшими газами двигателя  $\approx$  на 38 %, которые достигают минимальных значений при  $\varepsilon = 9,5$  (рис. 4).

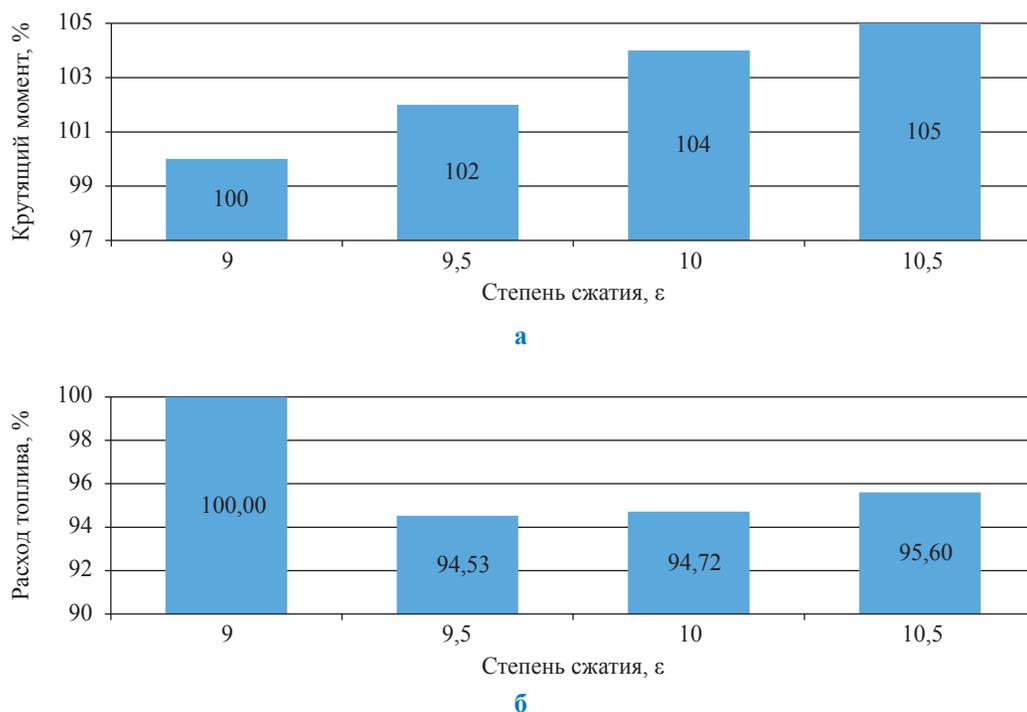


Рис. 3. Влияние степени сжатия на крутящий момент (а) и удельный расход двигателя (б)

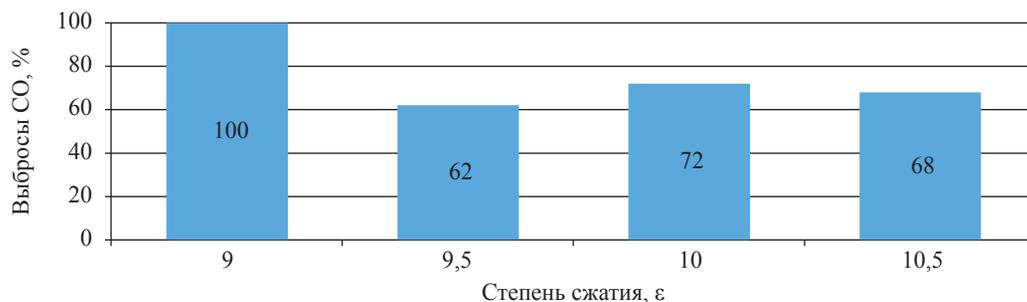


Рис. 4. Влияние степени сжатия на выбросы оксида углерода с отработавшими газами двигателя

Влияние детонационной стойкости КПП на токсичность отработавших газов газовых двигателей было изучено М. Фестом [9]. Исследование проводилось на пяти газовых двигателях моделей Cummins ISL G (2007), Cummins C Gas Plus (2006), John Deere 6081H (2005),

Detroit Diesel Series S50G TK (1999), Cummins C Gas (1998) (рис. 5, 6).

Приведенные данные показывают, что практически на всех типах двигателей выбросы токсичных компонентов с отработавшими газами с увеличением МЧ снижаются.

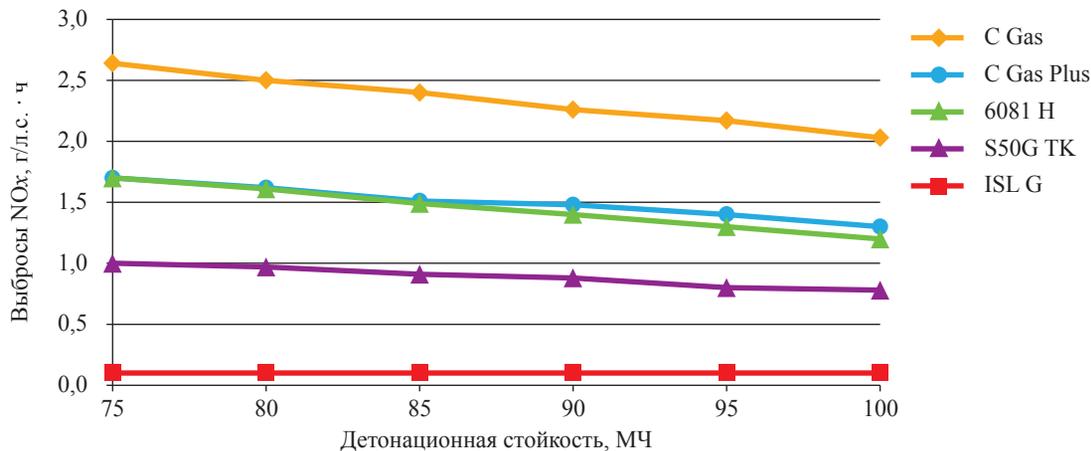


Рис. 5. Удельные выбросы окислов азота двигателей при работе на образцах газа с различной детонационной стойкостью

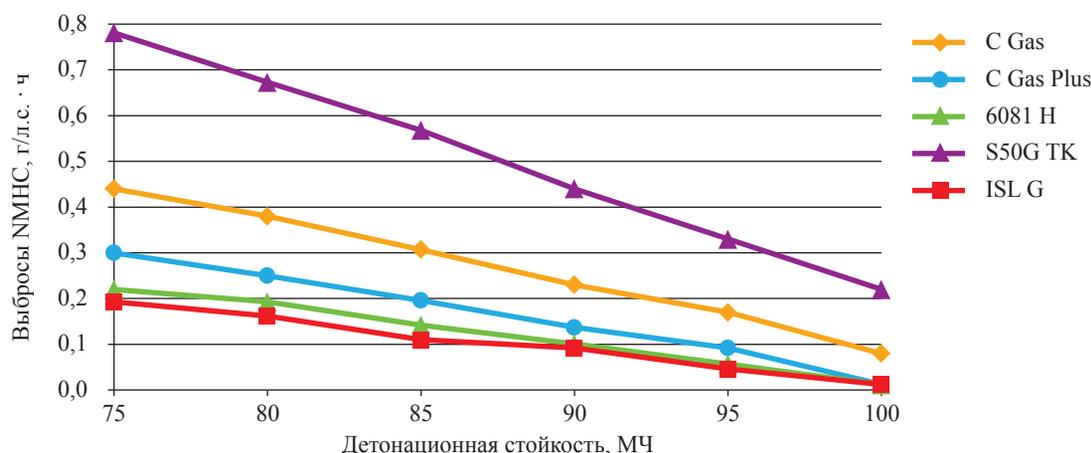


Рис. 6. Удельные выбросы неметановых углеводородов (NMHC) с отработавшими газами двигателей при работе на образцах газа с различной детонационной стойкостью

### Требования производителей газовых двигателей автотранспортных средств к качеству КПП

Производители газовых двигателей автотранспортных средств изначально ориентируются на качество природного газа, поставляемого по ГТС в регионы их эксплуатации. В настоящее время система управления двигателем выполнена на базе микропроцессорной техники и имеет определенные возможности адаптации. Обычно она снабжена датчиком детонации, что позволяет за счет увеличения угла опережения зажигания, управления дроссельной заслонкой

работать на ГМТ с более низкой детонационной стойкостью. Системы нейтрализации отработавших газов снабжены датчиком кислорода (лямбда-зондом), что позволяет поддерживать оптимальный режим работы нейтрализатора при изменении качества КПП. В странах Европы, где на рынке представлено два сорта КПП, фирма Volkswagen выпускает двигатели, способные адаптироваться к КПП с высокой и низкой теплотворной способностью.

Требования производителей газовых двигателей автотранспортных средств к качеству КПП (на примере США) представлены в табл. 5 [10].

Таблица 5

## Рекомендуемые показатели качества КПП некоторых производителей газовых двигателей в США

Компоненты, показатели	Производители газовых двигателей/марка				
	CAT (двухтопливный)	Cummins	Deere	Detroit	Mack
Метан, % об. (не менее)	88,0	90		88	85
Этан, % об. (не более)	6,0	4		6	11
C <sub>3+</sub> , % об. (не более)	3,0				
Пропан, % об. (не более)		1,7	5	1,7	9
C <sub>4+</sub> , % об. (не более)		0,7		0,3	
C <sub>6+</sub> , % об. (не более)	0,2				
Бутан, % об. (не более)			1		5
C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub> , % об. (не более)					11
Инертные газы, % об. (диапазон/не более)	N <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	1,5–4,5	3,0		2
					3
Кислород, % об. (не более)	1,0	0,5			
Водород, % об. (не более)	0,1	0,1		0,1	
СО, % об. (не более)	0,1	0,1			
Сера, ppm, масс. (не более)	10	10		22	
Метанол, % об. (не более)	–	–	–	0	–
CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> , % об. (не более)				4,5	
Число Воббе, МДж/м <sup>3</sup>		48,46–51,33		47,7–51,06	
Моторный метод, октановое число, ОЧ (не менее)			118	115	
Метановое число, МЧ (не менее)		80 (стандартные двигатели); 65 (для адаптивных)			
Низшая теплотворная способность (не менее)		43,7 МДж/кг (для адаптивных)	33,74 МДж/м <sup>3</sup>		
Высшая теплотворная способность, МДж/м <sup>3</sup>		36,3 (стандартные двигатели)			

Качество КПП на мировом газомоторном рынке нормируется следующими стандартами:

- ISO 15403 «Natural gas for use as a compressed fuel for vehicles» (международный стандарт);
- ГОСТ 27577-2000 «Газ природный топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания. ТУ» (стандарт РФ);
- J1616 1994 «Surface vehicle recommended practice – recommended practice for compressed natural gas vehicle fuel» (стандарт США, разработанный SAE (обществом автомобильных инженеров));
- SAE J1616 (стандарт США);
- CARB (спецификация на КПП, США, Калифорния);
- DIN 51624 «Automotive fuels Natural Gas – requirements and test procedures» (стандарт Германии);
- Legge 14 novembre 1995 № 481. «Disposizioni generali in tema di qualità del gas natural» (стандарт Италии, устанавливающий нормы на сетевой природный газ, используемый для производства КПП);

- Regulation of the Polish Ministry of Economy on the quality requirements for compressed natural gas (CNG) (стандарт Польши);
- GB 18047-2000 «Compressed natural gas as vehicle fuel» (стандарт Китая);
- SS 15 54 38 «Motor fuels. – Biogas as fuel for high-speed otto engines» (стандарт на компримированный биометан, применяющийся в качестве моторного топлива (типы А и В); разработан Шведским институтом стандартизации, принят 15.09.1999 г. и является общепризнанным в европейских странах);
- PCD 3 (2370)C «Compressed natural gas (CNG) for automotive purposes. Specification» (стандарт Индии);
- PNS 2029:2003 «Natural gas for use as a compressed fuel for vehicles – Specification» (стандарт Филиппин);
- 10K/34/DDJM/1993 (decree of Oil and Gas Director General, dated February 1, 1993) (стандарт Индонезии).

Подходы к нормированию качества КПП, применяемого для транспортных средств,

отраженные в национальных стандартах, обобщены в международном стандарте ISO 15403. Первая часть стандарта ISO 15403-1 устанавливает требования к показателям природного газа, обеспечивающие безопасную и безотказную работу газонаполнительного оборудования и газоиспользующей аппаратуры транспортного средства. Вторая часть стандарта ISO 15403-2 устанавливает требования к количественным значениям параметров, нормирующих качество природного газа как топлива для транспортных средств.

Важным требованием эксплуатационной безопасности к газовому топливу является требование низкого содержания воды, присутствие которой в комбинации с кислыми компонентами ( $H_2S$  и  $CO_2$ ) может привести к коррозии газового баллона (что в сочетании с циклическим изменением давления (заправка – потребление) может вызвать рост трещин стенок баллона и обусловить их повреждение и разрушения). Кроме того, конденсация воды в жидкую или твердую фазы либо образование газовых гидратов могут вызвать засорение топливной системы. Таким образом, точка росы по водной фазе на выходе газового топлива из АГНКС или передвижного автогазозаправщика должна быть ниже самой низкой температуры, при которой будут работать заправочные станции и автомобили. Значение максимального содержания воды в газе, до которого следует осушить газ на АГНКС (при максимальном давлении баллона), определяется с учетом региональных климатических условий.

Тяжелые углеводороды, содержащиеся в природном газе в газообразном состоянии, при давлениях и температурах, характерных для применения КПП, могут конденсироваться, что может вывести из строя компрессор и образовывать двухфазную смесь. Это приведет к нарушению дозирования газа форсунками двигателя и окажет отрицательное влияние на его работу. Все резиновые компоненты также подвергаются неблагоприятному воздействию конденсата тяжелых углеводородов. ISO 15403 ограничивает образование жидкой фазы  $C_{3+}$  (при максимальном давлении КПП и наименьшей температуре окружающей среды) величиной не более 1 %.

Серосодержащие соединения могут вызывать коррозию металлических частей оборудования. Ограничение содержания общей серы снижает токсичность выхлопных газов

и позволит избежать кислотного отравления катализатора нейтрализации выхлопных газов. Как показано в табл. 5, производители газовых двигателей CAT и Cummins ограничивают содержание серы в КПП на уровне 10 ppm (10 мг/кг), что соответствует современным требованиям Евро-5 к содержанию серы в моторном топливе [6].

Метанол может вызвать коррозию баллонов с природным газом и повреждения компонентов топливной системы. По ISO 15403 не допускается добавлять метанол в природный газ на газонаполнительных станциях. Природный газ для автомобиля не должен содержать гликоля или метанола.

Топливо не должно содержать твердых частиц. Возможное содержание масла в природном газе не должно оказывать негативного воздействия на надежность работы автомобиля. Рекомендуется использовать фильтры на линии подачи топлива в транспортное средство. Важно, чтобы в баллоны сжатого газа не попадали частицы пыли.

Следует отметить, что с этой целью стандарт США на КПП SAE J1616 рекомендует устанавливать фильтры с допустимыми величинами частиц механических примесей:

- на соединитель для заправки – 40 мкм;
- инжекторную систему и регулятор – 5 мкм;
- инжекторы – 1 мкм.

Допустимая величина частиц механических примесей, устанавливаемых стандартом ISO 15403-2 (в зависимости от занимаемого места в системе подачи газа), составляет от 400 (на входе) до 1 мкм (перед инжекторами).

Сравнение основных показателей КПП, нормируемых стандартами различных стран, отражено в табл. 6.1 и 6.2. Показатели условно объединены в три группы:

- физико-химические свойства;
- горючие компоненты;
- негорючие компоненты, примеси.

В первой группе, определяющей основные показатели, характеризующие моторные качества топлива, наиболее часто тем или иным образом нормируются теплотворная способность и/или число Воббе. В стандартах ГОСТ 27577-2000, DIN 51624 и SS 15 54 38 регламентируется минимально допустимый уровень детонационной стойкости КПП, определяемый по октановому и метановому числам (рассчитываемым по компонентному составу).

Таблица 6.1

## Сравнение показателей КПП, нормируемых стандартами различных стран

Показатели КПП	ГОСТ 27577-2000	ISO 15403	DIN 51624		Legge 14 novembre 1995 № 481	Regulation of the Polish Ministry of Economy	SS 15 54 38, тип	
			L-газ	H-газ			A	B
Физико-химические свойства	Плотность		0,72–0,91					
					0,555–0,8			
	Детонационная стойкость	0,55–0,7						
	(расчетная)	> 105						130
	Число Воббе, МДж/м <sup>3</sup>				43,6–46	25–50	44,7–46,4	43,9–47,3
	Теплотворная способность			> 39	> 46	34,9–45,4		
	низшая, кДж/м <sup>3</sup>	> 31800						
	Метан, % об. (не менее)			80			97±1	97±2
	Этан C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , % об.							
	Пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , % об.			6			5,8	
	Бутан C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , % об.			2			1,8	
	Пентан C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , % об.			1				
	Гексан и высшие углеводороды, % об.			0,5				
Водород, % об.								
Горючие компоненты	Суммарная доля высших углеводородов, % об.							
	Точка росы (углеводороды), °С		Менее 1 % в жидкой фазе	12				
	Содержание кислорода O <sub>2</sub> , % об.			Без конденсата	0			1
	Двуокись углерода CO <sub>2</sub> , % об.	1		3	0,6	0,2		
	Общее содержание (CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ), % об.		3	15	3			
	Масло из компрессора, ppm		70–200	Отсутствует				
	Содержание ртути, мкг/м <sup>3</sup>					30		
	Частицы размером более 5 мкм, мг/м <sup>3</sup>		Бортовые фильтры 1–400 мкм	Отсутствуют		1	1 мкм	
	Массовая доля механических примесей, мг/м <sup>3</sup>	1						
	Суммарная доля негорючих компонентов, % об.	7					4	5
	точка росы, °С					-5		T-5
	Вода		30	(40)				32
	Негорючие компоненты, примеси (не более)	содержание воды, мг/м <sup>3</sup> (мг/кг)	9					
меркаптаны, мг/м <sup>3</sup> (мг/кг)		36			15,5			
сероводород H <sub>2</sub> S, мг/м <sup>3</sup> (мг/кг)		20			6,6	7		
массовая доля общей серы, мг/м <sup>3</sup> (мг/кг)		120	(10)		150		23	

Таблица 6.2

## Сравнение показателей КПП, нормируемых стандартами различных стран

Показатели КПП	SAE J1616:1994	CARB	GB 18047-2000	PCD 3 (2370)C	PNS 2029:2003	10K/34/ DDJM/1993
	Физико-химические свойства					
Плотность относительная						0,56–0,89
Детонационная стойкость (расчетная)			90			
Число Воббе, МДж/м <sup>3</sup>	48,5–52,9		> 31400	> 51		
Теплотворная способность (высшая), кДж/м <sup>3</sup>						44000
Метан, % об. (не менее)		88		90	85	62
Этан C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , % об.		6		8		
Пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , % об.					12	8
Бутан C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , % об.		C <sub>3+</sub> – 3 %		C <sub>3+</sub> – 4 %	4	4
Пентан C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , % об.						4
Гексан и высшие углеводороды, % об.		0,2		0,5		
Водород, % об.		0,1		0,1	0,1	
Суммарная доля высших углеводородов, % об.						
Точка росы (углеводороды), °С	Менее 1 % в жидкой фазе		Без конденсата		0 °С при T > 6 °С 15 °С при T > 20 °С	
Содержание кислорода O <sub>2</sub> , % об.		1	0,5	1	1	0,2
Двуокись углерода CO <sub>2</sub> , % об.	3	0,1	3,0	3	4	5,0
Общее содержание (CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ), % об.		1,5–4,5				2
Масло из компрессора, ppm				0,2 % об.		
Содержание ртути, частей на млн об.						
Частицы размером более 5 мкм, мг/м <sup>3</sup>	Отсутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют			9
Негорючие компоненты, примеси (не более)						
Вода	Отсутствуют	Отсутствуют	На 5 °С ниже самой холодной температуры региона эксплуатации	5	0 °С при T > 6 °С 15 °С при T > 20 °С	(0,035)
Сера			15	2		
точка росы, °С	На 5, 6 °С ниже самой холодной температуры региона эксплуатации		200	2		
содержание воды, мг/нм <sup>3</sup> (% об.)				6		
меркаптаны, мг/м <sup>3</sup>						
сероводород H <sub>2</sub> S, мг/м <sup>3</sup> (мг/кг)						
массовая доля общей серы, мг/м <sup>3</sup> (мг/кг)	23	(16)			23	(14)

В GB 18047-2000 и ISO 15403 этот параметр не нормируется, но приводятся расчетные методики для подсчета ОЧ и МЧ. В некоторых стандартах нормируется плотность газа.

Во второй группе показателей наиболее часто регламентируется содержание инертных газов, метана, пропана и бутана в КППГ.

Содержание инертных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ ) в КППГ нормируется в 11 из 12 рассмотренных стандартов.

Обычно содержание  $\text{CO}_2$  не превышает 3 %, а максимальный уровень (5 %) установлен стандартом 10K/34/DDJM/1993. Следует отметить, что данный стандарт ориентирован на использование для КППГ местного природного газа, содержащего большое количество инертных компонентов и относительно малое количество метана, а для обеспечения требуемой теплотворной способности в нем оставляют большое количество высших углеводородов.

Компонентный состав горючих компонентов КППГ нормируется в 6 из 12 рассмотренных стандартов.

Содержание метана в КППГ составляет, как правило, 85–99 % (минимально допустимые содержания  $\text{CH}_4$  установлены стандартами DIN 51624 (80 %) и 10K/34/DDJM/1993 (62 %)). В частности, в Индонезии природный газ содержит малое количество метана; в Германии на заправочных станциях с L-газом содержание метана близко к 80 %. Для других стран, в природном газе которых нет большого количества инертных компонентов, содержание метана составляет от 85 (Филиппины) и 88 % (Калифорния).

Максимальное содержание этана в КППГ ограничивается стандартом PCD 3 (2370)C (8 %) и спецификацией CARB (6 %).

Максимальный уровень содержания пропана в КППГ установлен стандартами PNS 2029:2003 (12 %), 10K/34/DDJM/1993 (8 %), DIN 51624 (6 %) и Regulation of the Polish Ministry of Economy... (5,8 %).

Максимальный уровень содержания бутана в КППГ установлен стандартами PNS 2029:2003 (4 %) и 10K/34/DDJM/1993 (4 %). Климатические условия этих стран позволяют иметь высокий уровень содержания пропана и бутана в КППГ без его выпадения в жидкой фазе. Содержание бутана в КППГ стандартами других стран ограничено уровнем 1,8–4 %.

Содержание пентана в стандартах DIN 51624 и 10K/34/DDJM/1993 ограничено уровнями 1 и 4 % соответственно.

Гексан и высшие углеводороды ограничены уровнем 0,2–0,5%.

Допустимое содержание водорода регламентируется на уровне 0,1 %.

На основании проведенного анализа можно сделать однозначный вывод, что наилучшие экологические и технико-экономические показатели работы двигателя достигаются при работе на ГМТ с высокой детонационной стойкостью.

Параметры газомоторного топлива должны лежать в пределах, определенных нормативами на КППГ. Так, при высоких величинах теплотворной способности может наблюдаться перегрев двигателя, при низких – недобор мощности.

## Список литературы

1. Правила ЕЭК ООН № 49 «Единые предписания, касающиеся официального утверждения двигателей с воспламенением от сжатия и двигателей, работающих на природном газе...» (пересмотр 4; поправки серии 05; введ. 3.02.2008 г.).
2. Гнедова Л.А. Проблемы оценки детонационной стойкости КППГ / Л.А. Гнедова, К.А. Гриценко, Н.А. Лапушкин и др. // Транспорт на альтернативном топливе. – 2011. – № 5. – С. 53–56.
3. An emission and performance comparison of the natural gas Cummins Westport Inc. C-Gas Plus versus Diesel in heavy / SAE paper 2002-01-2737.
4. Nitschke-Kowsky P. Methane number – an important parameter for natural gas quality: Ruhrgas present / P. Nitschke-Kowsky // CEN/BT WG197. – 110215.
5. Caterpillar gas engines G3600–G3300I: application and installation guide. Fuels. 1. Fuel systems / Caterpillar. – USA: Caterpillar, 2007.
6. Chiu J.P. Paper study on the effect of varying fuel composition on fuel supplied to Detroit diesel gas engines: final report / J.P. Chiu; SwRI®; Project № 03.32.40.10646. – March 15, 2005.
7. Malenshek M. Methane number testing of alternative gaseous fuels / M. Malenshek, D.B. Olsen // Fuel 88. – 2009. – P. 650–656.

8. Damrongkijkosol Ch. An experiment study on influence of compression ratio for performance and emission of natural gas retrofit engine / Ch. Damrongkijkosol. – [www.gits.kmutnb.ac.th/...](http://www.gits.kmutnb.ac.th/.../) / isbn9741908709
9. Feist M. Fuel composition testing using cummins: final report / M. Feist, J. Deere; Detroit diesel natural gas engines; SwRI®; Project № 03.13721. – April 2009.
10. Hien Ly. Effects of natural gas composition variations on the operation, performance and exhaust emissions of natural gas: conf. paper / Ly Hien // Powered vehicles NGV-2002. Effects of gas composition. – Aug. 2002. – [www.iangv.org](http://www.iangv.org)

## References

1. The UNECE Regulation № 49. Uniform instructions concerning the certification of vehicles with compression-ignition engines which with regard to the emission of pollutants operate on natural gas, as well as... / 4<sup>th</sup> rev.; amend. 05 ser.; intr. 03.02.2008.
2. Gnedova L.A. Problems of the compressed natural gas knock value estimation / L.A. Gnedova, K.A. Gritsenko, N.A. Lapushkin et al. // *Transport na al'ternativnom toplive*. – 2011. – № 5. – P. 53–56.
3. An emission and performance comparison of the natural gas Cummins Westport Inc. C-Gas Plus versus Diesel in heavy / SAE paper 2002-01-2737.
4. Nitschke-Kowsky P. Methane number – an important parameter for natural gas quality: Ruhrgas present / P. Nitschke-Kowsky // CEN/BT WG197. – 110215.
5. Caterpillar gas engines G3600–G3300I: application and installation guide. Fuels. 1. Fuel systems / Caterpillar. – USA: Caterpillar, 2007.
6. Chiu J.P. Paper study on the effect of varying fuel composition on fuel supplied to Detroit diesel gas engines: final report / J.P. Chiu; SwRI®; Project № 03.32.40.10646. – March 15, 2005.
7. Malenshek M. Methane number testing of alternative gaseous fuels / M. Malenshek, D.B. Olsen // *Fuel* 88. – 2009. – P. 650–656.
8. Damrongkijkosol Ch. An experiment study on influence of compression ratio for performance and emission of natural gas retrofit engine / Ch. Damrongkijkosol. – [www.gits.kmutnb.ac.th/...](http://www.gits.kmutnb.ac.th/.../) / isbn9741908709
9. Feist M. Fuel composition testing using cummins: final report / M. Feist, J. Deere; Detroit diesel natural gas engines; SwRI®; Project № 03.13721. – April 2009.
10. Hien Ly. Effects of natural gas composition variations on the operation, performance and exhaust emissions of natural gas: conf. paper / Ly Hien // Powered vehicles NGV-2002. Effects of gas composition. – Aug. 2002. – [www.iangv.org](http://www.iangv.org)

УДК 62-621.2

Л.А. Гнедова, К.А. Гриценко, Н.А. Лапушкин, В.Б. Перетряхина, И.В. Федотов

## Анализ качества исходного сырья, применяемого для получения компримированного природного газа

**Ключевые слова:**  
газодвигательное топливо, компримированный природный газ, биометан, сжиженный природный газ, метановое число, теплотворная способность.

**Keywords:**  
motor fuel, compressed natural gas, bio-methane, liquefied natural gas, methane number, the calorific value.

Качественный уровень газодвигательного топлива (ГМТ), произведенного на основе метана из различного исходного сырья (природного газа, сжиженного природного газа (СПГ), биометана, угольного метана), напрямую зависит от требований, предъявляемых к его двигательным свойствам стандартами стран, использующих ГМТ (т.е. от допустимых этими стандартами значений теплотворной способности (числа Воббе) и детонационной стойкости – метанового числа (МЧ)).

Различия в качестве природного газа, поставляемого по газотранспортной сети (ГТС), наиболее наглядно проявляются в Европе. Национальные стандарты европейских стран устанавливают различные требования к его теплотворной способности и компонентному составу. Кроме того, в газотранспортную сеть подается очищенный биогаз – биометан (в Германии в 2010 г. его доля достигла 10 %), а также регазифицированный СПГ, импортируемый из различных стран.

В континентальной Европе изначально действовали две сети газопроводов: для низкокалорийного сорта газа (L-газ), поступающего из месторождения Грёнинген (Нидерланды), и высококалорийных сортов газов (H-газ), добываемых на месте или поступающих из Алжира, России, Норвегии, а также импортируемых в виде СПГ из различных стран. Так как спектр калорийности последних газов довольно широк, в европейских странах для упрощения импорта и торговли были приняты соответствующие спецификации на природный газ со значительными диапазонами по нижней теплоте сгорания и числу Воббе.

В Нидерландах, Бельгии, Франции, Люксембурге и частично на территории Германии применяют как H-, так и L-газ, но в каждой из этих стран данные сорта газов поставляются по разделенным сетям. В табл. 1 представлены нормативные требования к числу Воббе по теплотворной способности для трех сортов газов H, L и E (промежуточный сорт), установленные европейским стандартом EN437.

На рис. 1 показаны допустимые диапазоны значений чисел Воббе природного газа для рассмотренных в табл. 1 сортов природных газов, установленные национальными стандартами основных европейских стран – потребителей газа [1].

Природный газ, поставляемый по ГТС в Японии и странах Европы, имеет различный диапазон значений теплотворной способности и детонационной стойкости (табл. 2) [2]. В нескольких странах эти значения выходят за допустимые пределы, установленные эталонными газодвигательными топливами. Кроме того, для сглаживания колебаний параметров газа, поставляемых по ГТС в периоды пикового потребления, применяют различные способы (табл. 3), в том числе добавку сжиженного углеводородного газа (СУГ). Это приводит, во-первых, к снижению детонационной стойкости получаемого из него компримированного природного газа (КПП), а во-вторых –

Таблица 1

### Классификация сортов природных газов по стандарту EN437

Сорт природного газа	Число Воббе, МДж/м <sup>3</sup> (при 15 °С и 1,01325 бар)	
	минимальное	максимальное
H	45,7	54,7
L	39,2	44,8
E	40,9	54,7

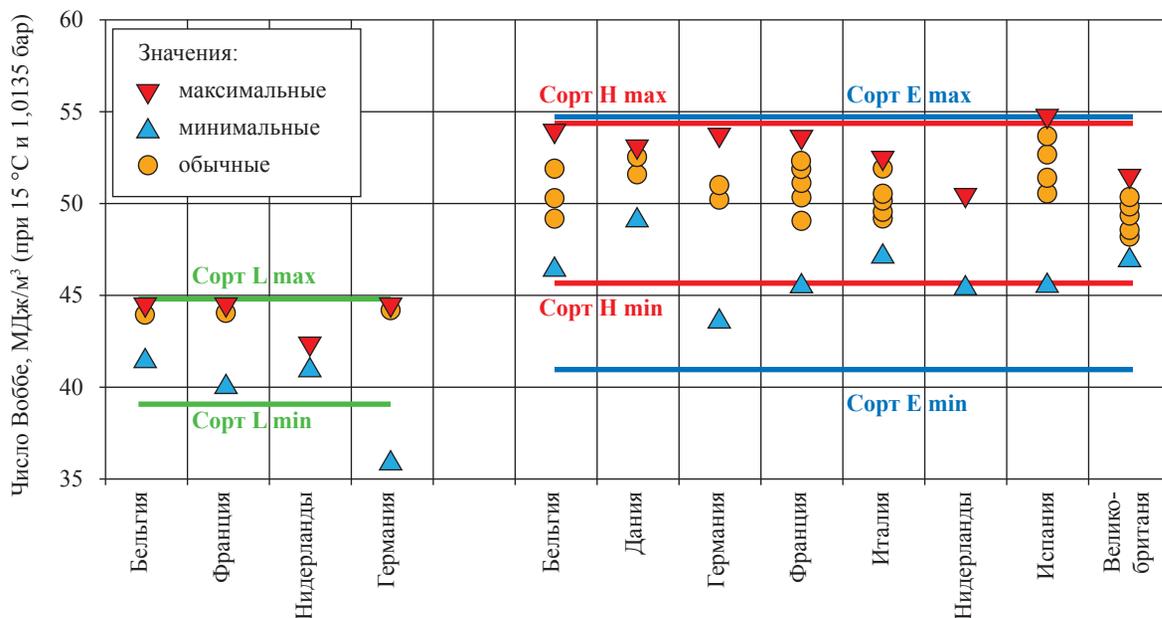


Рис. 1. Допустимые диапазоны значений чисел Воббе природного газа, установленные национальными стандартами основных европейских стран для сортов природного газа Н, L, Е

Таблица 2

Характеристика природного газа, поставляемого по ГТС различных стран [2]

Страна	Число Воббе, МДж/ м <sup>3</sup> (при нормальных условиях)		Детонационная стойкость, МЧ
	значение, допустимое стандартом на газ или контрактом на поставку газа	значение поступающего газа	
Бельгия	Н: 49,13–56,81	50,9–55,5	75,8 ± 2
	L: 42,7–46,89	43,9–46,6	85,4 ± 2
Чехия	–	52,96	98
Дания	Полный диапазон: 48,2–57,9	54,6–55,4	62,6–73,2
	Рекомендуемый диапазон: 51,9–55,4		
Финляндия	48,2–57,7	–	98–98,6
Франция	Н: 43,15–50,56	45,40–50,23	
	L: 38,0–41,86	39,93–41,86	
Германия	Н: (43,2) <sup>1</sup> 46,1–56,5	(43,2) 46,1–56,5	67,7–73,2
	L: (36,0) <sup>1</sup> 37,8–46,8	(36,0) 37,8–46,8	
Япония	13А: 52,7–57,8	–	
	12А: 49,2–53,8		
Нидерланды	43,4–44,4	43,4–44,4	
	48,3–56,1	48,3–56,1	
	(для промышленного использования)	(для промышленного использования)	
Польша	GZ50: 45,0 ÷ 54,0	52,9 ± 0,6	
	GZ35: 32,5 ÷ 37,5	35,5 ± 1,2	
	GZ41,5: 37,5 ÷ 45,0	В пределах диапазона	
	GZ30: 27,0 ÷ 32,5	В пределах диапазона	
	GZ25: 23,0 ÷ 27,0	В пределах диапазона	
	GP <sup>2</sup> : 23,0 ÷ 27,0		
Испания	48,25–57,81	–	
Швеция	–	54–55	≈ 75
Швейцария	47,1–52,3	–	
Украина	41,2–54,3	(41,2–54,3) ± 5	

Примечание:

- 1 – только в течение ограниченного времени в случае возникновения чрезвычайной ситуации;
- 2 – обеспечивается добавкой смеси «пропан – бутан – воздух».

Таблица 3

**Газовые смеси, применяемые для сглаживания колебаний параметров газа, поставляемого по ГТС в периоды пикового потребления [2]**

Страна	Газ, газовая смесь	Число Воббе, МДж/м <sup>3</sup>
Финляндия	Пропан – воздух (56 и 44 %)	50,5–53,0
Германия	СУГ – воздух и природный газ	> 41,8 (L-газ), > 47,2 (H-газ)
Япония	СУГ – воздух	62,0–62,8
Нидерланды	СПГ, газ из хранилищ	43,4–44,4
Польша	Газ из хранилищ, СУГ – воздух	–
Швейцария	Пропан – воздух	–

к возможному превышению максимально допустимых значений низшей теплотворной способности (НТС). В этом случае колебания показателей НТС и детонационной стойкости могут выходить за пределы, установленные национальными регламентами на КПП.

Статистические показатели по изменению детонационной стойкости природного газа, поставляемого по газотранспортной сети США, отраженные в работе [3], дают важную информацию о возможном размахе колебаний МЧ газа, поступающего на автомобильные газовые наполнительные компрессорные станции (АГНКС). По данным [3], размах колебаний детонационной стойкости достигает 23,1 МЧ, при этом 10 % объема газа имеет МЧ < 84,9 при среднем значении МЧ = 90.

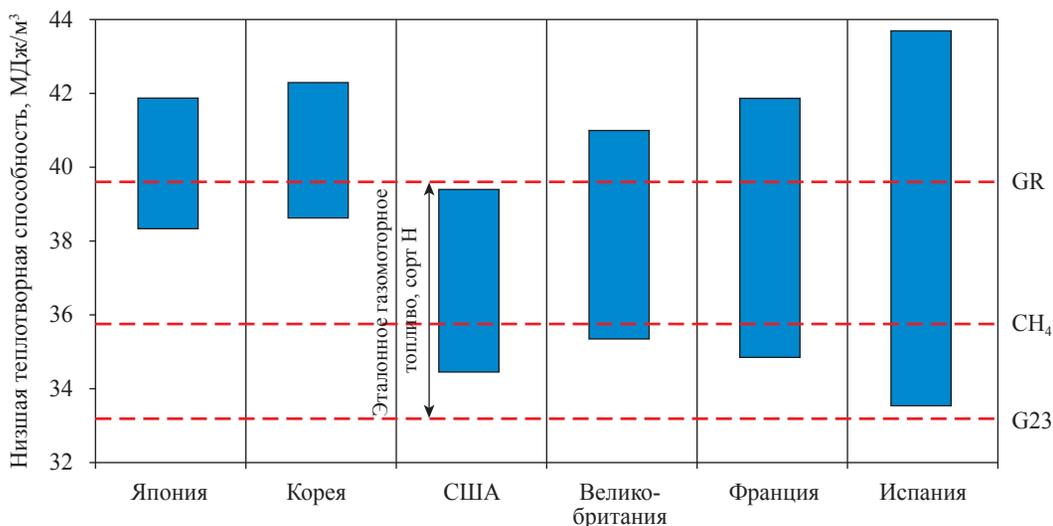
### Сжиженный природный газ

Требования к теплотворной способности СПГ, поставляемого в разные страны, изменяются в довольно широких пределах (рис. 2). Относительно сорта Н они ограничены эталон-

ными топливами GR и G23. Зачастую теплотворная способность поставляемого СПГ превышает значение НТС чистого метана (CH<sub>4</sub>), а также максимальное значение теплотворной способности газомоторного топлива, установленное эталонным топливом GR.

Это обусловлено тем, что многие установки для сжижения газа расположены в местах, удаленных от рынков газоконденсатных жидкостей (ГКЖ), что делает коммерчески целесообразной сепарацию более легких фракций ГКЖ из газа, особенно из этана (C<sub>2</sub>), а в некоторых случаях – из пропана (C<sub>3</sub>) и бутана (C<sub>4</sub>). Поэтому некоторые ГКЖ сжижаются вместе с метаном, и их содержание в СПГ достигает 14 % (рис. 3).

Япония, лидирующая на рынке сжиженных природных газов уже не одно десятилетие, предпочитает закупать Н-газ с повышенным содержанием C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>, чтобы увеличить содержание ГКЖ и энергоемкость газа, получаемого из СПГ. Поэтому значительная часть рыночного СПГ насыщена газоконденсатными жидкостями



**Рис. 2. Допустимые диапазоны теплотворной способности сжиженного природного газа, поставляемого в различные страны [4]**

в гораздо большей степени, чем это допускается техническим требованием на КПП.

Для того чтобы импортировать СПГ, насыщенный газоконденсатной жидкостью, и выполнять требования по поставке газа в ГТС, его теплотворную способность иногда необходимо уменьшать. Наиболее распространенным методом является закачка инертного газа (например, азота) до предела (по содержанию инертных элементов), установленного для трубопроводного газа (как правило, от 2 до 3 %).

При необходимости снижения теплотворной способности на 3 % и более необходимо удалять C<sub>2</sub> и более тяжелые фракции. При наличии рынка сбыта ГКЖ в районе терминала приема СПГ процессы удаления C<sub>2</sub> и выше экономически целесообразнее, чем разбавление

азотом. На рис. 4 представлено сравнение методов корректировки теплотворной способности СПГ добавкой азота (до 3 %) и за счет удаления высших углеводородов [5].

Сопоставление требований, предъявляемых к теплотворной способности газов спецификацией EASEE-gas, и диапазонов, установленных для ГМТ эталонными топливами GR, G23, G25, приведено на рис. 5. Ее максимальное значение для СПГ, поставляемого в Европу, и в некоторых случаях для газа, поставляемого по ГТС, превышает максимальные значения для ГМТ, ограниченные эталонным топливом GR (как по числу Воббе, так и по НТС). Как уже было отмечено, в странах-потребителях природный газ, поставляемый по ГТС, имеет различные допустимые диапазоны значений

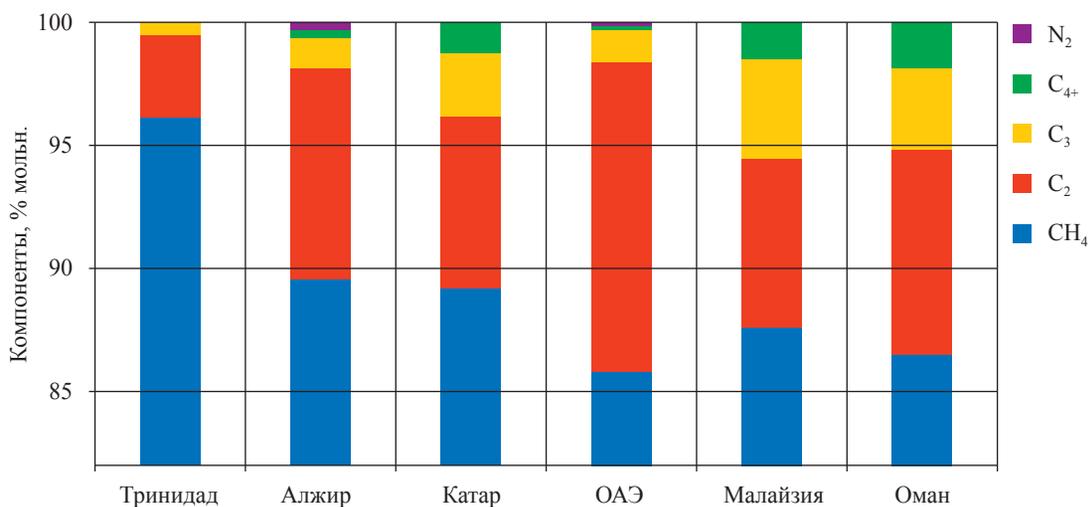


Рис. 3. Компонентный состав СПГ, поставляемого различными странами [3]

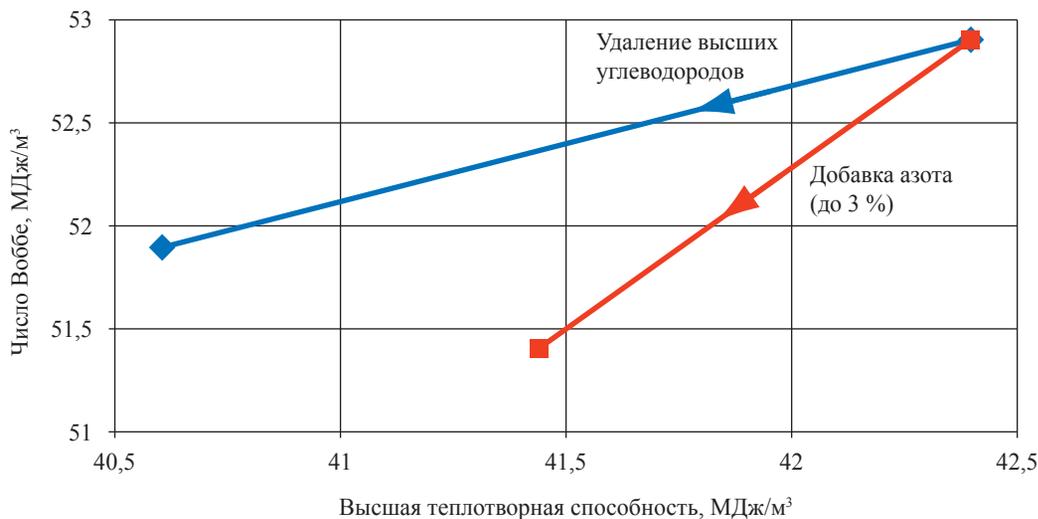
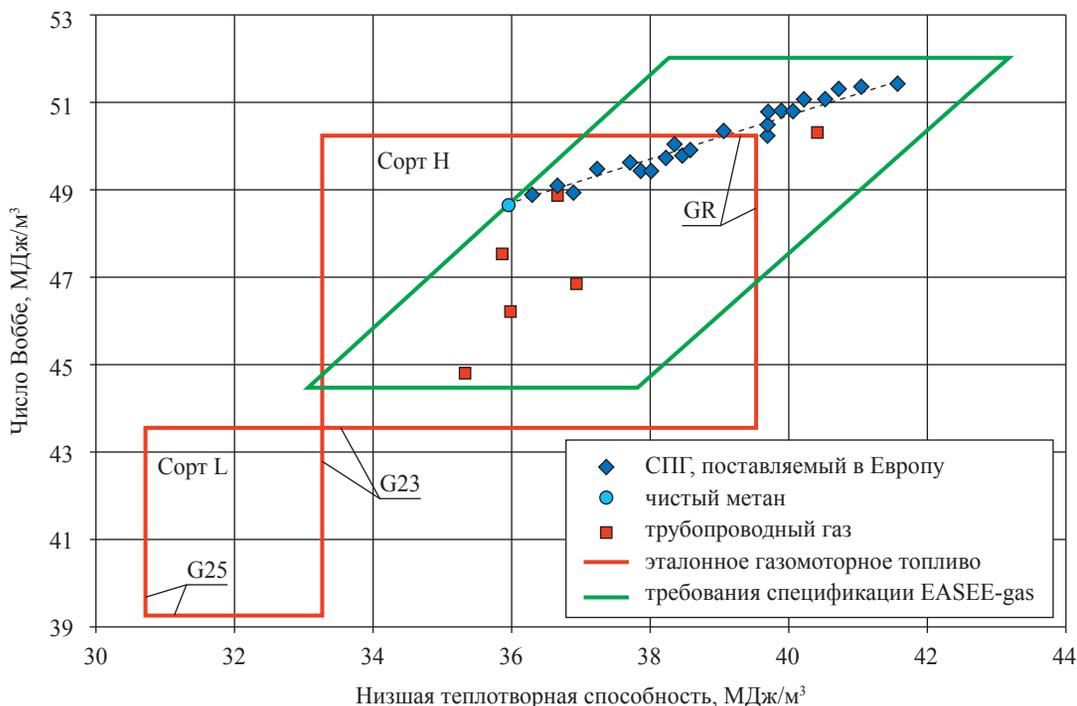


Рис. 4. Методы корректировки теплотворной способности газа на приемных терминалах СПГ



**Рис. 5. Допустимые значения теплотворной способности газов с учетом требований спецификации EASEE-gas и диапазонов, установленных для ГМТ эталонными топливами GR, G23, G25**

теплотворной способности и детонационной стойкости. Кроме того, при пиковом потреблении газа для поддержания требуемой теплотворной способности в некоторых странах применяют ввод смеси «СУГ – воздух».

Изменение качества газа, поступающего на АГНКС, может приводить к снижению детонационной стойкости КПП:

- из-за высокого содержания высших углеводородов в исходном сырье (СПГ);
- колебаний параметров газа, поставляемого по ГТС, в пределах технологического допуска;
- при добавке сжиженного углеводородного газа для сглаживания колебаний параметров газа, поставляемого по газотранспортной сети, в периоды пикового потребления.

Для двигателей автотранспортных средств, работающих на сжиженном природном газе, необходимо нормировать детонационную стойкость используемого СПГ (или применять двигатели, рассчитанные на работу с ГМТ с низким значением МЧ).

Автотранспортные средства, работающие на КПП, обычно рассчитаны на газомоторное топливо с детонационной стойкостью не менее 70 МЧ, что требует обеспечения этой величины при всех колебаниях параметров сетевого газа.

### Использование биометана в качестве моторного топлива для автотранспортных средств и ввода в ГТС

В США, а также в странах Евросоюза (в связи с принятой Программой «20:20:20») увеличивается производство топлива из возобновляемых источников, в частности происходит наращивание производства биогаза.

По данным Биогазовой ассоциации [6], за последние 20 лет наблюдается устойчивая тенденция роста числа установок, производящих биогаз, используемый в основном для выработки электроэнергии и обогрева коммунального сектора (со 139 ед. в 1992 г. до 7470 ед. в 2012 г.).

Наряду с этим растет применение биогаза в качестве ГМТ и для подачи его в ГТС (рис. 6). В связи с этим заводы, производящие биогаз, снабжаются очистными установками, обеспечивающими подготовку биометана в соответствии с необходимыми требованиями.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что использование биометана в качестве ГМТ получает все более широкое распространение. Кроме того, успешно реализуется практика введения биометана в ГТС – поступаая на АГНКС в смеси с природным газом, биометан становится сырьем для получения КПП.

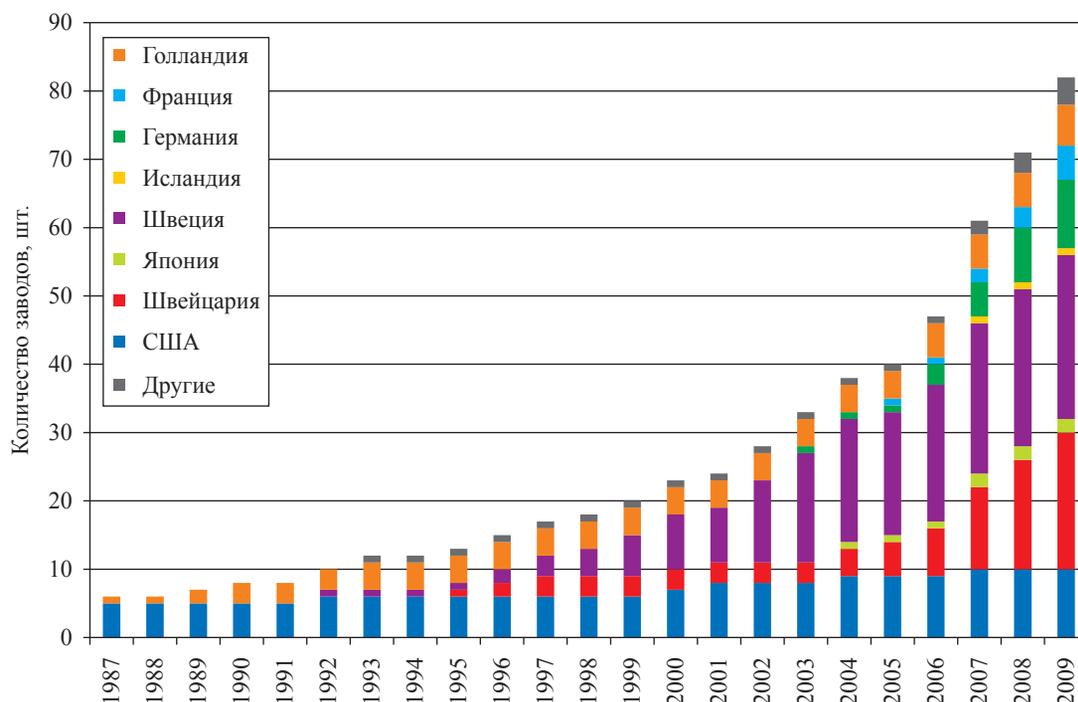


Рис. 6. Количество заводов, производящих биометан, используемый в качестве ГМТ и для ввода в ГТС [7]

В связи с этим целесообразно проанализировать нормативные требования, предъявляемые к качеству биометана, прошедшего соответствующую подготовку (очистку) для применения в качестве ГМТ и ввода в ГТС [7].

Сырьем для производства биогаза могут служить биоотходы, навоз, энергетические культуры, свалочный газ, сточные воды, ил и т.п. Свалочный газ может содержать более 500 различных загрязнителей (галогенированные углеводороды, высшие углеводороды и ароматические соединения), а газ от переработки осадка сточных вод – силосаны. При этом все эти отходы могут вызывать серьезные проблемы при попадании в газоиспользующее оборудование.

### Национальные стандарты европейских стран, регламентирующие использование биогаза

В настоящее время не существует единых международных технических стандартов для поставок биогаза. Лишь в некоторых странах были разработаны национальные стандарты и процедуры для его ввода в ГТС (например, в Швеции, Швейцарии, Германии и Франции). Также в 2007 г. МАРКО-ГАЗ и Ассоциация европейской газовой промышленности приняли

рекомендации к качеству газа и технические требования к поставке нетрадиционных газов (в том числе биогаза, предназначенного для ввода в ГТС).

В Швеции ученые Института контроля инфекционных заболеваний, Национального ветеринарного института и Университета сельскохозяйственных наук провели исследование по оценке риска передачи заболеваний через биогаз, вводимый в ГТС. Результаты данного исследования показали, что риск распространения инфекций через биогаз оценивается как очень низкий. Количество микроорганизмов, находящихся в этом топливе, равнялось уровню их содержания в природном газе.

Во всем мире биогаз используется в основном для производства электроэнергии, тепла и ввода в ГТС (в транспортном секторе – в Швеции и Швейцарии). Основным фактором стимулирования использования биогаза для генерации электроэнергии стали закупочные тарифы. В большинстве европейских стран закупочные тарифы на электроэнергию, выработанную из биогаза, были повышены. В Германии и Австрии на такой вид электроэнергии установлены льготные тарифы – до 21,5 евроцентов за киловатт-час. В Швеции исторически сложились низкие цены на электроэнергию

(по сравнению с остальной Европой), поэтому она стала лидером в применении биогаза в качестве ГМТ. Высокий темп прироста его применения (например, на 25 % в год в 2004–2005 гг.) был обусловлен программой государственных инвестиций, снижением налогового обложения и бесплатными парковками в нескольких городах.

В 1999 г. Шведским институтом стандартизации (Swedish Standards Institute) был разработан национальный стандарт для использования биогаза в качестве моторного топлива – SS 15 54 38 «Motor fuels – Biogas as fuel for high-speed otto engines», получивший общее признание в европейских странах и применяющийся в отношении биометана. В соответствии с требованиями этого стандарта биометан как моторное топливо должен обладать определенными физико-химическими свойствами, его детонационная стойкость должна оцениваться октановым числом по моторному методу (табл. 4).

Шведский стандарт используется также при введении биогаза в ГТС, при этом соответствие требованиям более высокой теплотворной способности газа, применяемого для отопления, обеспечивается добавкой 7–9 % об. пропана.

### Введение биогаза в газотранспортную сеть

При введении в ГТС биогаз может распространяться вместе с природным газом, так как оба газа в основном состоят из метана. Важным преимуществом является то, что ГТС соединяет установку производства биогаза с потребителями густонаселенных районов, что позволяет наращивать производство биометана без ограничения спроса.

Как было отмечено выше, в Швеции, Швейцарии, Германии, Франции и некоторых других европейских странах разработаны национальные стандарты для ввода биогаза в газотранспортную сеть во избежание загрязнений и выхода из строя ГТС или газоиспользующего оборудования. Нормирование числа Воббе необходимо для устранения негативного влияния на работу газоиспользующего оборудования. Основные требования нормативной базы европейских стран [7–10], регламентирующей ввод биометана в газотранспортную сеть, приведены в табл. 5.

Анализ данных табл. 5 показывает, что параметры вводимого в ГТС биометана, содержащего более 80 %  $\text{CH}_4$ , близки к параметрам природного газа. Это не должно сказываться на моторных качествах КПП, изготовленного из природного газа с добавками биометана.

### Тенденции изменения качества природного газа

Соблюдение требований к газомоторному топливу на основе метана (достижение необходимого уровня моторных качеств (НТС, МЧ)) обуславливает его применение для автотранспортных средств. В то же время в требованиях должны учитываться расширяющийся спектр используемого сырья и тенденции изменения его качества.

Тенденция изменения качества газа на протяжении последнего десятилетия определялась увеличением доли СПГ на газовом рынке, что привело к росту теплотворной способности (числа Воббе) и снижению детонационной стойкости природного газа. Так, с 1999 по 2009 гг. качество газа, поставляемого

Таблица 4

#### Нормативные требования SS 15 54 38 к биометану, применяемому в качестве моторного топлива на двигателях с искровым воспламенением

Параметр	Допустимое значение	Метод анализа
Теплотворная способность, число Воббе, МДж/м <sup>3</sup>	43,9–47,3	SS-ISO 6976
Содержание метана, % об.	97±2	ISO 6974
Октановое число (моторный метод), ОЧ	130	ISO 15403
Температура точки росы при максимальном давлении хранения газа (низшая среднемесячная температура), °С	5	ISO 6327
Содержание воды, мг/м <sup>3</sup> (не более)	32	SS-ENISO 10101
$\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ , % об. (не более)	5,0	ISO 6974
$\text{O}_2$ , % об. (не более)	1,0	ISO 6974
Общее содержание соединений серы, мг/м <sup>3</sup>	23	ISO 6326, SS-EN ISO
Общее содержание соединений азота (за исключением $\text{N}_2$ ) в пересчете на $\text{NH}_3$ , мг/м <sup>3</sup>	20	ISO 6974

Таблица 5

**Нормативные требования стандартов некоторых европейских стран для ввода биометана  
в газотранспортную сеть**

Параметр	Франция		Германия		Швейцария		Австрия	Нидерланды
	L-газ	H-газ	L-газ	H-газ	ограниченный ввод	неограниченный ввод		
Число Воббе (высшее), МДж/м <sup>3</sup>	42,48–46,8	48,24–56,52	37,8–46,8	46,1–56,5				43,46–44,41
CH <sub>4</sub> , % об.			87–98,5	97,5	> 50	> 96		> 80
CO <sub>2</sub> , % об.	< 2		< 6		< 6		< 2 <sup>5</sup>	
O <sub>2</sub> , % об.			< 3		< 0,5		< 0,5 <sup>5</sup>	< 0,5 <sup>5</sup>
O <sub>2</sub> , ppmv	< 100							
H <sub>2</sub> , % об.	< 6		< 5		< 5		< 4 <sup>5</sup>	< 12
CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> , % об.								
Точка росы, °С	< –5 <sup>1</sup>		< T <sup>4</sup>				< –8 <sup>6</sup>	–10 <sup>7</sup>
Относительная влажность, %					< 60			
Сера, мг/м <sup>3</sup>	< 100 <sup>2</sup> ÷ < 75 <sup>3</sup>		< 30		< 30		< 5	< 45

*Примечания:*

- 1 – при максимальном рабочем давлении по потоку от точки ввода;
- 2 – максимально допустимое значение;
- 3 – среднее значение;
- 4 – температура почвы;
- 5 – молярная доля, %;
- 6 – при 40 бар;
- 7 – при 10 бар.

в Калифорнию, изменилось – при небольшом увеличении теплотворной способности детонационная стойкость снизилась на 3,4 МЧ для газа, поставляемого с северного направления (Malin), и на 6,6 МЧ для газа, поставляемого с южного направления (Тороск) (табл. 6) [11].

В связи с ростом добычи сланцевого газа импорт СПГ в США снижается. Соответственно, на качество газа будут оказывать влияние возрастающие объемы добычи и ввода сланцевого газа в ГТС. Известно, что сланцевый газ состоит преимущественно из метана, доля которого может значительно меняться. В работе [12] рассмотрена возможность его транспортировки и использования в тепловых

приборах. Авторы работы [13] предоставили данные по химическому составу сланцевого газа девяти разных образцов. Содержание метана в образцах варьируется от 79,4 до 95,5 %. Доля негорючих газов (азота и углекислоты) достигает 9,3 %, а доля этана – от 0,1 до 16,1 %. Таким образом, для соответствия требованиям, предъявляемым к качеству трубопроводного газа и КПП, и последующего применения сланцевого газа требуется его очистка с удалением инертных компонентов.

Рост добычи угольного газа в мире обусловил повышение интереса к его использованию, что также может в некоторой степени повлиять на изменение качества газа.

Таблица 6

**Изменение качества газа, поставляемого в Калифорнию**

Состав газа, параметры	1999 г.		2009 г.	
	поставки с севера	поставки с юга	поставки с севера	поставки с юга
Метан, % об.	94,9	96,12	95,93	95,86
Этан, % об.	3,15	1,69	2,17	1,79
C <sub>3+</sub> , % об.	0,20	0,27	0,33	0,57
C <sub>6+</sub> , % об.	0,01	0,01	0,01	0,02
Инертные газы, % об.	1,65	1,9	1,55	1,75
Детонационная стойкость, МЧ	98,7	101,9	95,3	95,31
Число Воббе, МДж/м <sup>3</sup>	1340,1	1333,4	1341,13	1335,64

В настоящее время существует несколько методов добычи метана из угольных пластов [14]:

1) *дегазация угольных шахт*, снижающая объемы выделения метана в горные выработки и обеспечивающая безопасность работ в метанообильных шахтах. В этом случае каптированный газ с разной концентрацией метана является попутным полезным ископаемым, влияющим на уменьшение себестоимости угля. Содержание метана в шахтном газе колеблется от 10 до 98 %;

2) *добыча вне полей действующих шахт* путем бурения с поверхности специальных скважин с применением искусственных методов повышения газопроницаемости угольных пластов. Газ, извлекаемый из угольных пластов, называют угольным метаном, так как он содержит мало примесей и состоит в основном из чистого метана (95–98 % метана, 3–5 % азота и 1–3 % диоксида углерода). Кроме того, осуществляется дегазация угольных пластов. Газ является низконапорным, дебиты скважин ниже традиционных газовых месторождений. Для его подготовки и транспортировки необходимо строительство установок компримирования газа. Из-за более высокой себестоимости транспортировка такого газа на дальние расстояния будет нерентабельной. Однако, как показывают расчеты Сибирского отделения РАН, использование метана угольных пластов для газификации регионов, расположенных недалеко от мест добычи, будет оправдано даже при нынешних ценах на газ [15];

3) *добыча из закрытых шахт*; таким способом, например, добывается газ в угольных бассейнах Нор-Па-де-Кале (Франция), Эно (Бельгия) и Остравско-Карвинском (Чехия), содержащий от 50 до 80 % метана, что позволяет использовать его на ТЭС и ТЭЦ.

В 2010 г. в Кемеровской области начали добывать метан из угольных пластов на Нарыкско-Осташкинском и Талдинском месторождениях в районе Новокузнецка. Примечательно, что метаном, добытым на промысле, заправляют машины, а также вспомогательный транспорт Талдинского разреза, торгового дома «Сибирь» и разреза «Южный» – всего более 100 автомобилей (в основном автомобили «газель») и автобусы ПАЗ, осуществляющие пассажирские перевозки, а также грузовики КамАЗ, доставляющие уголь населению). Станция также обеспечивает заправку двух передвижных

автомобильных газовых заправщиков [16].

Соответственно, для использования угольного газа в качестве ГМТ, как и в случае со сланцевым газом, необходима его предварительная подготовка путем компримирования и последующей очистки и удаления инертных компонентов, что позволит использовать его в качестве ГМТ.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Увеличение доли этана и высших углеводородов в КПП повышает его теплотворную способность и снижает детонационную стойкость. Значительная часть рыночного СПГ, поставляемого затем в ГТС, насыщена газоконденсатными жидкостями в гораздо большей степени, чем это допускается техническими требованиями на КПП. В некоторых странах применяют ввод в поставляемый природный газ смеси сжиженного углеводородного газа с воздухом. Изменение качества газа, поступающего на АГНКС, может приводить к снижению детонационной стойкости КПП в зависимости от ряда изложенных выше факторов. Таким образом, для КПП, выработанного из СПГ и природного газа, сглаживание колебаний параметров которого обеспечивается вводом углеводородного газа, необходимо нормировать компонентный состав (особенно этана и высших углеводородов) и контролировать его детонационную стойкость.

2. Биометан не содержит большого количества этана и высших углеводородов, так как их исходное содержание в самом биогазе незначительно, что делает его вполне приемлемым сырьем для производства КПП.

3. Сланцевый и угольный газы требуют предварительной подготовки путем компримирования и последующей очистки и удаления инертных компонентов, что позволит использовать их в дальнейшем в качестве ГМТ.

4. В отечественном стандарте на КПП не предусмотрены ограничения максимальных значений теплотворной способности КПП (как, например, в Правилах ЕЭК ООН № 49), что может приводить к повышенной теплонпряженности газовых двигателей. Также в данном стандарте детонационная стойкость КПП оценивается октановым числом (не МЧ), что не отражает реальных значений. При разработке новой редакции ГОСТ 27577 следует устранить эти недостатки для сближения с требованиями международных стандартов.

## Список литературы

- Williams T. European gas interchangeability / T. Williams // *GL Industrial Services*. – V. 6. – P. 4654–4663.
- Utilization of gases for domestic, commercial and transportation sector: report of working committee 6 / chairm. R.S. Clark // *21<sup>st</sup> World gas conference proceedings*. – France, June 2000.
- Liss W.E. Natural gas composition and fuel quality information report / W.E. Liss, D.M. Rue. – Gas technology institute, 2005.
- Bramouille Y. LNG quality and market flexibility challenges and solutions / Y. Bramouille, P. Morin, J.-Y. Capelle // *The 14<sup>th</sup> International conference & exhibition on liquefied natural gas*. – March 2004.
- Josten M. LNG quality & interchangeability / M. Josten // *World gas conference*. – Argentina, Oct. 2009. – Is. 24.
- Germany country report / B. Linke // *IEA Bioenergy*. – Moss, Norway, 2012. – Task 37. – <http://www.iea-biogas.net>
- Petersson A. Biogas upgrading technologies – developments and innovations / A. Petersson, A. Wellinger. – Oct. 2009. – <http://www.iea-biogas.net>
- Aardgas – afleverinstallaties voor motorvoertuigen: Richtlijn voor de arbeidsveilige, milieuveilige en brandveilige toepassing van installaties voor het afleveren van aardgas aan motorvoertuigen // *Publicatiereeks Gevaarlijke Stoffen 25:2009 versie 1.0 (10-2009)*. – 2009.
- Broomhall D. Hazards arising from the conveyance and use of gas from non-conventional sources (NCS): research report / D. Broomhall, G. Morgan, M. Brown et al.; *GL Noble Denton for the Health and safety executive*. – 2011.
- Gas safety (management) regulations / HMSO. – 1996. – <http://www.HMSO.gov.uk>
- Compressed natural gas (CNG): motor vehicle fuel specifications / *California environmental protection agency air resources board*. – May 2010.
- George D.L. Shale gas measurement and associated issues / D.L. George, E.B. Bowles // *Pipeline and gas journal*. – Jul. 2011. – V. 238. – № 7.
- Ранкс К. Сланцевая революция: опасна ли она для России и «Газпрома»? / К. Ранкс. – <http://www.gazetaprotestant.ru/2012/10/slancevaya-revoluciya-opasna-li-ona-dlya-rossii-gazproma/>
- Кириллов Н.Г. Сможет ли угольный метан заменить природный газ? / Н.Г. Кириллов // *Нефть. Газ. Промышленность*. – 2008. – № 5 (41). – <http://www.oilgasindustry.ru/?id=9391>
- Конторович А. Имеющаяся в России ресурсная база позволяет добывать угольный газ в промышленном масштабе / А. Конторович. – <http://www.gazprom.ru/press/comments/359460/>
- Запущен первый в России метанугольный промысел. – <http://www.ngt-holding.ru/news/document451>

## References

- Williams T. European gas interchangeability / T. Williams // *GL Industrial Services*. – V. 6. – P. 4654–4663.
- Utilization of gases for domestic, commercial and transportation sector: report of working committee 6 / chairm. R.S. Clark // *21<sup>st</sup> World gas conference proceedings*. – France, June 2000.
- Liss W.E. Natural gas composition and fuel quality information report / W.E. Liss, D.M. Rue. – Gas technology institute, 2005.
- Bramouille Y. LNG quality and market flexibility challenges and solutions / Y. Bramouille, P. Morin, J.-Y. Capelle // *The 14<sup>th</sup> International conference & exhibition on liquefied natural gas*. – March 2004.
- Josten M. LNG quality & interchangeability / M. Josten // *World gas conference*. – Argentina, Oct. 2009. – Is. 24.
- Germany country report / B. Linke // *IEA Bioenergy*. – Moss, Norway, 2012. – Task 37. – <http://www.iea-biogas.net>
- Petersson A. Biogas upgrading technologies – developments and innovations / A. Petersson, A. Wellinger. – Oct. 2009. – <http://www.iea-biogas.net>
- Aardgas – afleverinstallaties voor motorvoertuigen: Richtlijn voor de arbeidsveilige, milieuveilige en brandveilige toepassing van installaties voor het afleveren van aardgas aan motorvoertuigen // *Publicatiereeks Gevaarlijke Stoffen 25:2009 versie 1.0 (10-2009)*. – 2009.
- Broomhall D. Hazards arising from the conveyance and use of gas from non-conventional sources (NCS): research report / D. Broomhall, G. Morgan, M. Brown et al.; *GL Noble Denton for the Health and safety executive*. – 2011.
- Gas safety (management) regulations / HMSO. – 1996. – <http://www.HMSO.gov.uk>
- Compressed natural gas (CNG): motor vehicle fuel specifications / *California environmental protection agency air resources board*. – May 2010.
- George D.L. Shale gas measurement and associated issues / D.L. George, E.B. Bowles // *Pipeline and gas journal*. – Jul. 2011. – V. 238. – № 7.
- Ranks K. The shale revolution: is it dangerous for Russia and Gazprom? / K. Ranks. – <http://www.gazetaprotestant.ru/2012/10/slancevaya-revoluciya-opasna-li-ona-dlya-rossii-gazproma>
- Kirillov N.G. Can the coalbed methane replace the natural gas or not? / N.G. Kirillov // *Neft'. Gaz. Promyshlennost'*. – 2008. – № 5 (41). – <http://www.oilgasindustry.ru/?id=9391>
- Kontorovich A. The resource base of Russia allows to mine coal gas commercially / A. Kontorovich. – <http://www.gazprom.ru/press/comments/359460/>
- The first Russian coal-seam-methane field has been triggered. – <http://www.ngt-holding.ru/news/document451>

УДК 665.632.078

**А.М. Архаров, В.Ю. Семёнов, С.Б. Малахов**

## Ожижение магистрального природного газа в малотоннажных криосистемах с роторным волновым криогенератором

**Ключевые слова:**  
ожижитель  
природного газа,  
роторный волновой  
криогенератор,  
адиабатный к.п.д.

**Keywords:**  
natural gas liquefier,  
rotor wave  
cryogenerator,  
adiabatic efficiency.

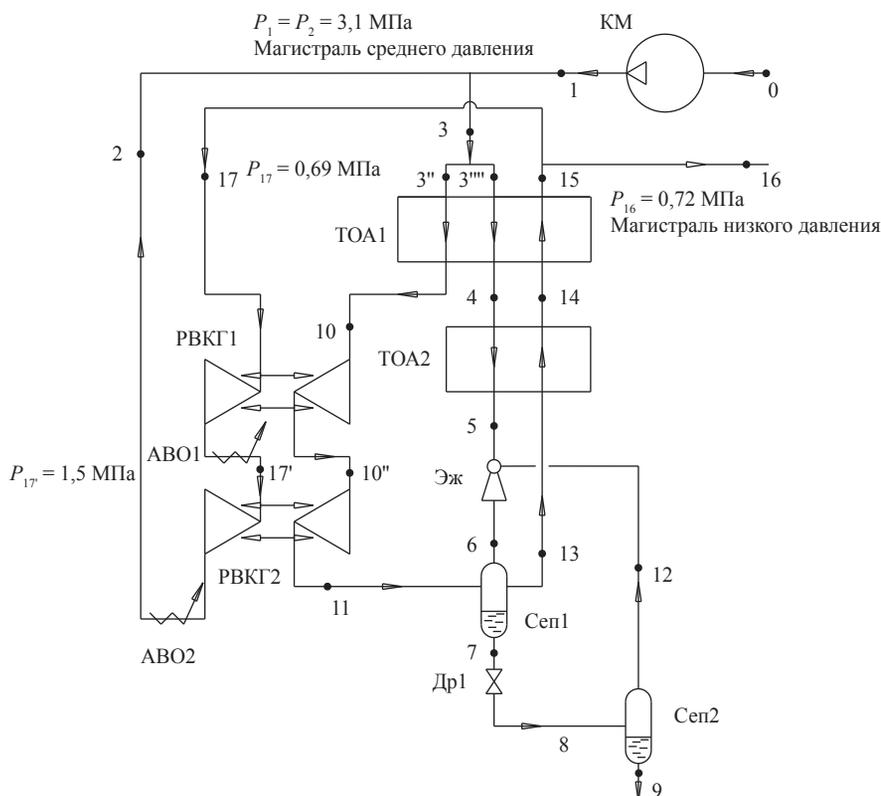
Проблема производства сжиженного природного газа (СПГ) приобретает в России все большую актуальность. В связи с необходимостью организации децентрализованного газоснабжения, сглаживания пиков газопотребления и замещения традиционного топлива для транспорта оказываются востребованными так называемые малотоннажные производства СПГ, которые подразумевают промышленные системы производительностью до 10 т/ч. В Карелии (Петергоф) и Ленинградской области (Кингисепп) созданы и в течение нескольких лет успешно функционируют высокоэффективные ожижители природного газа производительностью 1 т/ч, работающие на основе цикла высокого давления Линде–Хэмпсона с предварительным охлаждением, а в Московской области (п. Развилка) – установка производительностью 1 т/ч, работающая по усовершенствованному дроссель-эжекторному циклу [1–3]. Коэффициент ожижения в этих установках составляет 38–41 %.

В настоящее время самым крупным (из малотоннажных) отечественным заводом по производству СПГ пока остается ожижитель производительностью 3 т/ч на ГРС-4 в Екатеринбурге, коэффициент ожижения установки не превышает 10 %. Данная технология сжижения основана на цикле среднего давления Клода, т.е. использует эффективный (адиабатный к.п.д. процесса расширения достигает 75 %), но сложный и дорогой турбодетандерно-компрессорный агрегат (ТДКА) [4]. Необходимо отметить, что существует и другое решение проблемы создания эффективных малотоннажных производств СПГ, а именно с помощью внешнего азотного цикла, который также подразумевает использование ТДКА в качестве генератора холода.

По убеждению авторов, поиски оптимальных решений этой актуальной проблемы должны и могут быть продолжены, поскольку современная криология имеет хорошую научную базу.

Новаторские работы в этом направлении сделаны за рубежом в середине прошлого века [5–7] и затем продолжены во ВНИИГАЗе [8–11] и в ХАИ им. Н.Е. Жуковского [8, 9, 12]. Результатом стали создание и успешная эксплуатация волновых детандеров в составе установки стабилизации конденсата Сосногорского газоперерабатывающего завода (ГПЗ) и установки исследования технологии извлечения из пласта остаточных запасов ретроградного конденсата на Вуктыльском газоконденсатном месторождении (Республика Коми). Следует отметить, что условия эксплуатации этих устройств ограничены положительными температурами и большими объемными расходами перерабатываемого газа [8, 9]. Логическим продолжением отмеченных исследований явилось создание в МГТУ им. Н.Э. Баумана роторного волнового криогенератора (РВКГ) – генератора холода принципиально нового типа [13–15].

Особенности работы РВКГ заключаются в следующем: также, как и в ТДКА, сжатие в нем осуществляется за счет энергии расширяющегося газа, но в отличие от ТДКА степень сжатия в РВКГ примерно равна степени расширения, а величина компримируемого потока составляет 20–25 % от величины расширяемого потока. С учетом этих особенностей предложена принципиальная схема системы ожижения (рис. 1). Дроссельный поток проходит очистку от диоксида углерода, охлаждается последовательно в теплообменных аппаратах и частично сжимается после расширения в дроссель-эжекторе. Другая часть газа расширяется в двух ступенях РВКГ



**Рис. 1. Схема установки с двухступенчатым РВКГ: КМ – «удаленный» компрессор магистрального газопровода; РВКГ1, РВКГ2 – 1-я и 2-я ступени РВКГ соответственно; ТОА1, ТОА2 – основной и дроссельный теплообменники соответственно; АВО1, АВО2 – аппараты воздушного охлаждения; Сеп1 – сепаратор; Сеп2 – сепаратор-сборник СПГ; Др1 – дроссель; Эж – дроссель-эжектор; реперные точки 1–17 соответствуют точкам на рис. 2 (см. далее)**

до давления, близкого к давлению в низконапорной магистральной. Газовая фаза после отделения в сосуде-сепараторе в виде потока низкого давления из дроссельного теплообменника направляется в основной теплообменник, где обратным потоком охлаждает поток газа, направляемый на дросселирование [5].

Отличительной особенностью предлагаемой схемы является увеличение потока, направляемого на ожижение без дополнительных затрат работы «удаленного» компрессора КМ, путем отбора части обратного потока низкого давления после верхнего теплообменника, сжатия ее до давления прямого потока в компрессионной части РВКГ1 и РВКГ2 и смешения с дроссельным потоком на входе в верхний аппарат. Теплота сжатия при этом сбрасывается в окружающую среду с помощью АВО1 и АВО2.

Процесс сжижения согласно предложенной схеме представлен на рис. 2 в координатах «удельная изобарная теплоемкость ( $S$ ) / температура ( $T$ )».

Конструкция РВКГ (рис. 3) надежна, криогенератор прост в изготовлении и техническом обслуживании. Устройство состоит из цилиндрического ротора 3, вращающегося между торцевыми дисками 4, 5. Ротор (рис. 4) состоит из вала, газодинамической части и магнитной муфты. Газодинамическая часть представляет собой полый титановый цилиндр с центральным отверстием для установки на вал 7 и периферически-прямоугольными каналами для прохода газа. В торцевых дисках имеются также отверстия для подвода и отвода активного газа высокого давления и отвода пассивного газа низкого давления. Привод ротора осуществляется стандартным асинхронным двигателем, необходимым только для согласования фаз газораспределения и преодоления сил трения. С целью передачи вращающего момента в герметичную полость использовались магнитные муфты 9, 10. Расположение вала консольное, что позволяет поместить подшипниковую группу в «теплой» зоне устройства. Сопла и газораспределители обеспечивают два цикла работы за один оборот вала.

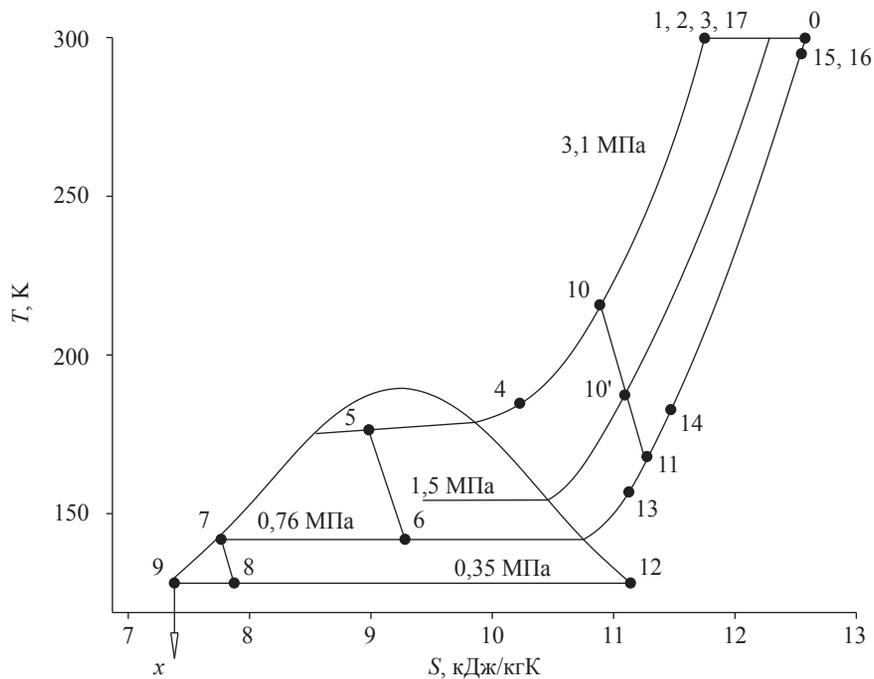


Рис. 2. Схематическое изображение цикла работы установки сжижения природного газа с РВКГ

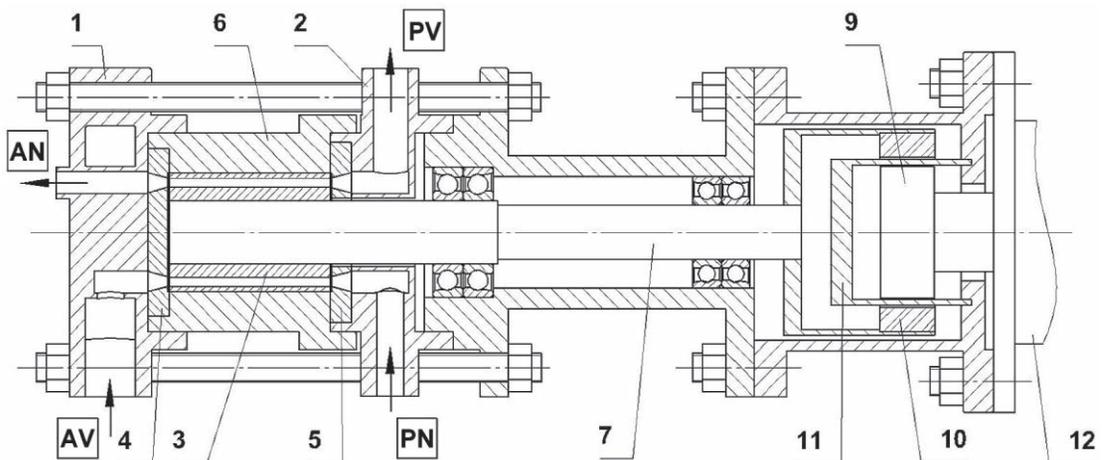


Рис. 3. Конструкция РВКГ: AV и AN – вход и выход расширяемого газа; PN и PV – вход и выход компримируемого газа; 1, 2 – газораспределители активного и пассивного газа соответственно; 3 – газодинамическая часть ротора; 4, 5 – сопла активного и пассивного газа; 6 – корпус ротора; 7 – вал ротора; 9, 10 – ведущая и ведомая магнитные полумуфты соответственно; 11 – керамическая втулка; 12 – двигатель



Рис. 4. Ротор РВКГ в сборе

Для исследования процессов в РВКГ разработан экспериментальный стенд (рис. 5). Технологическое оборудование и измерительная система стенда позволили исследовать аппарат на различных режимах работы и провести весь комплекс измерений интегральных параметров потоков. В качестве активной и пассивной сред использовался метан, подаваемый с аккумуляторов автомобильной газонаполнительной компрессорной станции (АГНКС). Особенностью технологической схемы испытаний РВКГ являлся замкнутый контур пассивного газа (см. пунктирную линию на рис. 5).

Температура расширяемого активного газа зависела от текущих параметров работы АГНКС

и требуемого давления на входе в РВКГ и изменялась в диапазоне 239–196 К. При использовании холодильной установки температура расширяемого газа снижалась до 172 К. Давление активного газа в экспериментах варьировалось в диапазоне 4,2–2,0 МПа.

Анализ результатов экспериментального исследования (рис. 6) подтвердил предположение о том, что основным холодопроизводящим процессом в данном устройстве служит процесс выхлопа. Поэтому РВКГ демонстрирует максимальную эффективность в области малых степеней расширения активного потока  $\pi_m$  ( $\pi_m < 2,5$ ). При этом степень сжатия пассивного потока  $\pi_k$  приблизительно равнялась  $\pi_m$ ,

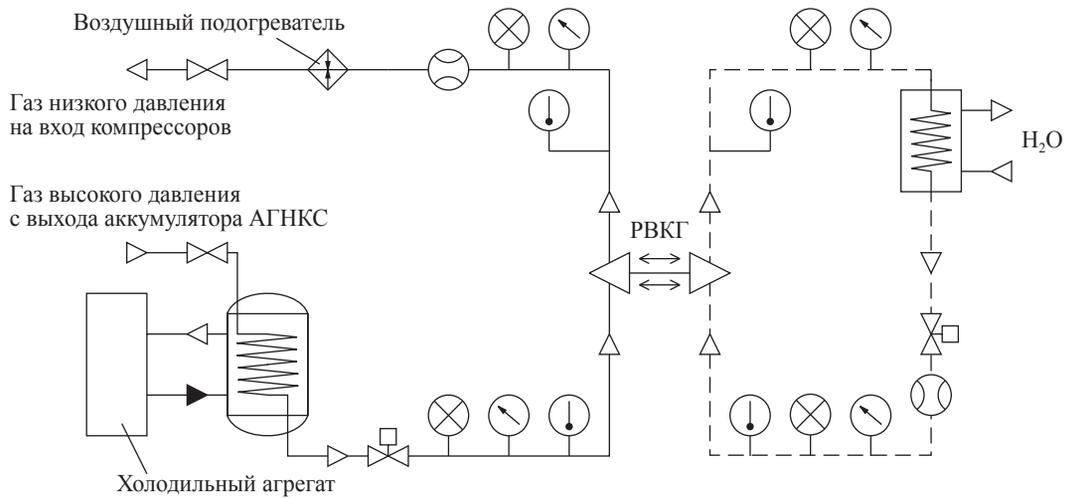


Рис. 5. Схема экспериментального стенда

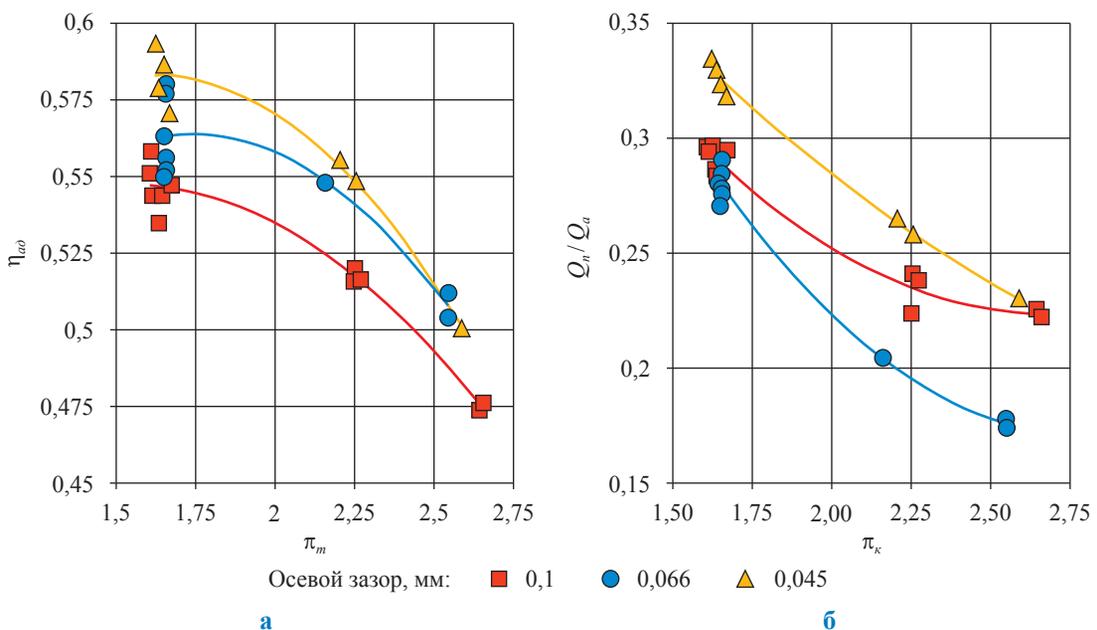


Рис. 6. Адiabатный к.п.д.  $\eta_{ад}$  РВКГ (а) и отношение расходов пассивного и активного газов  $Q_p / Q_a$  (б) в зависимости от  $\pi_k$  при различных значениях величины осевого зазора

а расход пассивного газа составлял 20–30 % величины активного потока. На рис. 6 также показано влияние величины осевого зазора на эффективность РВКГ. Более подробно конструкция и анализ работы РВКГ описаны в работах [6, 7].

Технологическая схема криогенного ожижения природного газа производительностью 3 т/ч (см. рис. 1) разработана на основании экспериментальных результатов, полученных при следующих, характерных для газораспределительных станций, условиях: давление природного газа в магистрали среднего давления – 3,1 МПа, давление в магистрали низкого давления – 0,71 Мпа, расход газа в ожижителе – 28750 кг/ч. Высокая эффективность установки достигается путем использования двухступенчатого РВКГ, где каждая ступень работает в области оптимальной степени расширения. Результаты расчета рабочего цикла (см. рис. 1) средствами программного комплекса Hysys 7.3 показывают, что величина коэффициента ожижения составляет 8,5 %. Состав газа принимался таким же, как на ожижителе ГРС-4 в Екатеринбурге. В качестве уравнения состояния использовалась зависимость Ли–Кеслера.

На основе анализа затрат на изготовление опытного образца РВКГ проведена ориентиро-

вочная стоимостная оценка изготовления промышленного образца РВКГ в сравнении со стоимостью агрегатов аналогичного назначения, применяемых в настоящее время на производстве. Как и ожидалось, затраты на изготовление РВКГ оказались в 4–5 раз ниже стоимости изготовления традиционных турбодетандеров – компрессорных агрегатов, широко используемых в криогенной технике. Общая ожидаемая экономия может составить до 25 %.

Таким образом, в МГТУ им. Н.Э. Баумана разработан детандер-компрессор принципиально нового типа – роторный волновой криогенератор. Экспериментальные исследования показали, что разработанная конструкция обеспечивает адиабатный к.п.д. 50–55 % при степени расширения 1,5–2,5 в диапазоне температур 238–163 К. При этом за счет энергии расширяющегося газа оказалось возможным сжать газ обратного потока в количестве примерно 25 % величины расхода расширяющегося потока практически до начального давления расширения.

Предложенная схема эффективной малотоннажной установки ожижения магистрального природного газа позволит снизить капитальные затраты соответствующих производств на 25 % по сравнению с аналогами, базирующимися на технологиях с использованием традиционных детандер-компрессоров.

## Список литературы

1. Пат. 2180081 РФ. Способ сжижения метана... / Семенов В.Ю. и др.; опублик. 27.02.2002.
2. Пат. 2180082 РФ. Установка сжижения метана... / Семенов В.Ю. и др.; опублик. 27.02.2002.
3. Архаров А.М. К анализу существующих установок ожижения природного газа малой производительности / А.М. Архаров и др. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2010. – № 7. – С. 24–35.
4. Пат. 2272971 РФ. Установка частичного сжижения природного газа / Краковский Б.Д. и др.; опублик. 27.03.2006.
5. Azoury P.H. Introduction to the dynamic pressure exchanger / P.H. Azoury // Proceedings / Institution of Mechanical Engineers. – 1965–1966. – V. 180. – Part 1. – № 18.
6. Уэтэрстон Р. Энергообменник – новая концепция в теории высокоэффективных газотурбинных циклов / Р. Уэтэрстон, А. Герцберг // Энергетические машины и установки. – 1967. – № 2. – С. 48–62.
7. Кентфилд Дж. Характеристики обменников давления – делителей и уравнивателей / Дж. Кентфилд // Труды ASME. Сер. D. – 1965. – № 3.
8. Бобров Д.М. Генераторы холода на базе волновых обменников давления / Д.М. Бобров, Ю.А. Лаухин, А.М. Сиротин и др. // Газовая промышленность. – 1993. – № 1. – С. 48–62.
9. Эрсамбетов В.Ш. Результаты численных и экспериментальных исследований волнового детандера / В.Ш. Эрсамбетов, Ю.А. Лаухин, Д.М. Бобров и др. // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1996. – № 5. – С. 14–16.

10. Бобров Д.М. Расширительная холодильная техника для газовой и нефтяной промышленности – современное состояние, тенденции развития, опыт эксплуатации / Д.М. Бобров, Ю.А. Лаухин, А.М. Сиротин // Подготовка и переработка газа и газового конденсата. – М.: ИРЦ Газпром, 2002. – С. 88.
11. Козлов А.В. Повышение эффективности эксплуатации волновых детандеров в установках низкотемпературной обработки углеводородного газа: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А.В. Козлов. – М., 2003. – 19 с.
12. Эсрамбетов В.Ш. Совершенствование модели процесса и исследования режимов работы волнового обменника давления, предназначенного для наддува дизеля: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.Ш. Эсрамбетов. – Харьков, 1988. – 26 с.
13. Пат. 2495341 РФ. Установка сжижения природного газа / Архаров А.М. и др.; опубл. 10.10.2013.
14. Архаров А.М. Анализ рабочих процессов в роторном волновом криогенераторе / А.М. Архаров и др. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2012. – № 7. – С. 15–20.
15. Семенов В.Ю. Экспериментальное исследование криогенного волнового детандер-компрессора / В.Ю. Семенов и др. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2009. – № 4. – С. 23–25.

## References

1. Pat. 2180081 RF. Method of methane liquation... / Semenov V.Yu. et al.; pub. 27.02.2002.
2. Pat. 2180082 RF. Methane liquation plant... / Semenov V.Yu. et al.; pub. 27.02.2002.
3. Arkharov A.M. To the analysis of the existent natural gas liquation plants of low productivity / A.M. Arkharov et al. // *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroenie*. – 2010. – № 7. – P. 24–35.
4. Pat. 2272971 RF. The plant for partial liquation of natural gas / Krakovsky B.D. et al.; pub. 27.03.2006.
5. Azoury P.H. Introduction to the Dynamic Pressure Exchanger / P.H. Azoury // *Proceedings / Institution of Mechanical Engineers*. – 1965–1966. – V. 180. – Part 1. – № 18.
6. Weterston R. Energy exchanger is a new concept of the theory of high-efficiency gas turbine cycles / R. Weterston, A. Herzberg // *Energeticheskie mashiny i ustanovki*. – 1967. – № 2. – P. 48–62.
7. Kentfield J.A.C. The Performance of pressure-exchanger dividers and equalizers / J.A.C. Kentfield // *ASME Proceedings. Ser. D*. – 1965. – № 3.
8. Bobrov D.M. Chillers based on the wave pressure exchangers / D.M. Bobrov, Yu.A. Laukhin, A.M. Sirotnin, A.M. Lyashenko, V.Sh. Ersambetov // *Gazovaya promyshlennost'*. – 1993. – № 1. – P. 48–62.
9. Ersambetov V.Sh. The results of computational and experimental studies of wave expander / V.Sh. Ersambetov, Yu.A. Laukhin, D.M. Bobrov, A.M. Sirotnin, A.V. Kozlov // *Khimicheskoye i neftyanoye mashinostroenie*. – 1996. – № 5. – P. 14–16.
10. Bobrov D.M. Expanding cryogenic machinery for gas and oil industry – modern state, outlooks, operational experience / D.M. Bobrov, Yu.A. Laukhin, A.M. Sirotnin // *Preparation and processing of gas condensate*. – Moscow: Gazprom Information and Advertising Centre, 2002. – С. 88.
11. Kozlov A.V. Rising the efficacy of wave expanders in the plants for low-temperature hydrocarbon gas processing: synopsis of a thesis ... Ph.D. in engin. / A.V. Kozlov. – Moscow, 2003. – 19 p.
12. Ersambetov V.Sh. Perfection of the process model and investigations of operational modes of the wave pressure exchanger, aimed at diesel supercharging: synopsis of a thesis ... Ph.D. in engin. / V.Sh. Ersambetov. – Khar'kov, 1988. – 26 p.
13. Pat. 2495341 RF. The plant for natural gas liquation / Arkharov A.M. et al.; pub. 10.10.2013.
14. Arkharov A.M. Analysis of working processes in the rotor wave cryogenic generator / A.M. Arkharov et al. // *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroenie*. – 2012. – № 7. – P. 15–20.
15. Semenov V.Yu. Experimental study of compressor cryogenic wave expander / V.Yu. Semenov et al. // *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroenie*. – 2009. – № 4. – P. 23–25.

УДК 66.074.1

С.П. Горбачев, И.С. Медведков

## Низкотемпературная очистка природного газа при малотоннажном производстве сжиженного природного газа

### Ключевые слова:

сжиженный природный газ, низкотемпературная очистка, малотоннажное производство, газомоторное топливо.

### Keywords:

liquefied natural gas, low-temperature purification, small-scale production, gas fuel.

Согласно перечню поручений Президента РФ от 11.06.2013 г. [1] и стратегии развития ООО «Газпром газомоторное топливо» [2] – основного оператора проектов Группы Газпром, связанных с газификацией транспорта в нашей стране, – к 2020 г. на территории РФ планируется реализовывать 15 млрд м<sup>3</sup> газа в год в качестве моторного топлива. Из них 25 % (3,8 млрд м<sup>3</sup>) предполагается реализовывать в форме сжиженного природного газа (СПГ). Применение СПГ экономически оправдано на транспорте с высокими удельными значениями потребления топлива и большими суточными пробегами (автобусах, перемещающихся на большие расстояния по фиксированным маршрутам; дальнебойных крупнотоннажных грузовиках; сельскохозяйственной технике; железнодорожном, авиатранспорте и др.). На данном этапе развития газомоторной отрасли целесообразно производить СПГ на малотоннажных установках, размещаемых на автомобильных газонаполнительных компрессорных станциях (АГНКС) и газораспределительных станциях (ГРС), которые отличаются низкими начальными капитальными вложениями и простотой пуска-остановки, что позволяет гибко регулировать производительность станции и подстраивать ее к динамике потребления СПГ. Внедрение малотоннажного производства СПГ на транспорте сдерживается следующими факторами:

1) высокие капитальные затраты на строительство инфраструктуры для обращения СПГ и высокие удельные энергозатраты на его производство приводят к низкой рентабельности СПГ-проектов. Поэтому необходимо снижать стоимость станций производства и потребления СПГ, увеличивать их энергоэффективность;

2) газомоторное топливо должно соответствовать высоким международным нормам качества. Для СПГ такие требования к качеству дополняются требованиями к содержанию кристаллизующихся компонентов, которые могут забивать оборудование при производстве, перекачке, хранении и регазификации СПГ.

В табл. 1 приведены составы сырьевого газа применительно к различным магистральным газопроводам. В сырьевом газе помимо центрального компонента – метана – содержатся высококипящие (ВКК, углеводороды от этана и выше) и низкокипящие компоненты (НКК, прежде всего азот).

Также в табл. 1 приведен состав СПГ марки А [3], предназначенный для двигателей с узкими пределами регулирования. Марка А должна содержать ВКК и азота менее 1 %. Содержание CO<sub>2</sub> оговаривается особо, и его доля в СПГ не должна

Таблица 1

### Состав газа в различных магистральных газопроводах

Газопровод	Средний состав природного газа, % мольн.					
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4+</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Брянск – Москва	92,8	3,9	1,1	0,5	0,1	1,6
Серпухов – Санкт-Петербург	89,7	5,2	1,7	0,6	0,1	2,7
Средняя Азия – Центр	93,8	3,6	0,7	0,6	0,6	0,7
ГРС-4, Екатеринбург	97,4	0,72	0,24	0,12	0,1	1,42
Требуемые концентрации СПГ марки А согласно ГОСТ Р 56021-2014 [3]	> 99,0	< 1 %			0,005	< 1 %

превышать 50 ppm (0,005 % молн.). Современные технологии производства в совокупности с применяемыми технологиями предварительной подготовки газа не позволяют получить продукт требуемого качества. Кроме того, имеющиеся технологии подготовки газа при малотоннажном производстве СПГ требуют значительных капитальных вложений и эксплуатационных расходов.

Установки сжижения природного газа (УСПГ) можно классифицировать по двум основным признакам – производительности и реализуемому циклу сжижения. По производительности различают крупнотоннажные УСПГ с производительностью от 30 т/ч и выше, среднетоннажные – от 10 до 30 т/ч и малотоннажные с производительностью до 10 т/ч. По реализуемому циклу сжижения – циклы с внутренним, внешним и комбинированным охлаждением. При этом выбор цикла зависит в первую очередь от производительности установки. Так, для малотоннажных УСПГ важной становится минимизация начальных капитальных затрат, и вопрос высокой энергоэффективности отходит на второй план. Таким требованиям удовлетворяют циклы с внутренним охлаждением, где для охлаждения газа используют энергию его предварительного сжатия. В некоторых случаях в малотоннажных УСПГ используют комбинированные циклы, в которых применяется предварительное охлаждение поступающего в установку газа внешним холодильным контуром.

На рис. 1–3 представлены малотоннажные УСПГ сжижения высокого и среднего давления, размещающиеся на АГНКС и ГРС. Предварительная подготовка газа в таких установках осуществляется на высоком температурном уровне в дорогостоящих цеолитовых адсорберах, стоимость которых может достигать 30 % стоимости установки в целом.

На рис. 4 представлена технологическая схема адсорбционной системы очистки природного газа с тремя адсорбционными колоннами. Газ после осушки направляется в адсорбер очистки 1, заполненный регенерированным и охлажденным цеолитом. От очищенного газа из адсорбера 1 отделяется поток газа на охлаждение адсорбера 2, который прошел стадию регенерации, но имеет повышенную температуру. После прохождения адсорбера 2 газ охлаждается в холодильнике 5, и из него извлекают конденсат в сепараторе 6. После этого



Рис. 1. УСПГ высокого давления ООО «КриоМаш-БЗКМ»

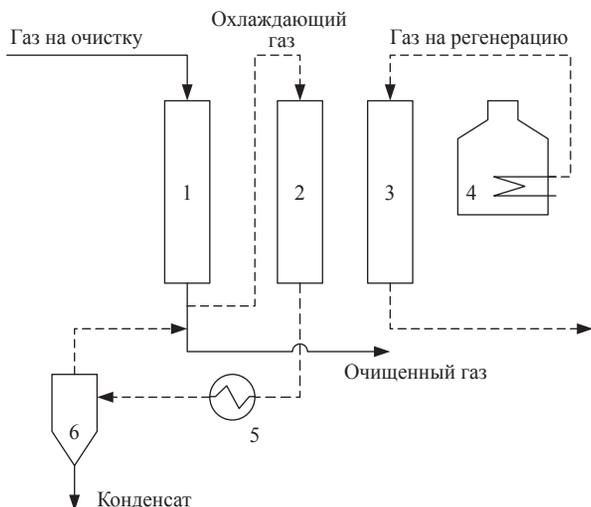


Рис. 2. УСПГ высокого давления ОАО «Криогенмаш»



Рис. 3. Ожигитель природного газа (ОЖГ) среднего давления НПО «Гелиймаш»

охлаждающий газ возвращается в поток очищенного газа и поступает в установку сжижения. После отработки цеолита адсорбер 1 переключают на регенерацию. Регенерация осуществляется горячим газом в адсорбере 3 по различным схемам [4]. Применительно к схеме на рис. 4 газ после нагрева в печи 5 и десорбирования диоксида углерода в адсорбере 3 возвращается в распределительный газопровод. Холодильник 5 может быть установлен также



**Рис. 4. Принципиальная технологическая схема системы адсорбционной очистки:**

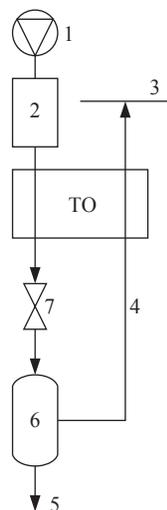
**1 – адсорбер очистки; 2 – адсорбер на охлаждении; 3 – адсорбер на регенерации; 4 – печь нагрева газа регенерации; 5 – холодильник; 6 – сепаратор**

перед адсорбером 1, что позволяет несколько интенсифицировать процесс адсорбции.

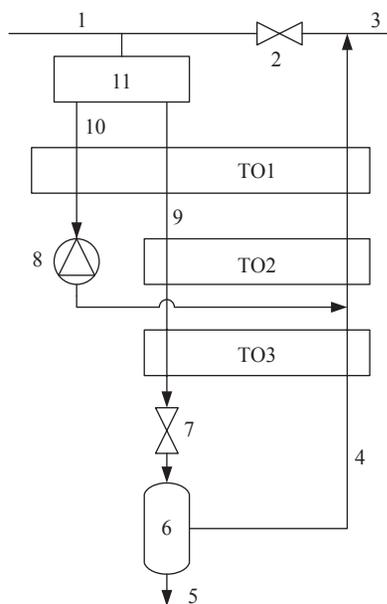
Малотоннажная установка высокого давления открытого типа производительностью 1 т/ч СПГ имеет расход через систему очистки 3760 нм<sup>3</sup>/ч. Для сжижения природного газа с содержанием диоксида углерода 0,5 % на станции должно быть установлено три адсорбционных колонны объемом около 12 м<sup>3</sup> каждая. Габаритные размеры одной такой колонны составляют 1,6 м в диаметре и около 6 м в высоту. На практике также могут быть применены схемы с двумя адсорбционными колоннами, когда попеременно одна колонна выступает в роли рабочей, а другая находится на регенерации и охлаждении.

На рис. 5 и 6 показаны принципиальные схемы УСПГ высокого и среднего давлений. Установка высокого давления (см. рис. 5) реализует цикл простого дросселирования, в результате чего невозможно получить 100%-ное сжижение всего потока газа. Это значит, что в результате образуется не СПГ, а некая жидкая фракция природного газа, которая содержит в себе высокую долю ВКК. Циклы среднего давления (см. рис. 6) реализуют процесс частичного сжижения Клода с детандером на низком температурном уровне.

Критерием эффективности любой установки частичного сжижения является коэффициент сжижения, равный массе полученного СПГ и отнесенный к массе природного газа,



**Рис. 5. Схема установки частичного сжижения природного газа, работающей по простому дроссельному циклу:**  
**1 – компрессор АГНКС; 2 – блок осушки и очистки; 3 – распределительный газопровод; 4 – обратный поток; 5 – СПГ; 6 – сборник-сепаратор СПГ; 7 – дроссельный вентиль; ТО – теплообменник**



**Рис. 6. Схема установки частичного сжижения природного газа, работающей по циклу Клода с расширяющим устройством (детандером): 1 – магистральный газопровод; 2 – редуцирующее устройство ГРС; 3 – распределительный трубопровод газа; 4 – обратный поток; 5 – СПГ; 6 – сборник-сепаратор СПГ; 7 – дроссельный вентиль; 8 – расширяющее устройство (детандер); 9 – продукционный поток; 10 – детандерный поток; 11 – блок осушки и очистки; ТО1, ТО2, ТО3 – теплообменники**

который был направлен в установку сжижения. Коэффициент сжижения для циклов высокого давления зависит от изотермического дроссель-эффекта (т.е. фактической располагаемой разности давлений) и недорекуперации на горячем конце теплообменника:

$$k_{L0} = \frac{\dot{I}_0}{\dot{G}_0} = \frac{\Delta h_{изм} - \Delta h_{нк}}{h_{N0} - h_{L0}}, \quad (1)$$

где  $\dot{I}_0$  – расход получаемого СПГ;  $\dot{G}_0$  – расход сырьевого газа, направленного в установку сжижения;  $h_{L0}$ ,  $h_{N0}$  – удельные энтальпии СПГ и обратного потока соответственно;  $\Delta h_{изм}$  – удельный изотермический дроссель-эффект;  $\Delta h_{нк}$  – удельная величина (отнесенная к расходу сырьевого газа) недорекуперации на горячем конце теплообменника.

В циклах среднего давления сюда добавляется также удельная работа детандера (2):

$$k_{L0} = \frac{\dot{I}_0}{\dot{G}_0} = \frac{\Delta h_{изм} - \Delta h_{нк} + l_{ом} \psi_{ом}}{h_{N0} - h_{L0}}, \quad (2)$$

где  $l_{ом}$  – удельная величина (отнесенная к расходу детандерного потока) полезной холодопроизводительности (работы, полученной при расширении газа в детандере);  $\psi_{ом}$  – доля детандерного потока.

В табл. 2 приведены составы сырьевого природного газа на входе в УСПГ среднего давления и СПГ на выходе из нее. Показано, что получаемый на выходе из установки продукт не только не соответствует заданному высокому уровню качества, но и имеет худшие показатели, чем у сырьевого природного газа, поступающего на сжижение. Необходимые требования удовлетворяются только по влаге и содержанию диоксида углерода. По этой причине для очистки природного газа до требуемого предлагается переходить на уровень низких температур. Процесс очистки будет происходить в блоке низкотемпературной очистки (БНО) (рис. 7).

На входе в блок газ делится на два потока – производционный и технологический. Производционный поток направляется в разделительный аппарат (совокупность аппаратов 1, 2 и 3),

который может быть представлен фракционным испарителем или ректификационной колонной. Фракционный испаритель является более простым разделительным аппаратом по сравнению с ректификационной колонной. Принцип его работы заключается в следующем. Будучи жидкостью высокого давления, производственный поток попадает в фракционный испаритель, где за счет подвода тепла жидкость частично испаряется и формирует два потока – паробразную фракцию с высокой долей НКК и жидкую фракцию (поток грязной жидкости, см. рис. 7) с высокой долей ВКК. То есть получаются чистый пар и грязная жидкость. Грязная жидкость удаляется из фракционного испарителя, и с этой отбросной жидкостью удаляются из системы масса и холод, потери которых составляют прямые потери цикла с низкотемпературной очисткой. Задача при проектировании блока низкотемпературной очистки – минимизировать величину отбросной жидкости путем регулирования основных параметров разделительного аппарата и БНО в целом. Чистый пар за счет отвода тепла переконденсируется с получением чистого конденсата (дистиллята), который далее расширяется в сборнике-сепараторе б установки и передается потребителю в виде конечного продукта – СПГ. Подвод тепла к испарителю и отвод тепла от конденсатора осуществляются за счет теплообмена с технологическим потоком сырьевого газа. Технологический

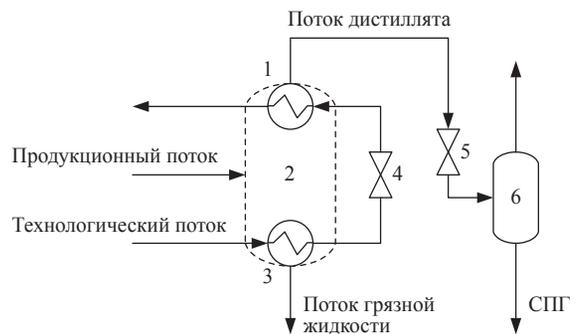


Рис. 7. БНО:

- 1 – переконденсатор; 2 – устройство разделения;  
3 – испаритель; 4, 5 – дроссельные вентили;  
6 – сборник-сепаратор

Таблица 2

Сравнительный состав газа на входе и выходе УСПГ среднего давления, % мольн.

Газ	Компонентный состав					
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>
Сырьевой природный газ (вход)	0,718	0,243	0,052	0,011	0,104	1,438
СПГ (выход)	1,379	0,903	0,463	0,149	0,002	0,193

поток не очищается, и велик риск образования твердых фракций в области с наиболее низкими температурами, которые наблюдаются в пере-конденсаторе разделительного аппарата. Таким образом, необходимо контролировать две точки в блоке низкотемпературной очистки – отбросную жидкость и технологический поток в переконденсаторе – на предмет образования кристаллической фракции. Поэтому следует выбрать параметры процесса таким образом, чтобы предотвратить кристаллизацию.

Ректификационная колонна отличается от фракционного испарителя тем, что часть конденсата после переконденсации чистого пара возвращается в колонну и вступает в тепло-массообмен с поднимающимся потоком чистого пара. Это позволяет обогатить пар низкокипящими, а жидкость – высококипящими компонентами и получить продукт лучшего качества и в большем количестве.

В настоящее время представляется возможным отказаться от дорогостоящей высокотемпературной очистки и заменить сборник-сепаратор на БНО. На рис. 8 показано, каким образом предлагается встраивать БНО в состав установок сжижения.

Для сравнения с высокотемпературной адсорбцией приведем габаритные характеристики ректификационной колонны с пятью тарелками для случая очистки природного газа

с содержанием диоксида углерода 0,5 %. Расход продукционного потока на входе в колонну составляет 0,68 кг/с. Высота ректификационной секции – 2,5 м. С учетом теплообменного оборудования и теплоизоляции высота колонны составит не более 4 м, диаметр – 1 м.

Принципиальные схемы УСПГ с низкотемпературной очисткой представлены на рис. 9 и в работах [4–6].

На рис. 10 показано место размещения БНО на производственной площадке рядом с УСПГ среднего давления (вблизи холодного блока). Хорошо видно, насколько габариты адсорбционных колонн очистки 3 меньше габаритов БНО 9, который их заменит.

Коэффициент сжижения установки с низкотемпературной очисткой можно выразить через уравнение (3):

$$k_L = \frac{\dot{L}}{\dot{G}_0} = \frac{\Delta h_{изм} - \Delta h_{нк} + l_{ом} \psi_{ом} - (1 - \varphi_C)(1 - \psi_{ом}) \Delta h_{NC}}{h_N - h_L}, \quad (3)$$

где  $\Delta h_{NC}$  – разница удельных энтальпий обратного потока и отбросной жидкости;  $h_L$ ,  $h_N$  – удельные энтальпии чистого СПГ и обратного потока соответственно (в общем случае  $h_L < h_{L0}$  и  $h_N \neq h_{N0}$ ;  $k_L$  зависит не только от  $\Delta h_{изм}$ ,  $\Delta h_{нк}$  и  $l_{ом}$ , но и от некоторой величины выхода чистого продукта  $\varphi_C$ , равной отношению массы полученного из разделительного аппарата дистиллята к массе сырьевого газа, который попал

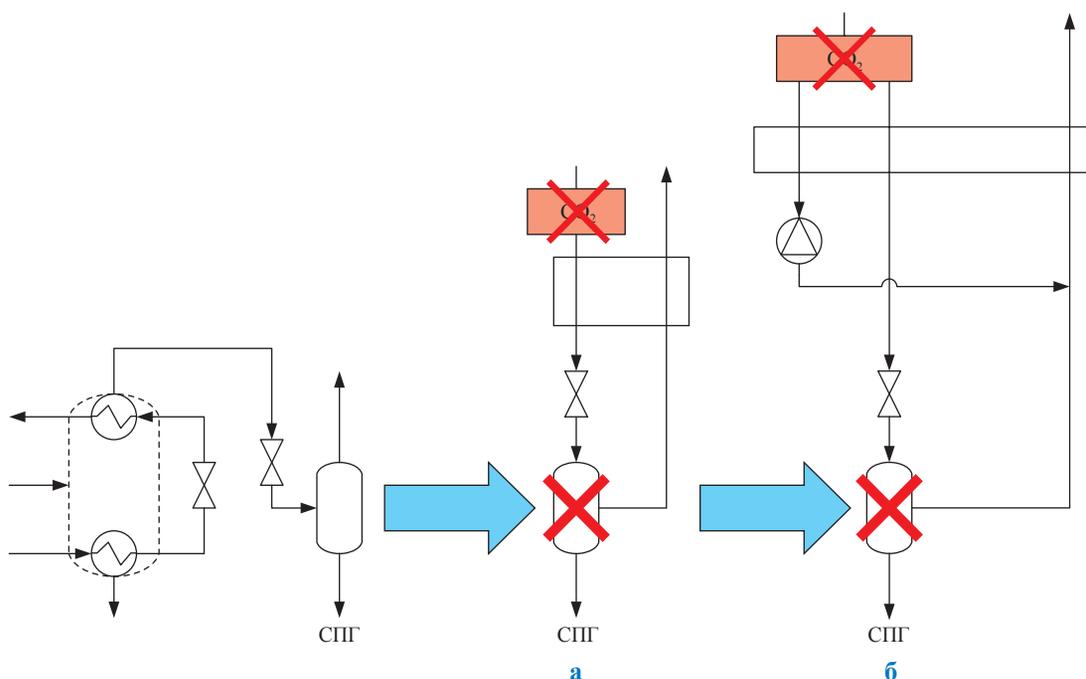
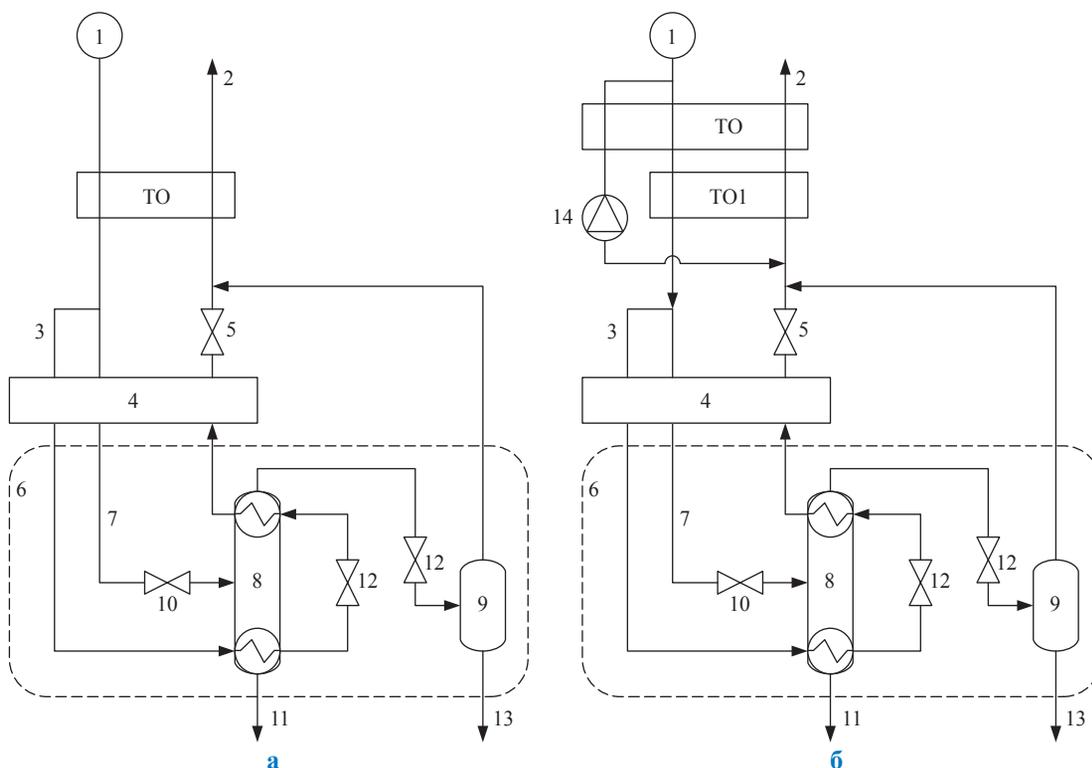
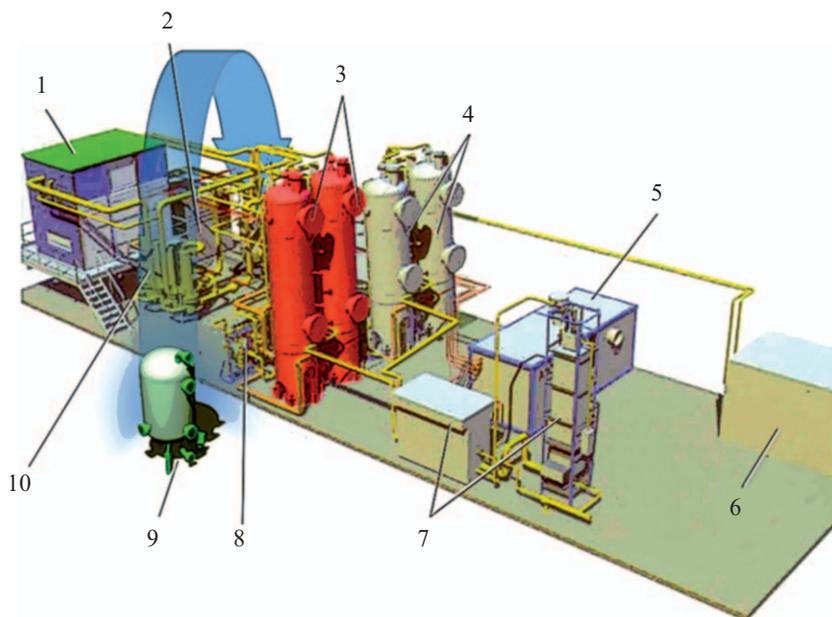


Рис. 8. Схематичное изображение встраивания БНО в технологическую схему установок частичного сжижения: а – установка высокого давления; б – установка с детандером



**Рис. 9. Схемы частичного сжижения природного газа с низкотемпературной очисткой:**  
**а – установка высокого давления; б – установка с расширяющим устройством;**  
 1 – источник природного газа высокого давления; 2 – обратный поток;  
 3 – технологический поток; 4 – подогревающий теплообменник; 5 – перепускающий дроссель; 6 – БНО; 7 – производственный поток; 8 – разделительный аппарат;  
 9 – сборник-сепаратор СПГ; 10 – дроссель производственного потока; 11 – кубовая жидкость; 12 – дроссели; 13 – СПГ; 14 – расширяющее устройство; ТО, ТО1 – теплообменники



**Рис. 10. Встраивание БНО в состав установки сжижения среднего давления:**  
 1 – детандерный агрегат; 2 – холодный блок; 3 – адсорберы очистки; 4 – адсорберы осушки; 5 – азотный модуль; 6 – компрессорная станция; 7 – нагреватель газа регенерации; 8 – блок арматуры; 9 – БНО; 10 – теплообменники-маслоохладители

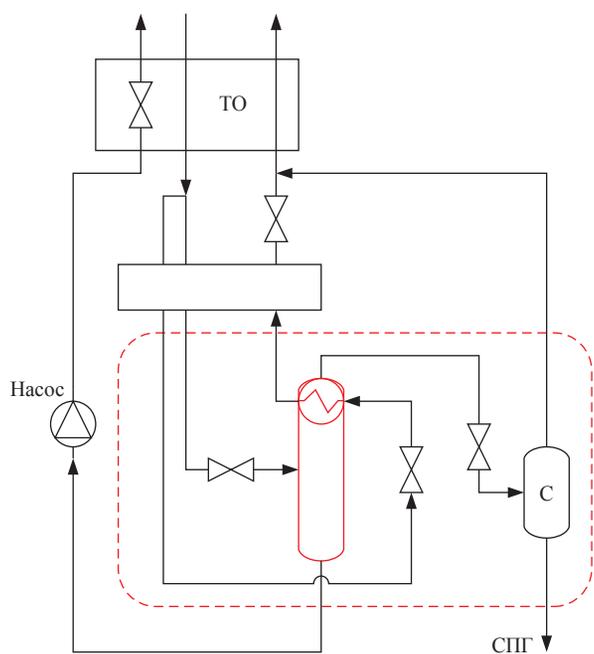
в разделительный аппарат с производственным потоком. Чем больше величина выхода чистого продукта, тем больше коэффициент сжижения установки.

Критерием эффективности установки с низкотемпературной очисткой является величина  $K$ :

$$K = \frac{\dot{L}}{L_0} = \frac{k_L}{k_{L0}} \quad (4)$$

Чем больше критерий  $K$ , тем эффективней то или иное исполнение низкотемпературной очистки. Критерий  $K$  для схем, представленных на рис. 9, находится в диапазоне от 0,65 до 0,95 в зависимости от состава сырьевого газа. Так, при содержании ВКК в сырьевом газе менее 3 %,  $\text{CO}_2$  менее 0,5 % и азота менее 1 %  $K > 0,9$ . При содержании ВКК в сырьевом газе от 3 до 5 %,  $\text{CO}_2$  от 0,5 до 1 % и азота от 1 до 3 %  $K > 0,65$ .

Одним из способов повышения эффективности низкотемпературной очистки является утилизация холода отбросной жидкости, что затруднительно из-за высокой концентрации в ней кристаллизующихся компонентов. По схеме на рис. 11 жидкость предлагается сжимать в криогенном насосе до давления 20–30 бар,

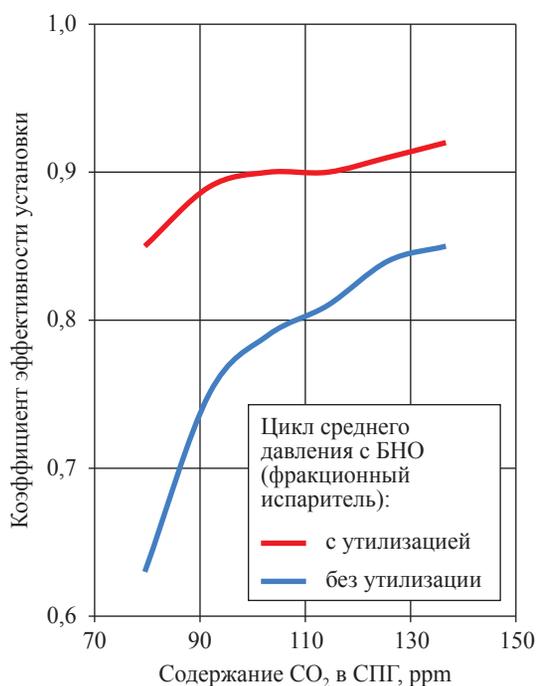


**Рис. 11. Утилизация отбросной жидкости криогенным насосом в установке высокого давления с БНО**

при котором кристаллизации не наблюдается. После этого сжатая жидкость испаряется при высоком давлении и охлаждает собой прямой поток сырьевого газа. Такой способ утилизации отбросной жидкости повышает критерий эффективности установок с низкотемпературной очисткой на 5–30 % (рис. 12).

Другим способом утилизации отбросной жидкости (рис. 13) является использование ее в качестве технологического потока, что позволяет получить критерий эффективности максимально близким к единице. Однако для таких установок существуют ограничения по максимальному коэффициенту сжижения. В УСПГ высокого давления такая утилизация позволяет действительно получить  $K \approx 1$  при содержании ВКК в сырьевом газе менее 3 % и  $\text{CO}_2$  менее 0,5 %. В установках среднего давления  $K$  несколько меньше единицы, поскольку происходит перераспределение массы между детандерным и производственным потоками (рис. 14).

В табл. 3 и 4 приведены составы сырьевого газа до и после очистки в разделительных аппаратах. Показано, что благодаря методам низкотемпературной очистки возможно получить продукт высокого заданного качества (например, СПГ марки А).



**Рис. 12. Влияние качества СПГ на эффективность применения утилизации отбросной жидкости сжатием в криогенном насосе**

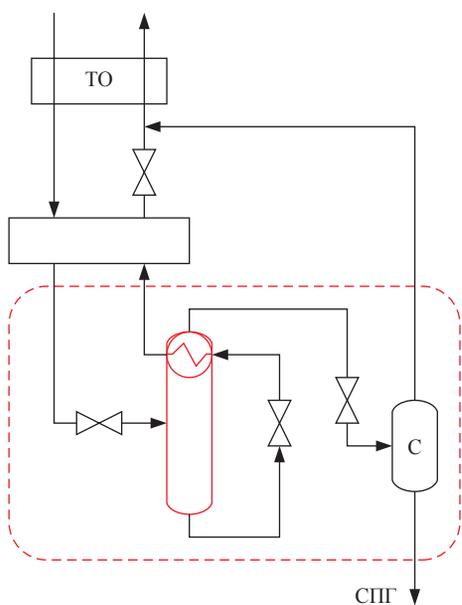


Рис. 13. Утилизация отбросной жидкости в качестве технологического потока в установке высокого давления с БНО

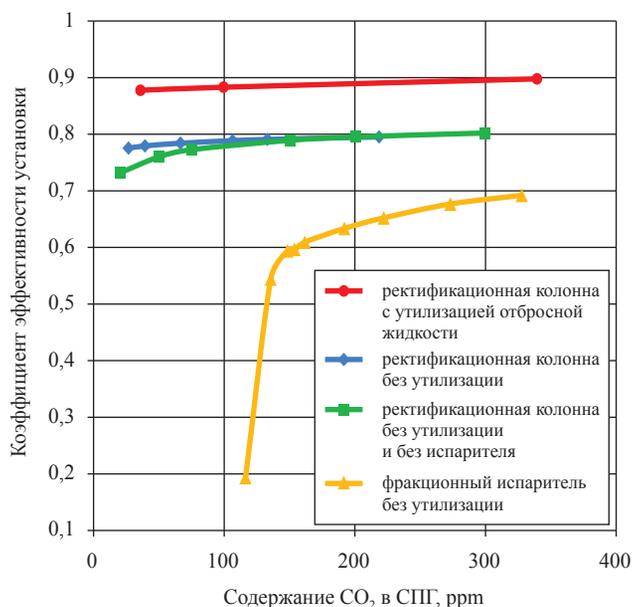


Рис. 14. Эффективность различных исполнений БНО в составе УСПГ среднего давления

Таблица 3

Зависимость состава СПГ от степени его очистки (содержания диоксида углерода) при сжижении смеси ВКК (1 %) + CO<sub>2</sub> (500 ppm) в установке частичного сжижения с БНО (фракционный испаритель)

Компонентный состав газа				
CO <sub>2</sub> , ppm	CH <sub>4</sub> , %	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , ppm	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , ppm	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , ppm
500	98,95	5000	3750	1250
50	99,99	100	4	< 1
75	99,98	140	5	
110	99,97	190	7	

Таблица 4

Состав СПГ при сжижении смеси ВКК (3 %) + CO<sub>2</sub> (5000 ppm) в установке на базе ректификационной колонны

Компонентный состав газа				
CO <sub>2</sub> , ppm	CH <sub>4</sub> , %	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , ppm	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , ppm	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , ppm
5000	96,5	20000	7500	2500
50	99,9947		< 3	

Оценим экономические перспективы применения низкотемпературной очистки. Благодаря отказу от дорогостоящей высокотемпературной очистки (ВТО) и замене ее низкотемпературной очисткой (НТО) капитальные вложения в установки сжижения могут быть снижены на 3 млн руб. (табл. 5, рис. 15).

Кроме того, применение НТО позволяет снизить эксплуатационные и энергетические

затраты за счет исключения необходимости процессов регенерации и регулярной замены цеолита адсорберов очистки (табл. 6). По результатам расчета (расчетный период – 20 лет; норма дисконтирования – 12 %; срок амортизации основных фондов – 10 лет) установлено, что экономия в конце расчетного периода составит более 5 %.

Таблица 5

**Капитальные вложения при строительстве установок сжижения высокого давления  
производительностью 1 т/ч (расход газа через установку – 3759 нм<sup>3</sup>/ч), тыс. руб.**

Стоимость оборудования	ВТО	НТО
Общие капиталовложения	98 875	96 076
Компрессорное оборудование	60000	
Холодильная машина	11846	
Системы газоподготовки, в том числе:	4702	403
• система фильтров	200	200
• адсорбционная система осушки	203	203
• адсорбционная система очистки	4299	0
Низкотемпературный блок, в том числе:	6010	7510
• низкотемпературная арматура + теплообменное оборудование	5010	5010
• КИП автоматика	≈ 1000	1100
• БНО	0	1400
Система хранения и выдачи, в том числе:	16317	
• криогенная емкость 80 м <sup>3</sup>	13317	
• криогенный насос высокой производительности и заправочная арматура	3000	



**Рис. 15. Структура капитальных вложений в УСПГ высокого давления:  
а – ВТО; б – НТО**

Таблица 6

**Экономические показатели установок сжижения с различными системами очистки**

Показатель	ВТО	НТО
Коэффициент сжижения (в цикле), кг/кг	0,38	0,38
Удельная мощность установки, кВт·ч/кг	0,96	0,88
Капитальные вложения, тыс. руб.	98875	96076
Эксплуатационные затраты, тыс. руб./год	1325	1010
Прибыль в конце расчетного периода, тыс. руб.	558603	578884
Дисконтированная прибыль в конце расчетного периода, тыс. руб.	206045	217300
Стоимость сжижения, руб./кг	3,70	3,49

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Применение низкотемпературной очистки в установках малотоннажного производства СПГ позволяет получать СПГ с низким со-

держанием диоксида углерода и высококипящих компонентов с одновременным снижением производительности (эффективности) установок. При сжижении сырьевого газа различного компонентного состава – с содержанием

ВКК 0–3 %, азота 0–1 %, диоксида углерода 0,05–0,5 % (500–5000 ppm) – потери производительности составят менее 10 %. При увеличении содержания в исходном газе ВКК (3–5 %), азота (1–3 %) и диоксида углерода (0,5–1 %) потери производительности составят не более 35 %.

2. Фракционный испаритель эффективен, если концентрация  $\text{CO}_2$  в исходном сырье не превышает 1000 ppm, концентрация ВКК – 3%.

При больших концентрациях примесей следует применять ректификационную колонну.

3. Низкотемпературная очистка позволяет снизить капитальные, эксплуатационные и энергетические затраты, что, в конечном счете, обуславливает снижение стоимости сжижения природного газа на 5–10 %.

4. Применение низкотемпературной очистки позволит значительно (более чем на 60 %) уменьшить габариты системы газоподготовки.

## Список литературы

1. Перечень поручений Президента РФ по итогам совещания о перспективах использования газомоторного топлива Пр-1298. – [http://www.kremlin.ru/assignments/18345#assignment\\_5](http://www.kremlin.ru/assignments/18345#assignment_5)
2. Стратегия развития ООО «Газпром газомоторное топливо». – <http://www.gazprom-gmt.ru/about/strategy>
3. ГОСТ Р 56021-2014. Газ горючий природный сжиженный. Топливо для двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок. Технические условия.
4. Пат. 2525759 РФ. Способ частичного сжижения природного газа (варианты) / Горбачев С.П., Медведков И.С. – № 2012149524; заявл. 20.10.2012; опубл. 20.08.2014.
5. Пат. 2543255 РФ. Способ частичного сжижения природного газа / Горбачев С.П., Медведков И.С. – № 2013122004; заявл. 14.05.2013; опубл. 27.02.2015.
6. Горбачев С.П. Частичное сжижение природного газа в малотоннажных установках с блоком низкотемпературной очистки / С.П. Горбачев, И.С. Медведков // Транспорт на альтернативном топливе. – 2013. – № 2 (32). – С. 48–51.

## References

1. The list of instructions following the meeting on prospect for using gas as motor fuel. – [http://www.kremlin.ru/assignments/18345#assignment\\_5](http://www.kremlin.ru/assignments/18345#assignment_5); <http://eng.news.kremlin.ru/acts/5592/print>
2. Development strategy of the Gazprom Gas-Engine Fuel LLC. – <http://www.gazprom-gmt.ru/about/strategy>
3. GOST R 56021-2014. Liquefied natural gas. Fuel for internal-combustion engine and generating units. Specifications.
4. Pat. 2525759 RF. Technique of partial natural gas liquation (alternatives) / Gorbachev S.P., Medvedkov I.S. – № 2012149524; app. 20.10.2012; pub. 20.08.2014.
5. Pat. 2543255 RF. Technique of partial natural gas liquation / Gorbachev S.P., Medvedkov I.S. – № 2013122004; app. 14.05.2013; pub. 27.02.2015.
6. Gorbachev S.P. Partial natural gas liquation in small-tonnage plants with a unit for low-temperature purification / S.P. Gorbachev, I.S. Medvedkov // Transport na alternativnom toplive. – 2013. – № 2 (32). – P. 48–51.

УДК 62-93;97; 98

С.П. Горбачев, К.И. Кириенко

## Моделирование режимов заправки криогенного емкостного оборудования

### Ключевые слова:

криогенная жидкость, криогенный резервуар, теплообмен, заправка криогенного емкостного оборудования, длительность заправки.

### Keywords:

cryogenic fluid, cryogenic tank, heat exchange, filling of cryogenic capacitive equipment, filling duration.

Одной из основных задач при использовании сжиженного природного газа (СПГ) в качестве газомоторного топлива является заправка криогенных резервуаров бортовых систем транспортных средств. К заправке предъявляются следующие требования: длительность заправки должна быть близка к длительности заправки традиционными топливами (бензин, дизельное топливо). Чтобы исключить выбросы газа в окружающую среду, заправку проводят без сброса паров СПГ (бездренажная заправка). При расчете процесса заправки газом необходимо учитывать возможность повышения давления в баке. При этом изменяется скорость заправки, а в некоторых случаях заправка прекращается.

Криогенный резервуар – резервуар с изоляцией, работающий как при атмосферном, так и при избыточном давлении, предназначенный для накопления, хранения, транспортировки и выдачи криогенной жидкости. В общем виде процесс заполнения резервуара криогенной жидкостью можно представить следующим образом. В резервуар (сосуд), заполненный перегретым паром, сверху через перфорированный коллектор поступает криогенная жидкость (рис. 1), температура которой равна или ниже равновесной температуры в системе. В сосуде происходит сложный теплообмен между поступающей жидкостью, перегретым паром и стенкой сосуда, который сопровождается фазовыми переходами (испарением жидкости на стенке или конденсацией пара на каплях жидкости), а также смешением потоков пара различной температуры в объеме сосуда. В зависимости от технологии заполнения либо пар из сосуда выводится (заполнение с открытым дренажем), либо выход пара отсутствует (бездренажная технология заполнения). Кроме того, криогенная жидкость может подаваться в сосуд как сверху, так и снизу.

Расход жидкости на входе определяется разностью давлений в технологическом резервуаре и сосуде и гидравлическим сопротивлением заправочной коммуникации, а расход пара из сосуда – разностью давлений в сосуде и во внешней среде и гидравлическим сопротивлением дренажной коммуникации. В ходе заполнения сосуда часть поступающей жидкости испаряется в результате теплообмена со стенка-

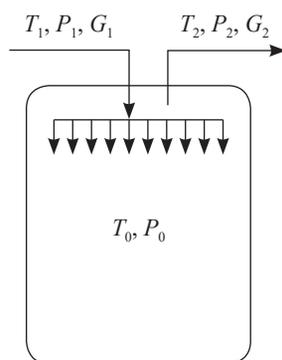


Рис. 1. Схема заполнения криогенного резервуара:

$T_1, T_2$  – значения температуры жидкости на входе и температуры пара на выходе сосуда соответственно;  $P_1, P_2$  – значения давления жидкости на входе сосуда и пара на выходе сосуда соответственно;  $G_1, G_2$  – значения расхода жидкости на входе сосуда и пара на выходе сосуда соответственно;  $T_0, P_0$  – температура и давление пара в сосуде соответственно

ми сосуда и перегретым паром, а другая часть из-за вскипания переходит в пар. В результате увеличения массы пара и уменьшения объема парового пространства давление в сосуде повышается. При этом расход поступающей жидкости снижается, и с учетом ее испарения накопление жидкости может прекратиться.

Поскольку с точки зрения заправки резервуара основным параметром является расход жидкости, основной задачей при проектировании расчетной модели процесса является определение давления в сосуде в условиях фазовых переходов. В результате решения задачи необходимо определить время заполнения сосуда, т.е. скорость накопления жидкости в сосуде, а также влияние режимных и конструктивных параметров на эффективность заполнения резервуара.

Несмотря на различные технологии, целесообразно разработать общую модель процесса заполнения сосуда, на основании которой отдельные технологии могут рассматриваться как частные задачи.

При разработке модели примем следующие основные допущения:

- температура стенки сосуда в области контакта с паром или капельной жидкостью не зависит от изменений толщины стенки, равномерно распределена по ее поверхности и изменяется только с течением времени;
- температура пара постоянна для всего объема парового пространства, т.е. равномерное распределение температуры в области пара устанавливается менее чем за секунду, что позволяет считать ее равномерно распределенной и изменяющейся только во времени;
- количество жидкости в сосуде в начале заполнения существенно меньше массы жидкости в полном сосуде;
- расход жидкости на входе в сосуд определяется гидравлическим сопротивлением запорочных коммуникаций, а также разностью давлений между внешним источником и сосудом;
- расход пара на выходе из сосуда определяется гидравлическим сопротивлением дренажных коммуникаций, а также разностью давлений между сосудом и окружающей средой.

Эти допущения являются достаточно тривиальными при расчете процессов в теплообменных аппаратах. Однако для данной задачи необходимо ввести специфическое допущение.

Как показал предварительный анализ, характер протекания процесса существенно зависит от того, как взаимодействует поток поступающей жидкости со стенкой сосуда. На практике одна часть потока жидкости, поступающей в сосуд сверху, попадает на стенку сосуда, испаряется, и насыщенный пар смешивается с перегретым паром. Другая часть потока охлаждает перегретый пар за счет нагревания и испарения поступающей жидкости с низкой температурой, но при этом пар нагревается за счет теплообмена со стенкой сосуда. Поскольку неизвестно, как распределяется расход жидкости между этими потоками, предложено рассматривать две модели процесса:

- 1) модель *A* – весь поток жидкости взаимодействует с перегретым паром;
- 2) модель *B* – весь поток жидкости попадает на стенку сосуда и испаряется.

Рассмотрим обе модели процесса.

### Модель *A*

Физическая картина процессов, происходящих в сосуде при условии, что весь поток жидкости взаимодействует с перегретым паром, представлена на рис. 2.

Рассматриваются процессы, происходящие только в паровом пространстве сосуда. В паровое пространство через перфорированный коллектор в виде капель входит жидкость с расходом  $G_1$  с температурой  $T_1$ , которая может быть как ниже, так и выше равновесной температуры в сосуде ( $T_S$ ). Если  $T_S < T_1$ , то часть жидкости вскипает при поступлении в паровое пространство сосуда из-за снижения давления, образуя поток пара  $G_{1n}$ , который смешивается с перегретым паром. Оставшаяся часть жидкости ( $G_{1ж}$ ) взаимодействует с паром и частично или полностью испаряется, при этом поток испарившейся жидкости  $G_3$  также смешивается с перегретым паром. Неиспарившаяся доля жидкости  $G_4$  стекает в нижнюю часть сосуда, где продолжается ее испарение путем пленочного кипения на стенке сосуда с расходом  $G_5$ , образовавшийся пар также смешивается с паром в паровом пространстве сосуда. Из парового пространства через дренажную коммуникацию выходит пар с расходом  $G_2$ .

**Математическая модель процесса включает уравнения сохранения массы и энергии и уравнение состояния.** Для данного случая уравнение сохранения массы следует записать отдельно для паровой  $M_n$  и жидкостной  $M_{ж}$  фаз

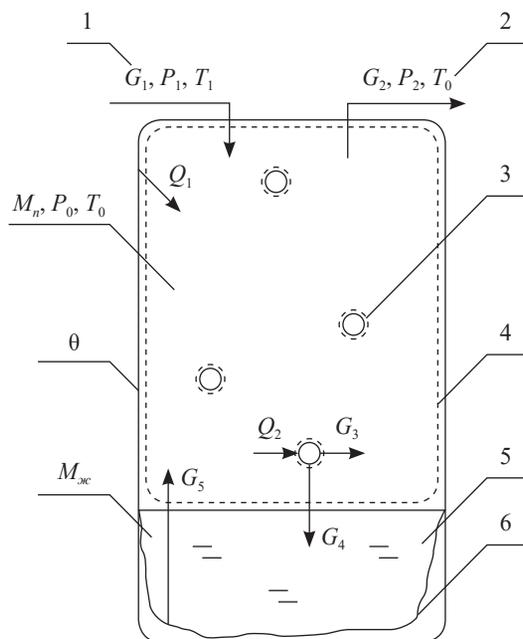


Рис. 2. Модель А – физическая картина процесса заполнения сосуда:

1 – входящий поток; 2 – выходящий поток; 3 – капля жидкости; 4 – контрольный объем; 5 – накопленная жидкость; 6 – паровая пленка;  $M_n$  и  $M_{жс}$  – массы пара и жидкости в сосуде соответственно;  $P_1, T_1$  – давление и температура входного потока;  $P_0, T_0$  – давление и температура пара в сосуде;  $P_2$  – давление дренажа;  $\theta$  – температура стенки;  $G_1$  – расход входящего потока;  $G_2$  – расход выходящего потока;  $G_3$  – расход пара при испарении капли;  $G_4$  – расход жидкости неиспарившейся части капли;  $G_5$  – расход пара при пленочном кипении жидкости;  $Q_1$  – тепловой поток от стенки к газу;  $Q_2$  – тепловой поток от пара к капле жидкости

как сумму поступивших и вышедших потоков за время  $\tau$ , при этом поступившие потоки имеют положительное значение, выходящие потоки – отрицательное. Баланс выглядит следующим образом:

$$\frac{dM_n}{d\tau} = G_{1n} - G_2 + G_3 + G_5; \quad (1)$$

$$\frac{dM_{жс}}{d\tau} = G_{1жс} - G_3 - G_5. \quad (2)$$

Уравнение сохранения энергии должно учитывать не только потоки тепла, но и перенос энергии за счет переноса массы и эффекта смешения потоков газа с различной энтальпией. Если в качестве термодинамической системы принять паровое пространство сосуда (границы системы соответствуют линиям контакта

«пар–жидкость» и «пар–стенка»), то для случая, когда в паровое пространство вводится поток газа, уравнение сохранения энергии имеет вид [1, 2]:

$$M_n c_V \frac{dT_0}{d\tau} = \sum_{k=1}^N \dot{Q} - \eta \frac{c_p T_0}{v_n} \dot{V} + \sum_{k=1}^N (\eta c_p T_0 - \Delta h_k) G_k, \quad (3a)$$

а если в паровое пространство вводится поток жидкости, то

$$M_n c_V \frac{dT_0}{d\tau} = \sum_{k=1}^N \dot{Q} - \left( \frac{h_n - h_{жс}}{v_n - v_{жс}} \right) \dot{V} + \sum_{k=1}^N \left[ \frac{v_n (h_k - h_{жс}) + v_{жс} (h_n - h_k)}{v_n - v_{жс}} \right] G_k. \quad (3б)$$

В уравнениях (3а), (3б):  $\dot{Q} = \frac{dQ_{эн}}{d\tau}$  – теплоприток к пару или отвод тепла;  $\dot{V} = \frac{dV_n}{d\tau}$  – скорость

изменения парового объема;  $V_n$  – объем парового пространства;  $G_k$  – приток в паровое пространство  $k$ -го потока массы в единицу времени;  $\Delta h_k = (h_n - h_k)$  – разность между удельной энтальпией пара и удельной энтальпией  $k$ -го заторможенного потока массы;  $c_V$  – удельная изо-

хорная теплоемкость пара;  $\eta = \frac{v_n}{c_V} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  – без-

размерный комплекс теплофизических величин (для идеального газа  $\eta = (k - 1)$ , где  $k = c_p/c_V$  – показатель адиабаты;  $c_p$  – удельная изобарная теплоемкость пара);  $h_{жс}$  – удельная энтальпия жидкости;  $h_n$  – удельная энтальпия пара;  $v_{жс}$  – удельный объем жидкости;  $v_n$  – удельный объем пара.

Разности энтальпий в уравнениях (3а, б) можно представить в виде:

$$h_1 - h_{жс} = c_S (T_1 - T_S);$$

$$h_n - h_1 = r + c_S (T_1 - T_S),$$

где  $c_S$  – теплоемкость равновесной (насыщенной) жидкости;  $r$  – теплота парообразования.

Левые части уравнений (3а) и (3б) представляют собой изменение внутренней энергии пара, находящегося в паровом пространстве. В правых частях находятся члены, показывающие причины изменения внутренней

энергии и температуры пара в паровом пространстве сосуда: подвод и отвод тепла к паровому пространству, изменение объема парового пространства, изменение количества газа в паровом пространстве, изменение температуры пара при смешении потоков с различными энтальпиями. Структура уравнения (3б) аналогична структуре уравнения (3а).

Уравнение состояния для парового пространства можно представить как:

$$P_0 V_n = M_n R T_0, \quad (4)$$

где  $R$  – газовая постоянная.

Совместное решение уравнений (1), (2), (3а) или (3б), (4) позволяет определить четыре неизвестных  $M_n$ ,  $M_{жс}$ ,  $T_0$ ,  $P_0$ .

Рассмотрим замыкающие зависимости для уравнений (1)–(4).

**Скорость движения капель потока жидкости и суммарная поверхность капель в паровом объеме.** Определим скорость движения капель потока жидкости при заправке сверху через перфорированный коллектор, а также суммарную поверхность капель. Примем, что капля имеет сферическую форму и ее скорость равна скорости истечения жидкости из отверстия перфорированного коллектора. Радиус капли равен радиусу отверстия коллектора, откуда:

$$u_0(\tau) = \frac{G_{1,жс}(\tau)}{\pi R_k^2 N_{отв} \rho_{жс}}, \quad (5)$$

где  $u_0$  – скорость движения капли;  $N_{отв}$  – количество отверстий в коллекторе заправочного устройства резервуара;  $R_k$  – радиус отверстия коллектора (радиус капли);  $\rho_{жс}$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>.

Как правило, суммарная площадь отверстий равна проходной площади коллектора, откуда:

$$N_{отв} = \frac{R_{кол}^2}{R_k^2},$$

где  $R_{кол}$  – радиус коллектора.

Время контакта между паром и жидкостью ( $\tau_{пр}(\tau)$ ) определяется длительностью пролета капли от коллектора до поверхности жидкости. В процессе заполнения уровень жидкости повышается, и тогда время контакта составляет

$$\tau_{пр}(\tau) = \frac{h(\tau)}{u_0},$$

где  $h(\tau)$  – длина пути пролета капли, причем

$$h(\tau) = (1 - \psi(\tau))H,$$

где  $H$  – максимальная длина пути пролета капли (высота сосуда), м;  $\psi(\tau) = M_{жс}(\tau)/\rho_{жс}V$  – степень заполнения сосуда в момент времени ( $M_{жс}(\tau)$  – количество накопленной жидкости к моменту времени  $\tau$ , кг;  $V$  – объем заправляемого сосуда, м<sup>3</sup>).

С учетом изложенного время контакта капли с паром определяется как

$$\tau_{пр}(\tau) = \frac{H \left( 1 - \frac{M_{жс}(\tau)}{\rho_{жс}V} \right)}{\frac{G_{1,жс}(\tau)}{\pi R_k^2 \rho_{жс} \frac{R_{кол}^2}{R_k^2}}}. \quad (6)$$

Зная длительность пролета капли, определим число капель в паровом пространстве сосуда и их суммарную поверхность. При известном расходе жидкости через входной коллектор  $G_{1,жс}$  число капель, выходящих из коллекто-

ра в единицу времени, составит  $n_k = \frac{3G_{1,жс}}{4\pi R_k^3 \rho_{жс}}$ ,

а число капель в паровом пространстве с учетом длительности нахождения капли в объеме  $N_k = n_k \tau_{пр}(\tau)$ .

Суммарную поверхность капель в паровом объеме можно определить как

$$F_k = 4\pi R_k^2 N_k. \quad (7)$$

Определим замыкающие зависимости для первого члена в правой части уравнений (3а) и (3б). Имеем:

$$\sum \dot{Q} = Q_1 + Q_2.$$

Тепловой поток от стенки к пару определяется естественной конвекцией пара около вертикальной стенки:

$$Q_1 = \alpha_1 F_c (\theta - T_0), \quad (8)$$

где  $F_c$  – площадь поверхности сосуда;  $\theta$  – температура стенки;  $\alpha_1 = \text{Nu} \lambda_n / H$  – коэффициент теплоотдачи от стенки к пару с  $T_0$  при условиях естественной конвекции ( $\text{Nu} = 0,75 \text{Ra}^{1/4}$  –

число Нуссельта;  $\text{Ra} = \frac{\beta g (\theta - T_0) H^3}{\eta_n a}$  – число

Рэлея;  $\lambda_n$  – коэффициент теплопроводности

пара;  $H$  – характерный размер (высота стенки);  $\beta$  – термический коэффициент сжимаемости;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\eta_n$  – вязкость пара;  $a$  – коэффициент температуропроводности).

За счет отведенного тепла стенка сосуда охлаждается, и ее температуру можно определить из зависимости

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -\alpha_1 \frac{F_c}{M_c c_c} (\theta - T_0), \quad (9)$$

где  $M_c$  – масса стенок сосуда;  $c_c$  – удельная теплоемкость материала стенок сосуда.

Величину теплового потока от пара к жидкости ( $Q_2$ ) определим при следующих допущениях:

- температура на поверхности капли равна равновесной температуре при давлении пара в объеме, т.е.  $T_S(P_0)$ ;
- теплоотдача от пара к жидкости определяется при условии обтекания сферы потоком газа со скоростью  $u_0$ ;
- поверхность теплообмена равна суммарной поверхности капель в объеме (7).

При этих допущениях имеем:

$$Q_2 = 4\pi R_k^2 N_k \alpha_2 (T_0 - T_S(P_0)), \quad (10)$$

где  $\alpha_2 = \text{Nu} \lambda_n / 2R_k$  – коэффициент теплоотдачи от пара к жидкости, определяемый при условии обтекания сферы потоком газа ( $\text{Nu} = 2 + 0,03\text{Pr}^{0,33}\text{Re}^{0,54} + 0,35\text{Pr}^{0,36}\text{Re}^{0,58}$  [3];

$\text{Re} = 2u_0 \rho_n \frac{R_k}{\eta_n}$  – число Рейнольдса,  $\rho_n$  – плотность пара;  $\text{Pr} = \frac{\eta_n c_p}{\lambda_n}$  – число Прандтля).

Определим замыкающие зависимости для второго члена уравнений (3а) и (3б). Изменение геометрического объема парового пространства обусловлено накоплением массы жидкости в баке:

$$\dot{V} = \frac{1}{\rho_n} \frac{dM_n}{d\tau} = - \frac{1}{\rho_{жс}} \frac{dM_{жс}}{d\tau}. \quad (11)$$

Для того чтобы определить замыкающие зависимости для уравнений (1), (2) и третьего члена уравнений (3а) и (3б), необходимо вычислить значения потоков жидкости и пара.

**Потоки жидкости и пара, поступающие и выходящие из сосуда ( $G_1$ ,  $G_2$ ).** Как правило, заполнение криогенного емкостного оборудования производится или передавливанием

жидкости из другого резервуара при постоянном давлении, или с помощью центробежного насоса. При использовании насосной подачи также можно принять, что на входе в заправочную коммуникацию, которая состоит из трубопроводов, местных гидравлических сопротивлений, арматуры, в процессе заполнения поддерживается постоянное давление. В этом случае расход жидкости  $G_1$  может определяться по уравнению Дарси–Вейсбаха [4] следующим образом:

$$G_1 = \sqrt{\frac{(P_1 - P_0) \rho_x f_{ex}^2}{\xi_1}}, \quad (12)$$

где  $\xi_1 = \sum \frac{\lambda_{mp}}{2} \frac{L_{ex}}{d_{ex}} + \sum \frac{\xi_{ex}}{2}$  – коэффициент

гидравлического сопротивления заправочных коммуникаций;  $\lambda_{mp}$  – коэффициент трения;  $L_{ex}$ ,  $d_{ex}$ ,  $f_{ex}$  – длина, диаметр, площадь поперечного сечения жидкостной линии соответственно;  $\xi_{ex}$  – местные сопротивления жидкостной линии;  $\rho_x$  – плотность потока в жидкостной линии (однофазный или двухфазный поток).

С учетом эффекта вскипания поступающий поток жидкости  $G_1$  следует разделить на две части – расход неспарившейся жидкости ( $G_{1жс}$ ) и соответственно расход пара ( $G_{1н}$ ) из-за вскипания. Эти потоки определяются следующим образом:

$$G_{1жс} = (1 - x)G_1 \text{ и } G_{1н} = xG_1, \quad (13)$$

где  $x = \frac{c_s(T_1 - T_S(P_0))}{r}$  – паросодержание.

Расход пара на выходе также определяется из уравнения Дарси–Вейсбаха [4]:

$$G_2 = \sqrt{\frac{(P_0 - P_2) \rho_n f_{op}^2}{\xi_2}}, \quad (14)$$

где  $P_2$  – давление на выходе из дренажных коммуникаций (в случае двухлинейной схемы равно атмосферному давлению, в случае схемы с циркуляцией паров – давлению в паровом пространстве технологического резервуара);

$\xi_2 = \sum \frac{\lambda_{mp}}{2} \frac{L_{op}}{d_{op}} + \sum \frac{\xi_{op}}{2}$  – коэффициент гидрав-

лического сопротивления дренажных коммуникаций, где  $L_{op}$ ,  $d_{op}$ ,  $f_{op}$  – длина, диаметр, площадь поперечного сечения дренажной линии, соответственно;  $\xi_{op}$  – местные сопротивления дренажной линии.

**Поток пара, поступающий в паровое пространство в результате испарения капельной жидкости (рис. 3).**

Как указывалось ранее, при движении капли в среде перегретого пара от пара к жидкости подводится теплота  $Q_2$  (10). При этом на поверхности капли устанавливается  $T_S(P_0)$ , а вглубь капли нестационарной теплопроводностью отводится количество теплоты  $Q_3$ , значение которой равно

$$Q_3 = 4\pi R^2 \lambda_{жс} \left. \frac{\partial T(\tau, R_k)}{\partial R_k} \right|_{R_k}$$

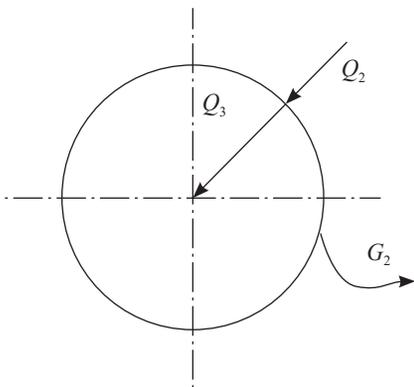
Разность между этими тепловыми потоками определяет скорость испарения или конденсации на поверхности капли, т.е.

$$G_3(\tau) = \frac{Q_2 - Q_3}{r} \tag{15a}$$

Особенность уравнения (15a) заключается в том, что если величина  $Q_2$  не зависит от времени, то тепловой поток  $Q_3$  является принципиально нестационарным и ограниченным по времени, так как общее количество отведенного тепла к капле определяется длительностью существования капли, т.е. временем пролета капли (6). В этом случае текущее значение  $G_3$  следует определять как среднеинтегральное за время пролета капли, которое можно представить в виде:

$$G_3(\tau) = \frac{Q_2 \tau_{np} - \int_0^{\tau_{np}} Q_3 d\tau}{\tau_{np}}, \tag{15b}$$

где  $\tau_{np}$  определяется по уравнению (6), а количество тепла, отведенного в каплю за  $\tau_{np}$ , можно определить через среднюю температуру капли [5].



**Рис. 3. Процесс испарения жидкости из капли**

Согласно [5] имеем:

$$Q_3 = \rho_{жс} c_S \frac{4}{3} \pi R_k^3 N_k (T_S(P_0) - T_1)(1 - \bar{\Theta}); \tag{16}$$

$$\bar{\Theta} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{6Bi^2}{\mu_i^2 (\mu_i^2 + Bi^2 - Bi)} \exp(-\mu_i^2 Fo), \tag{17}$$

где  $\mu$  – корни характеристического уравнения

$$\text{tg} \mu = -\frac{\mu}{Bi - 1}; \quad Fo(\tau) = \frac{a\tau_{np}(\tau)}{R_k^2} \text{ – число Фурье;}$$

$$Bi = \frac{\alpha_2 R_k}{\lambda_{жс}} \text{ – число Био.}$$

Энтальпия потока  $G_3$ , поступающего в паровое пространство, равна энтальпии насыщенного пара.

**Поток пара, поступающий в паровое пространство после испарения жидкости в нижней части сосуда (см. рис. 2).** Если известно количество проходящей через паровое пространство жидкости, испарившейся при теплообмене с паром  $G_3$ , то разность

$$G_4 = G_{1,жс} - G_3 \tag{18}$$

представляет собой поток жидкости, который выходит из парового пространства и накапливается в нижней части сосуда, где в результате теплообмена со стенкой сосуда частично испаряется, причем расход испарившейся жидкости  $G_5$  равен

$$G_5 = \frac{\alpha_3 F_c^H (\theta(\tau) - T_1)}{r}, \tag{19}$$

где  $F_c^H = \frac{4M_{жс}(\tau)}{\rho_{жс} D}$  – площадь поверхности со-

суда, находящаяся в контакте с жидкостью;  $D$  – диаметр сосуда;  $\alpha_3 = Nu \lambda_n / l$  – коэффициент теплоотдачи при пленочном кипении жидкости [6] ( $Nu = CRa^n$ ;  $C = 0,59 + 0,069(l/D)$ ;

$$n = 1/4); \quad Ra = \frac{g l^3}{\eta_n a_n} \frac{\rho_{жс} - \rho_n}{\rho_n} \left( \frac{r}{c_p(\theta - T_S(P_0))} + \frac{1}{2} \right);$$

$$l = 2\pi \sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho_{жс} - \rho_n)}} \text{ – критическая длина волны}$$

неустойчивости Тейлора;  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения.

Учитывая энтальпии входящих и выходящих потоков, третий член уравнения (3а) можно представить в виде:

$$\sum_{k=1}^N (\eta c_V T_0 - \Delta h_k) G_k = \\ = [\eta c_V T_0 - c_P (T_0 - T_S)] (G_{1n} + G_3 + G_5) - \eta c_V T_0 G_2.$$

Приведенные выше зависимости позволяют полностью замкнуть исходную систему уравнений.

### Модель В

Физическая картина процессов, происходящих в сосуде (при условии, что весь поток жидкости попадает на стенку сосуда и испаряется), представлена на рис. 4.

Аналогично процессу модели А вскипающий поток жидкости поступает через перфорированный коллектор в виде капель с расходом  $G_1$  при температуре  $T_1$ . Если  $T_S < T_1$ , то часть жидкости вскипает при поступлении в паровое пространство сосуда из-за снижения давления, образуя поток пара  $G_{1n}$  с энтальпией  $h_n$ , который смешивается с перегретым паром. В отличие от модели А, оставшаяся часть жидкости ( $G_{1жс}$ ) попадает на стенку сосуда, не взаимодействуя с паром. На стенке жидкость испаряется, и пар с энтальпией  $h_n$  также поступает в паровое пространство ( $G_3$ ), где смешивается с перегретым паром. При этом, с одной стороны,

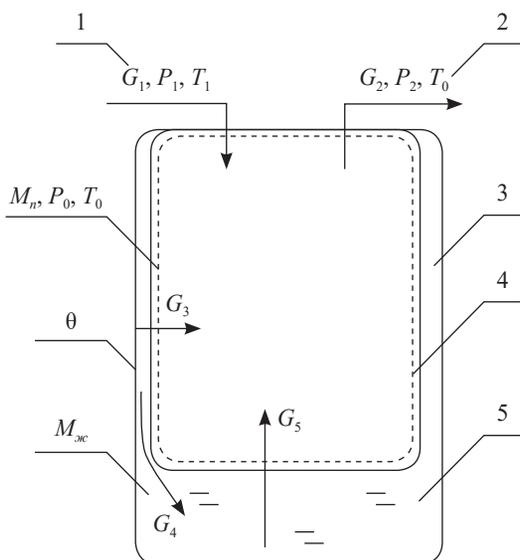


Рис. 4. Модель В – физическая картина процесса заполнения сосуда: условные обозначения см. в экспликации к рис. 2, кроме обозначений 3 – пленка жидкости;  $G_3$  – расход пара от испарения на стенке;  $G_4$  – неиспарившаяся часть жидкости

температура перегретого пара снижается, поскольку в объем поступает более холодный газ, а с другой – из-за увеличения массы газа в паровом пространстве давление пара возрастает.

В качестве математической модели можно использовать уравнение (3а), но исключить члены, описывающие теплообмен между паром и каплями жидкости:

$$M_n c_V \frac{dT_0}{d\tau} = -\eta \frac{c_V T_0}{v_n} \dot{V} + \sum_{k=1}^N (\eta c_V T_0 - \Delta h_k) G_k. \quad (21)$$

Для данной модели количество тепла, отданное от стенки, определяется уравнением (8) при коэффициенте теплоотдачи для пленочного кипения жидкости [6] и

$$\frac{d\theta}{d\tau} = -\alpha_1 \frac{F_c}{M_c c_c} (\theta - T_S). \quad (22)$$

Поскольку теплообмен между паром и жидкостью отсутствует, то  $Q_2 = 0$ .

Массовые расходы определяются аналогично первой модели. Поступающий поток также разделяется на потоки жидкости и пара в соответствии с (13). Поток жидкости поступает на стенку, где имеет место пленочное кипение, и количество испарившейся жидкости равно:

$$G_3 = \frac{\alpha_1 F_c^B (\theta - T_S)}{r}. \quad (23)$$

Это количество жидкости с энтальпией  $h_n$  смешивается с перегретым паром.

Неиспарившаяся часть жидкости  $G_4 = G_{1жс} - G_3$  стекает в нижнюю часть сосуда, где испаряется в результате пленочного кипения на стенке. При этом пары жидкости в количестве  $G_5$  с энтальпией  $h_n$  возвращаются в паровое пространство сосуда, где также смешиваются с перегретым паром:

$$G_5 = \frac{\alpha_1 F_c^H (\theta - T_S)}{r}. \quad (24)$$

Окончательно уравнения массового баланса и уравнение энергии могут быть представлены в виде:

$$\frac{dM_{жс}}{d\tau} = G_{1жс} - G_3 - G_5;$$

$$\frac{dM_n}{d\tau} = G_{1n} + G_3 + G_5 - G_2;$$

$$M_n c_V \frac{dT_0}{d\tau} = \eta c_V T_0 \frac{\rho_n}{\rho_{жс}} (G_{1жс} - G_3 - G_5) + \\ + [\eta c_V T_0 - c_P (T_0 - T_S)] (G_{1n} + G_3 + G_5) - \eta c_V T_0 G_2.$$

Как указывалось выше, модели *A* и *B* описывают два крайних случая процесса заполнения резервуара (рис. 5 и 6). Но реальный процесс сочетает в себе признаки обеих моделей. Действительно, даже если поток капель направить на стенку сосуда, то в процессе полета капля будет взаимодействовать с паром, жидкость может не закрыть всю поверхность стенки и будет иметь теплообмен между стенкой и паром. С другой стороны, если даже поток капель направить вертикально вниз, то нельзя исключить попадания капель на стенку сосуда. Поэтому для оценки параметров реального процесса предлагается условно разделить поступающий поток жидкости на две доли – поступающую на стенку и взаимодействующую только с перегретым паром (причем значения долей необходимо задавать).

На рис. 5 представлены зависимости массы жидкости и давления в сосуде для различных моделей в сравнении с экспериментом, предполагающим заправку теплового криогенного резервуара с открытым дренажом. Суперпозиция моделей представлена следующим соотношением потоков: 50 % жидкости взаимодействует с паром (модель *A*), 50 % жидкости попадает на стенку сосуда (модель *B*).

Отдельные технологии заправки могут рассматриваться как частные случаи общей модели.

Для моделирования процесса заправки сверху теплового сосуда (бака) с открытым дренажом (см. рис. 5) используется полная система уравнений. Заправка снизу теплового бака с открытым дренажом описывается моделью *B*,

так как в этом случае отсутствует поток капель. При этом необходимо учитывать, что жидкость находится в контакте не со всей поверхностью сосуда. При рассмотрении бездренажной заправки холодного резервуара необходимо использовать уравнение (3б), также в этом случае будет отсутствовать тепловой поток от стенки к пару. Более подробно данный вид заправки рассмотрен в работе [7].

В случае бездренажной заправки теплового бака из системы уравнений исключается поток пара, выходящий из сосуда ( $G_2$ ), а все остальные составляющие сохраняются. На рис. 6 представлены зависимости массы жидкости и давления в баке для различных моделей при заправке теплового криогенного бака без дренажа. Показан первый пик давления. Данный способ рассмотрен в работе [8].

Предложенные модели позволяют определить основные параметры процесса заправки резервуара криогенной жидкостью (длительность, характер изменения давления в сосуде, темп накопления массы жидкости в сосуде), а также анализировать влияние различных факторов на процесс. Поскольку характер процесса заправки определяется соотношением расходов жидкостей – взаимодействующей с перегретым паром в сосуде и вступающей в непосредственный контакт со стенками сосуда (модели *A* и *B*), а это соотношение носит случайный характер, то рассчитанные значения параметров заправки находятся в некотором интервале возможных значений.

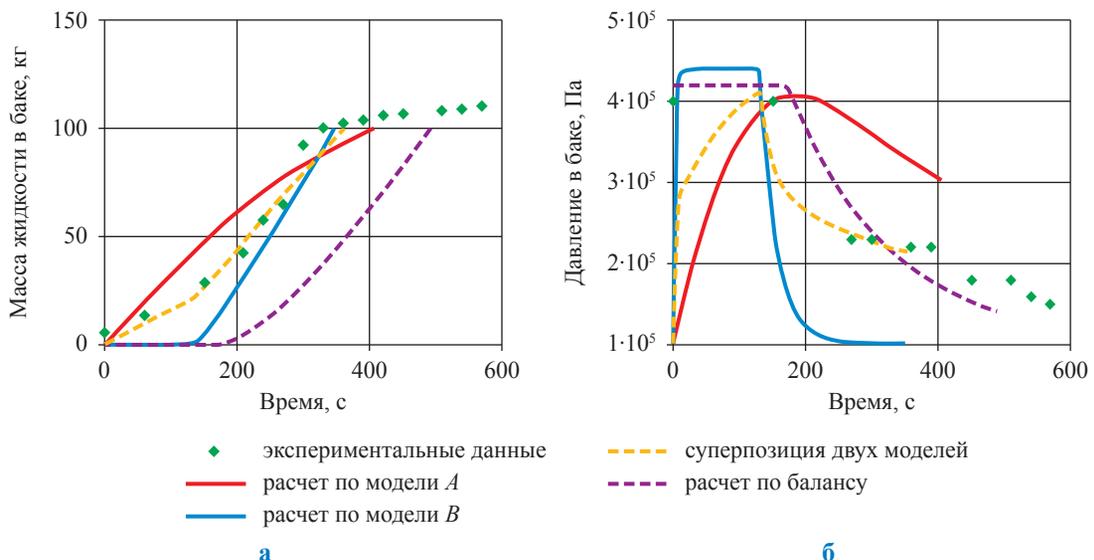


Рис. 5. Временные зависимости массы жидкости (а) и давления (б) в сосуде для различных моделей при заправке теплового криогенного резервуара с открытым дренажом

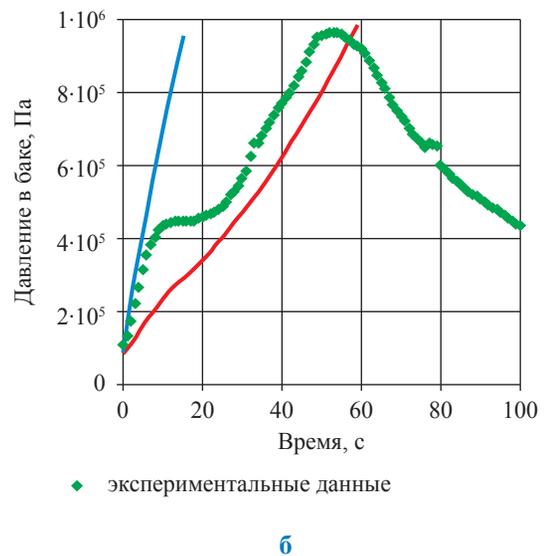
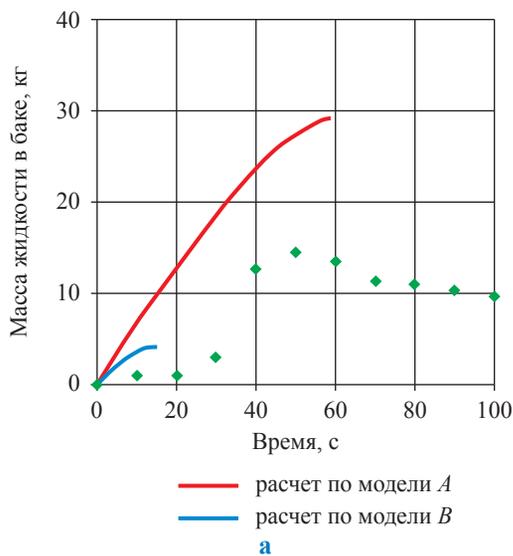


Рис. 6. Временные зависимости массы жидкости (а) и давления (б) в сосуде для различных моделей при заправке теплого криогенного бака без дренажа

### Список литературы

1. Филимонов В.Е. Анализ термодинамических процессов при переменной массе рабочего тела / В.Е. Филимонов // Криогенная техника. – Балашиха: НПО «Криогенмаш», 1977. – С. 21–32.
2. Филимонов В.Е. Термодинамический анализ двухфазных систем переменной массы / В.Е. Филимонов // Криогенная техника. – Балашиха: НПО «Криогенмаш», 1977. – С. 33–45.
3. Кутателадзе С.С. Справочник по теплопередаче / С.С. Кутателадзе, В.М. Боришанский. – М.: Госэнергоатомиздат, 1958. – 418 с.
4. Кутателадзе С.С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление: справочн. пособ. / С.С. Кутателадзе. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 367 с.
5. Лыков А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.
6. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: справ. / под общ. ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 512 с., ил. – (Теплоэнергетика и теплотехника).
7. Горбачев С.П. Учет влияния теплообмена на бездренажную заправку / С.П. Горбачев, К.И. Кириенко // Вестник МЭИ. – 2013. – № 5. – С. 48–53.
8. Горбачев С.П. Исследование процессов бездренажной заправки топливного бака криогенной жидкостью / С.П. Горбачев, К.И. Кириенко // Технические газы. – 2013. – № 6. – С. 64–70.

### References

1. Filimonov V.Ye. Analysis of thermodynamic processes in conditions of reaction mass variability / V.Ye. Filimonov // Kriogennaya tekhnika. – Balashikha: Cryogenmash, 1977. – P. 21–32.
2. Filimonov V.Ye. Thermodynamic analysis of two-phase variable mass systems / V.Ye. Filimonov // Kriogennaya tekhnika. – Balashikha: Cryogenmash, 1977. – P. 33–45.
3. Kutateladze S.S. Reference book on heat transfer / S.S. Kutateladze, V.M. Borishanskiy. – Moscow: Gosenergoatomizdat, 1958. – 418 p.
4. Kutateladze S.S. Heat transfer and hydrodynamic resistance: handbook / S.S. Kutateladze. – Moscow: Energoatomizdat, 1990. – 367 p.
5. Lykov A.V. Theory of heat conductivity / A.V. Lykov. – Moscow: Vysshaya shkola, 1967. – 600 p.
6. Heat and mass exchange. Thermal experiment: ref. book / Edit. V.A. Grigoryev, V.M. Zorin. – Moscow: Energoatomizdat, 1982. – 512 p., ill. – (Heat-and-power and heating engineering).
7. Gorbachev S.P. Reference of heat exchange influence on the ventless refilling / S.P. Gorbachev, K.I. Kirienko // Bulletin of Moscow Power Engineering Institute. – 2013. – № 5. – P. 48–53.
8. Gorbachev S.P. Studying the processes of the fuel tank ventless refilling with cryogenic liquid / S.P. Gorbachev, K.I. Kirienko // Tekhnicheskiye gazy. – 2013. – № 6. – P. 64–70.

## Сведения об авторах

<i>Алёхина Мария Николаевна</i>	заместитель начальника Лаборатории газовой серы Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-41-57. E-mail: M_Alekhina@vniigaz.gazprom.ru
<i>Анучин Константин Михайлович</i>	кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории каталитических и адсорбционных процессов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-41-76. E-mail: K_Anuchin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Архаров Алексей Михайлович</i>	доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Тел.: (495)263-68-82. E-mail: crio@power.bmstu.ru
<i>Бобров Дмитрий Сергеевич</i>	начальник производственного отдела ЗАО «Гравиразведка». Тел.: (495)940-21-85. E-mail: mail@gravirazvedka.ru
<i>Борудина Марина Дмитриевна</i>	начальник отдела обработки ЗАО «Гравиразведка». Тел.: (495)940-21-85. E-mail: mail@gravirazvedka.ru
<i>Гнедова Людмила Анатольевна</i>	старший научный сотрудник Лаборатории автомобильных газонаполнительных компрессорных станций Центра использования газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-78-97. E-mail: L_Gnedova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Гоголева Ирина Васильевна</i>	ведущий инженер Лаборатории низкотемпературных процессов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-40-30. E-mail: I_Gogoleva@vniigaz.gazprom.ru
<i>Горбачев Станислав Прокофьевич</i>	доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Центра использования газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-42-05. E-mail: S_Gorbachev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Гриценко Кирилл Александрович</i>	старший научный сотрудник Лаборатории автомобильных газонаполнительных компрессорных станций Центра использования газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (499)744-22-18. E-mail: K_Gritsenko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Евстифеев Андрей Александрович</i>	кандидат технических наук, начальник Лаборатории прогнозирования использования и экономики газомоторного топлива Центра использования газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-42-05. E-mail: A_Evstifeev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Изюмченко Валерия Дмитриевна</i>	младший научный сотрудник Лаборатории низкотемпературных процессов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-40-30. E-mail: V_Izumchenko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Кириенко Кристина Игоревна</i>	младший научный сотрудник Лаборатории криогенных технологий получения и использования газового моторного топлива Центра использования газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-41-35. E-mail: K_Kirienko@vniigaz.gazprom.ru

---

<i>Копиа Дмитрий Петрович</i>	начальник Лаборатории низкотемпературных процессов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-40-30. E-mail: D_Kopsha@vniigaz.gazprom.ru
<i>Кузнецов Дмитрий Александрович</i>	начальник Лаборатории химической переработки углеводородов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-68-72. E-mail: DAKuznetsov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Кузнецов Игорь Евгеньевич</i>	кандидат физико-математических наук, заведующий сектором испытаний углеводородной продукции Лаборатории химической переработки углеводородов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-41-44. E-mail: IEKuznetsov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Курятников Андрей Анатольевич</i>	заведующий сектором низкотемпературных и криогенных технологий Лаборатории низкотемпературных процессов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-46-83. E-mail: A_Kuryatnikov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Лапушкин Николай Александрович</i>	начальник Лаборатории автомобильных газонаполнительных компрессорных станций Центра использования газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (499)172-27-24. E-mail: N_Lapushkin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Логинов Вячеслав Александрович</i>	научный сотрудник Лаборатории химической переработки углеводородов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-69-29. E-mail: V_Loginov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Малахов Сергей Борисович</i>	начальник конструкторского отдела ПК НПФ «ЭКИП», аспирант кафедры «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Тел.: (499)962-40-62. E-mail: malahov.s@bk.ru
<i>Мамаев Анатолий Владимирович</i>	кандидат технических наук, заместитель Генерального директора ООО «Газпром ВНИИГАЗ» по науке. Тел.: (498)657-40-31. E-mail: A_Mamaev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Медведков Илья Сергеевич</i>	кандидат технических наук, научный сотрудник Лаборатории криогенных технологий получения и использования газового моторного топлива Центра использования газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-43-10. E-mail: I_Medvedkov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Мирошниченко Дмитрий Аркадьевич</i>	кандидат технических наук, начальник Лаборатории каталитических и адсорбционных процессов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-45-30. E-mail: D_Miroshnichenko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Моргун Лариса Васильевна</i>	старший научный сотрудник Лаборатории каталитических и адсорбционных процессов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-46-15. E-mail: L_Morgun@vniigaz.gazprom.ru
<i>Набоков Сергей Владимирович</i>	кандидат технических наук, начальник Лаборатории сернистого углеводородного сырья Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-44-85. E-mail: S_Nabokov@vniigaz.gazprom.ru

---

---

<i>Оскирко Анастасия Вячеславовна</i>	научный сотрудник Лаборатории низкотемпературных процессов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-41-40. E-mail: A_Oskirko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Перетряхина Вера Борисовна</i>	старший научный сотрудник Лаборатории автомобильных газонаполнительных компрессорных станций Центра использования газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (495)395-56-81. E-mail: V_Peretryakhina@vniigaz.gazprom.ru
<i>Петкина Наталья Петровна</i>	научный сотрудник Лаборатории сернистого углеводородного сырья Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-60-15. E-mail: N_Petkina@vniigaz.gazprom.ru
<i>Семёнов Виктор Юрьевич</i>	кандидат технических наук, начальник Лаборатории криогенных процессов, процессов безопасности и процессов разделения газов ОАО «Криогенмаш». Тел.: (495)505-93-33. E-mail: V.Semyonov@omzglobal.com
<i>Семёнова Светлана Владимировна</i>	заведующий сектором каталитических процессов Лаборатории каталитических и адсорбционных процессов Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-46-15. E-mail: S_Semenova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Сиротин Сергей Алексеевич</i>	кандидат технических наук, директор Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-46-83. E-mail: S_Sirotin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Скрипунов Денис Александрович</i>	научный сотрудник Лаборатории газовой серы Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-67-94. E-mail: D_Skripunov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Федотов Игорь Владимирович</i>	кандидат технических наук, пенсионер. Тел.: (495)466-27-87.
<i>Филатова Ольга Евгеньевна</i>	кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории газовой серы Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-63-05. E-mail: O_Filatova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Шкляр Роман Лазаревич</i>	кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории сернистого углеводородного сырья Центра переработки газа и жидких углеводородов ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Тел.: (498)657-46-77. E-mail: R_Shklyar@vniigaz.gazprom.ru

---

## Information about the authors

<i>Alekhina Maria Nikolaevna</i>	deputy head of the Laboratory of gaseous sulfur of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-41-57. E-mail: M_Alekhina@vniigaz.gazprom.ru
<i>Anuchin Konstantin Mikhailovich</i>	candidate of chemistry, research associate of the Catalytic and adsorption processes laboratory of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-41-76. E-mail: K_Anuchin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Arkharov Aleksey Mikhailovich</i>	doctor of engineering, professor, head of the Refrigeration, Cryogenic Technique and Comfort Life Support Systems department of Bauman Moscow State Technical University. Tel.: (495)263-68-82. E-mail: crio@power.bmstu.ru
<i>Bobrov Dmitriy Sergeevich</i>	head of the Production department of Gravirazvedka JSC. Tel.: (495)940-21-85. E-mail: mail@gravirazvedka.ru
<i>Boruzdina Marina Dmitrievna</i>	head of the Processing department of Gravirazvedka JSC. Tel.: (495)940-21-85. E-mail: mail@gravirazvedka.ru
<i>Evstifeev Anrey Aleksandrovich</i>	candidate of engineering, head of the Laboratory of gas motor fuel usage forecasting and economics of the Gas applications center of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-42-05. E-mail: A_Evstifeev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Fedotov Igor Vladimirovich</i>	candidate of engineering, pensioner. Tel.: (495)466-27-87.
<i>Filatova Olga Evgenyevna</i>	candidate of chemistry, leading research associate of the Laboratory of gaseous sulfur of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-63-05. E-mail: O_Filatova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Gnedova Ludmila Anatolyevna</i>	senior research associate of the NGV filling compressor stations laboratory of the Gas applications center of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-78-97. E-mail: L_Gnedova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Gogoleva Irina Vasilyevna</i>	leading engineer of the Low-temperature processes laboratory of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-40-30. E-mail: I_Gogoleva@vniigaz.gazprom.ru
<i>Gorbachev Stanislav Prokofyevich</i>	doctor of engineering, professor, senior research associate of the Gas applications center of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-42-05. E-mail: S_Gorbachev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Gritsenko Kirill Aleksandrovich</i>	senior research associate of the NGV filling compressor stations laboratory of the Gas applications center of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (499)744-22-18. E-mail: K_Gritsenko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Izumchenko Valeriia Dmitriyevna</i>	junior research associate of the Low-temperature processes laboratory of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-40-30. E-mail: V_Izumchenko@vniigaz.gazprom.ru

---

<i>Kirienko Kristina Igorevna</i>	junior research associate of the Laboratory of cryogenic technologies for the production and use of gas motor fuel of the Gas applications center of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-41-35. E-mail: K_Kirienko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Kopsha Dmitriy Petrovich</i>	head of the Low-temperature processes laboratory of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-40-30. E-mail: D_Kopsha@vniigaz.gazprom.ru
<i>Kuryatnikov Andrey Anatolyevich</i>	head of the Sector of low-temperature and cryogenic technologies of the Low-temperature processes laboratory of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-46-83. E-mail: A_Kuryatnikov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Kuznetsov Dmitry Aleksandrovich</i>	head of Hydrocarbons chemical processing laboratory of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-68-72. E-mail: DAKuznetsov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Kuznetsov Igor Evgenyevich</i>	candidate of physics and mathematics, head of the Sector of hydrocarbon products testing of the Hydrocarbons chemical processing laboratory of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-41-44. E-mail: IEKuznetsov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Lapushkin Nikolay Aleksandrovich</i>	head of the NGV filling compressor stations laboratory of the Gas applications center of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (499)172-27-24. E-mail: N_Lapushkin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Loginov Vyacheslav Aleksandrovich</i>	research associate of the Hydrocarbons chemical processing laboratory of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-69-29. E-mail: V_Loginov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Malakhov Sergey Borisovich</i>	head of the Engineering department of the EKIP Scientific and Production Company, graduate student of the Refrigeration, Cryogenic Technique and Comfort Life Support Systems Department of Bauman Moscow State Technical University. Tel.: (499)962-40-62. E-mail: malahov.s@bk.ru
<i>Mamaev Anatoliy Vladimirovich</i>	candidate of engineering, deputy general director for science of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-40-31. E-mail: A_Mamaev@vniigaz.gazprom.ru
<i>Medvedkov Ilya Sergeevich</i>	candidate of engineering, research associate of the Laboratory of cryogenic technologies for the production and use of gas motor fuel of the Gas applications center of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-43-10. E-mail: I_Medvedkov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Miroshnichenko Dmitriy Arkadyevich</i>	candidate of engineering, head of the Laboratory of catalytic and adsorption processes of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-45-30. E-mail: D_Miroshnichenko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Morgun Larisa Vasilyevna</i>	senior research associate of the Laboratory of catalytic and adsorption processes of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-46-15. E-mail: L_Morgun@vniigaz.gazprom.ru

---

---

<i>Nabokov Sergey Vladimirovich</i>	candidate of engineering, head of the Sulfur hydrocarbon feedstock laboratory of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-44-85. E-mail: S_Nabokov@vniigaz.gazprom.ru
<i>Oskirko Anastasiya Vyacheslavovna</i>	research associate of the Low-temperature processes laboratory of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-41-40. E-mail: A_Oskirko@vniigaz.gazprom.ru
<i>Peretryakhina Vera Borisovna</i>	senior research associate of the NGV filling compressor stations laboratory of the Gas applications center of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (495)395-56-81. E-mail: V_Peretryakhina@vniigaz.gazprom.ru
<i>Petkina Natalia Petrovna</i>	research associate of the Sulfur hydrocarbon feedstock laboratory of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-60-15. E-mail: N_Petkina@vniigaz.gazprom.ru
<i>Semenova Svetlana Vladimirovna</i>	head of the Catalytic processes sector of the Laboratory of catalytic and adsorption processes of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-46-15. E-mail: S_Semenova@vniigaz.gazprom.ru
<i>Semyonov Victor Yuryevich</i>	candidate of engineering, head of the Laboratory of cryogenic processes, safety processes and gas separation processes of Cryogenmash OJSC. Tel.: (495)505-93-33. E-mail: V.Semyonov@omzglobal.com
<i>Shklyar Roman Lazarevich</i>	candidate of engineering, leading research associate of the Sulfur hydrocarbon feedstock laboratory of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-46-77. E-mail: R_Shklyar@vniigaz.gazprom.ru
<i>Sirotnin Sergey Alekseevich</i>	candidate of engineering, director of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-46-83. E-mail: S_Sirotnin@vniigaz.gazprom.ru
<i>Skripunov Denis Aleksandrovich</i>	research associate of the Laboratory of gaseous sulfur of the Center of gas and liquid hydrocarbons recycling of Gazprom VNIIGAZ LLC. Tel.: (498)657-67-94. E-mail: D_Skripunov@vniigaz.gazprom.ru

---

## Аннотированный перечень статей

**Набоков С.В. Абсорбенты для очистки газов от  $H_2S$  и  $CO_2$ : опыт и перспективы применения этаноламинов на газоперерабатывающих заводах ОАО «Газпром» / С.В. Набоков, Н.П. Петкина // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 3–8.**

Применение новых более эффективных абсорбентов позволит существенно сократить энергозатраты без значительных капитальных вложений, улучшить качество товарной продукции и снизить токсичные выбросы в атмосферу.

В статье выполнен анализ опыта применения этаноламинов на установках очистки природного газа ОАО «Газпром», в том числе абсорбентов на основе моноэтаноламина (МЭА), метилдиэтаноламина (МДЭА) и разрабатанного на Оренбургском и Астраханском газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) абсорбента «Новамин».

Представлены результаты лабораторных испытаний абсорбентов на основе МДЭА, ДЭА с добавками пиперазина в качестве активатора. Получены экспериментальные данные по растворимости кислых газов в абсорбентах при температуре 40–70 °С и парциальных давлениях  $CO_2$  от 4,9 до 100 кПа.

Показано преимущество абсорбентов, активированных пиперазином при очистке газов от  $H_2S$ ,  $CO_2$  и сероорганических соединений. Приведены результаты промышленных испытаний раствора ДЭА с добавкой пиперазина на Астраханском ГПЗ.

Сделан вывод о перспективности применения абсорбентов на основе активированного МДЭА на установках очистки газа в составе действующих или на новых газоперерабатывающих объектах.

**Анучин К.М. Возможность применения метилдиэтаноламина, активированного пиперазином, в качестве абсорбента для глубокой очистки газа от  $CO_2$  на основании расчетов в программе Petro-SIM / К.М. Анучин, Д.А. Мирошниченко // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 9–16.**

Процесс аминовой очистки широко применяется в нефтегазовой промышленности. Одной из важнейших задач по усовершенствованию технологии является поиск амина с наилучшими характеристиками. В данной статье рассмотрена установка аминовой очистки газа от  $CO_2$ , смоделированная в программе Petro-SIM, и проведено сравнение эффективности двух абсорбентов: моноэтаноламина (МЭА) и метилдиэтаноламина (МДЭА) с добавлением пиперазина (ПЗ).

Изучено влияние различных параметров работы установки на степень очистки газа. Показано, что, для того чтобы очистить газ с содержанием 0,3 % мольн.  $CO_2$  до концентрации  $CO_2$  в чистом газе меньше 5 ppm с производительностью 875000 ст. м<sup>3</sup>/ч, достаточно использовать 15 % масс. водного раствора МЭА с циркуляцией 250 т/ч.

Такая же степень очистки может быть получена для раствора с 35 % масс. МДЭА и 5 % масс. ПЗ.

Активированный МДЭА имеет меньшую по сравнению с МЭА энергию десорбции, что позволяет экономить до 10 % энергии на регенерации раствора. К тому же потери от испарения для МДЭА и ПЗ существенно ниже, чем для МЭА.

Таким образом, раствор метилдиэтаноламина с добавлением пиперазина может быть использован в качестве абсорбента для глубокой очистки газа от  $CO_2$ .

**Шкляр Р.Л. Неселективная абсорбция кислых газов водным раствором метилдиэтаноламина / Р.Л. Шкляр, А.В. Мамаев, С.А. Сиротин // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 17–21.**

Применение на установках аминовой очистки газа от кислых примесей ( $CO_2$  и  $H_2S$ ) абсорбента на основе метилдиэтаноламина (МДЭА) взамен моно- и диэтаноламина (МЭА и ДЭА) дает существенную экономию тепловой энергии, потребляемой на регенерацию абсорбционного раствора. Однако при этом не обеспечивается тонкая очистка газа от  $CO_2$ . Для повышения скорости абсорбции к раствору МДЭА добавляют небольшое количество более реактивного амина, например пиперазина, диэтаноламина и др. При этом общая скорость абсорбции  $CO_2$  существенно возрастает и лимитируется скоростью реакций второго порядка  $CO_2$  с МДЭА и ДЭА. Реакция  $H_2S$  с аминами протекает с мгновенной скоростью, а общая скорость абсорбции лимитируется диффузионным сопротивлением в газовой фазе. Поэтому присутствие  $H_2S$  учитывается только исчерпыванием части активного компонента раствора на реакцию с  $H_2S$ .

Построенную на этих допущениях модель использовали для оценки необходимого количества активирующей добавки к раствору МДЭА с целью обеспечения заданной степени очистки газа от  $CO_2$ . Расчеты по замене ДЭА гибридным абсорбентом на основе МДЭА показали удовлетворительные результаты в сравнении с проведенными ранее испытаниями на промышленной установке очистки природного газа от  $H_2S$  и  $CO_2$ . Это позволяет рекомендовать к внедрению на установках очистки сернистых газов энергосберегающую технологию на основе концентрированных растворов МДЭА с использованием ДЭА в качестве активирующей добавки для тонкого извлечения из газа  $CO_2$ .

**Набоков С.В. Разработка технологии вакуумной перегонки растворов диэтаноламина / С.В. Набоков, Р.Л. Шкляр, Н.П. Петкина // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 22–28.**

При очистке газов с повышенным содержанием углекислоты с использованием водного раствора диэтаноламина (ДЭА) происходит его термодеструкция, скорость которой зависит

от концентрации амина, парциального давления  $\text{CO}_2$  и температуры.

По данным исследований ООО «Газпром ВНИИГАЗ», в абсорбентах Астраханского газоперерабатывающего завода массовая доля продуктов деструкции увеличивается на 5–7 % в год. Основными продуктами деструкции являются высокомолекулярные гидроксильированные этилендиамин, характеризующиеся высокой вязкостью и температурой кипения, превышающей 300 °С.

Замена амина, загрязненного продуктами деструкции и термостабильными солями, на свежий абсорбент сопровождается большими потерями ДЭА. При этом возникают трудности экологического характера, связанные с утилизацией больших объемов отработанного раствора. Рассчитанные по экспериментальным данным удельные потери ДЭА составляют 183,7 и 207,3 г/1000 м<sup>3</sup> при 90 и 100 °С соответственно.

Технология вакуумной перегонки ДЭА, разработанная ООО «Газпром ВНИИГАЗ», направлена на повышение степени извлечения ДЭА из загрязненного водного раствора и уменьшение его потерь с кубовым остатком перегонки. Процесс очистки загрязненного раствора ДЭА основан на двухстадийной перегонке – концентрировании абсорбента путем отгонки воды при 100–110 кПа и 175–180 °С и вакуумной перегонки остатка.

Применение предложенной технологии позволит предотвратить экономические потери при очистке газа, сократить потери ДЭА, а также уменьшить затраты на перекачку, хранение и перевозку отработанных растворов амина.

**Логинов В.А. Особенности применения рециркуляции газа в синтезе Фишера–Тропша / В.А. Логинов, И.Е. Кузнецов, Д.А. Кузнецов // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 29–33.**

Углеводородные газы различной природы (природный, попутный, угольный и др.) являются перспективным источником сырья для получения моторных топлив. Переработка природных газов в синтетические жидкие топлива (СЖТ) осуществляется с помощью синтеза Фишера–Тропша.

В России ряд научно-исследовательских и проектных организаций, а также машиностроительных компаний ведет работы по проблеме получения СЖТ и имеет существенные наработки в этой области. Тем не менее, ни одна из разрабатываемых технологий до настоящего времени не реализована в промышленных масштабах.

ООО «Газпром ВНИИГАЗ» проводит разработку технологии производства СЖТ, которая основывается на применении отечественных технологий, катализаторов и технологических решений по всем стадиям процесса.

В статье приводятся описание лабораторной установки для испытаний катализаторов и результаты исследования кобальтового катализатора при изменении объемной скорости синтез-газа при постоянных температуре и давлении.

Для проведения испытаний с рециркуляцией газа разработана и реализована система, позволяющая осуществлять компримирование и подачу на вход реактора сбросного газа в смеси с синтез-газом в необходимой пропорции.

Установлено, что при равных температуре и давлении в реакторе, а также постоянной скорости подачи синтез-газа применение рециркуляции сбросного газа с кратностями 1 и 2 увеличивает конверсию  $\text{CO}$  соответственно на 9 и 11 % по сравнению с опытом без циркуляции. Производительность кобальтового катализатора по углеводородам  $\text{C}_{5+}$  в условиях эксперимента увеличилась более чем на 25 %.

Увеличение объемной скорости газа в системе оказывает благоприятное воздействие на отвод тепла из зоны протекания реакции Фишера–Тропша.

**Моргун Л.В. Оценка температурного режима работы кожухотрубчатого реактора синтеза Фишера–Тропша / Л.В. Моргун, С.А. Сиротин, С.В. Семёнова // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 34–38.**

При проектировании реакторов синтеза Фишера–Тропша поддержание температурного режима работы реактора, близкого к изотермическому, и отвод выделяющегося в ходе реакции тепла являются первоочередными задачами. Несоблюдение требуемых параметров режима может вызвать неконтролируемый разогрев реакционной смеси, приводящий к спеканию и дезактивации катализатора. Поэтому определение конструктивных характеристик реактора и параметров процесса, позволяющих проводить синтез Фишера–Тропша в стабильном температурном режиме, также является актуальной задачей.

В статье рассмотрен процесс теплоотдачи от слоя катализатора при синтезе Фишера–Тропша в кожухотрубчатом реакторе. Показано, что радиальный градиент температур по сечению слоя катализатора является функцией, зависящей от производительности катализатора, диаметра трубки и линейной скорости газа. Представлена методика расчета и определен максимально допустимый диаметр трубок реактора в зависимости от производительности катализатора и линейной скорости потока газа.

**Копша Д.П. Возможные пути оптимизации процесса тонкой очистки гелиевого концентрата / Д.П. Копша, И.В. Гоголева, В.Д. Изюмченко // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 39–44.**

В связи с предстоящим освоением месторождений гелиевого природного газа в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке и с учетом значимости гелия для высокотехнологичных и наукоемких отраслей экономики ОАО «Газпром» рассматривается возможность организации производств товарного гелия для его дальнейшей транспортировки и сбыта.

Производство гелия осуществляется в два этапа: получение гелиевого концентрата с содержанием гелия 50–80 % об. и тонкая очистка гелиевого концентрата от примесей (азот, водород, аргон,

неон). В статье приведен анализ технологических схем, используемых в настоящее время на установках тонкой очистки гелиевого концентрата, в частности на Оренбургском газоперерабатывающем заводе. Представлены технико-технологические решения с использованием процессов короткоциклового адсорбции и мембран в блоке очистки гелиевого концентрата от азота, направленные на получение конкурентоспособного товарного гелия за счет снижения издержек производства. Показано, что экономия электроэнергии на производство 1 млн м<sup>3</sup> в пересчете на товарный гелий может составить около 30 % по сравнению с использованием традиционной схемы конденсации азота.

**Копша Д.П. Исследования технологического процесса получения фракции C<sub>2+</sub> с целью повышения степени извлечения этана / Д.П. Копша, А.В. Осирко // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 45–50.**

Существующая и перспективная сырьевые базы для развития действующих и создания новых газоперерабатывающих и газохимических производств определяются объемами добычи и составами углеводородного сырья газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений.

Газ большинства новых месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока, а также Надым-Пур-Тазовского региона характеризуется высоким содержанием этана, который является ценным сырьем для газохимических производств с получением продуктов глубокой переработки высокой добавленной стоимости. Это обуславливает необходимость развития и внедрения нового технологического процесса глубокого извлечения фракции C<sub>2+</sub>.

В статье исследуется технологический процесс переработки природного газа с глубоким извлечением фракции C<sub>2+</sub>. Приводятся результаты программного моделирования технологического процесса. Выполняется краткий анализ влияния давления сырьевого газа на входе в установку извлечения этановой фракции на степень извлечения этана и удельные энергетические показатели, а также влияния давления в колонне деметанизации на энергетические показатели и степень извлечения этана при постоянном давлении сырьевого газа. Выполнен сравнительный анализ современных методов извлечения этана с описанием технологических схем, смоделированных на основе программ Aspen Hysys и GIBBS.

**Копша Д.П. Исследование влияния гелия на фазовые равновесия углеводородных смесей с использованием уравнения состояния Пенга–Робинсона / Д.П. Копша, С.А. Сиротин, А.В. Мамаев, А.А. Курятников // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 51–56.**

В статье приводятся результаты и сопоставление экспериментальных данных и данных программного моделирования (в расчетных комплек-

сах) по растворимости гелия в смесях «азот–метан» и «метан–этан». Предложено дальнейшее направление исследований для повышения точности расчета фазового равновесия многокомпонентных газовых смесей с гелием.

**Скрипунов Д.А. Промышленный опыт дегазации серы на установках Клауса / Д.А. Скрипунов, О.Е. Филатова, М.Н. Алёхина // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 57–66.**

Статья посвящена исследованию процесса дегазации жидкой серы на действующих установках получения серы газоперерабатывающими заводами ОАО «Газпром». Актуальность работы обусловлена необходимостью обеспечения стабильной работы технологического оборудования установок.

На российских газоперерабатывающих предприятиях в процессе дегазации жидкой серы в качестве катализатора разложения гидрополисульфидов водорода используется газообразный аммиак. Считается, что аммиак негативно влияет на работу технологического оборудования из-за образования твердой фазы в жидкой сере в виде солей аммония. В результате снижаются производительность и срок службы перекачивающих насосов, увеличивается время простоя установок из-за необходимости очистки и замены оборудования. Недостатки и проблемы при эксплуатации стали основанием для поиска возможных вариантов безаммиачной технологии дегазации серы, совместимой с существующей технологической схемой получения серы по методу Клауса на российских газоперерабатывающих заводах.

Впервые проведены опытно-промышленные испытания процесса дегазации жидкой серы с сокращением или полным исключением подачи аммиака на действующих установках получения серы.

Показана принципиальная возможность проведения дегазации серы на действующих установках с уменьшением расхода аммиака и в его отсутствие без изменения существующей технологии.

**Кузнецов И.Е. Использование методов гравиметрии для исследования распределения плотности серы на серных картах / И.Е. Кузнецов, Д.А. Кузнецов, М.Д. Боруздина, Д.С. Бобров // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 67–78.**

В статье рассмотрена возможность использования методов гравиметрии для изучения плотности серы при хранении на серных картах.

Используемые в настоящее время методики определения количества серы на картах сводятся к определению объема серного склада. Необходимая для расчета массы серы плотность берется как средняя плотность нескольких проб, отобранных в разных местах серной карты. Неоднородность распределения плотности серы в объеме склада, обусловленная процессами заполнения и разработки серной карты, может приводить к существенным ошибкам определения средней плотности данным методом.

В настоящей работе для исследования распределения плотности серы в объеме серной карты использовался метод гравиразведки. Изменение гравитационного поля в зависимости от плотности носит линейный характер, что позволяет доказать единственность решения поставленной задачи.

Определение координат рядовых пунктов наблюдения гравиметрами выполнено с помощью GPS-приемника Trimble R8. Гравиметрические измерения на пунктах наблюдения выполнялись тремя автоматическими термостатированными гравиметрами CG-5 канадской фирмы Scintrex. Используются четыре модели интерпретации данных: точечный метод определения плотности, метод Неттлетона, метод вычисления плотности для тел правильной формы и метод трехмерного геолого-геофизического моделирования. На основе этих моделей рассчитана эффективная средняя плотность серы на серной карте.

Сопоставление моделей интерпретации гравиметрических данных показало, что расчеты по методике трехмерного моделирования – наиболее трудоемкий способ, который, однако, позволяет получать реалистичный закон распределения плотности, так как учитывается реальная форма серного тела и используется весь массив гравиметрических и геодезических данных. Точечный способ и способ Неттлетона можно успешно использовать для склоновой части (отвала) серной карты. Если вычисленные плотности брать для всего тела, то они будут значительно занижены. В этом случае нужно отдельно определять плотности для центральной части террикона.

**Евстифеев А.А. Структурный синтез и алгоритмы решения для математической модели системы газовой заправки транспорта и газоснабжения автономных потребителей / А.А. Евстифеев // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 79–85.**

Рассмотрены вопросы и предложены подходы к решению задачи определения наиболее рационального способа развития и мест размещения объектов газозаправочной инфраструктуры с помощью структурного синтеза и алгоритмов принятия решения для математической модели. Отражен спектр проблем, связанных с обеспечением газовым моторным топливом автотранспортных предприятий как в мегаполисах, так и на вновь газифицируемых территориях. С целью минимизации затрат и разработки проектов и программ развития газозаправочной инфраструктуры в регионах на предварительных стадиях предлагается использовать математические модели.

Для решения задач структурного синтеза подробно рассмотрены процессы компоновки, размещения и коммуникационной обвязки. Предложено использовать итерационные алгоритмы размещения со случайным распределением объектов по местам локализации в пространстве с учетом плотности распределения вероятностей, которое считают равномерным. Далее определяется суммарная длина соединений и в полученном размещении сравни-

вается с предыдущим. Лучшее размещение оставляется. Процесс продолжается до тех пор, пока не закончится отведенное время или не будет просмотрено заданное число размещений. При реализации алгоритмов в общем случае могут получаться локальные минимумы целевой функции.

**Гнедова Л.А. Газомоторные топлива на основе метана. Анализ требований к качеству и исходному сырью / Л.А. Гнедова, К.А. Гриценко, Н.А. Лапушкин, В.Б. Перетряхина, И.В. Федотов // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 86–97.**

Рассмотрены вопросы нормирования показателя газомоторного топлива (ГМТ) на основе метана, обеспечения его требуемого качества при производстве из различного сырья, получения компримированного газового моторного топлива из угольного метана, биогаза, сжиженного природного газа, синтетического метана.

Установлено, что при использовании природного газа в качестве моторного топлива к показателям, определяющим работоспособность газотранспортного и газоиспользующего оборудования (предельное содержание кислых газов, кислотности; наличие капальной влаги), добавляются показатели, нормирующие моторные свойства (теплотворную способность и детонационную стойкость). Показано, что виды газомоторных топлив на основе метана могут сильно различаться по компонентному составу и, соответственно, моторным качествам. Отмечено, что единой методики, устанавливающей условия и режимы определения детонационной стойкости (метанового числа, МЧ), в настоящее время не существует. Поэтому МЧ, подсчитанное по разным расчетным методикам, отличается на 5–8 ед. Расчетным путем определен теоретический эффективный КПД, который может быть получен при использовании газовых топлив, имеющих различную детонационную стойкость.

Показана необходимость дополнительной подготовки газового моторного топлива для его применения в современных двигателях автотранспортных средств, которая заключается в обеспечении допустимой влажности ГМТ. Проведен анализ показателей газового моторного топлива по зарубежным стандартам.

**Гнедова Л.А. Анализ качества исходного сырья, применяемого для получения компримированного природного газа / Л.А. Гнедова, К.А. Гриценко, Н.А. Лапушкин, В.Б. Перетряхина, И.В. Федотов // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 98–107.**

Проведен анализ источников получения компримированного природного газа (КПГ), используемого в качестве моторного топлива. Выполнен анализ стандартов на компримированное газовое моторное топливо. Отражены различия в требованиях стандартов европейских стран к теплотворной способности и компонентному составу топлива.

Исследованы характеристики моторного топлива, получаемого из КПП и сжиженного природного газа (СПГ), биогаза, угольного метана, сланцевого газа. Установлено, что увеличение доли этана и высших углеводородов в КПП повышает его теплотворную способность и снижает детонационную стойкость. Показано, что значительная часть рыночного СПГ, поставляемого затем в газотранспортную сеть, насыщена газоконденсатными жидкостями в гораздо большей степени, чем это допускается техническими требованиями на КПП. Рассмотрены факторы, влияющие на изменение качества газа, поступающего на АГНКС, и снижение детонационной стойкости КПП.

Доказано, что для КПП, выработанного из СПГ и природного газа, сглаживание колебаний параметров которого, обеспечивается вводом углеводородного газа, актуальны нормирование компонентного состава и контроль детонационной стойкости. Отражено, что биометан является приемлемым сырьем для производства КПП, так как не содержит большого количества этана и высших углеводородов. Исходный состав сланцевого и угольного газов обуславливает необходимость сжатия (компримирования) и использования технологического оборудования для подготовки газа (очистки, удаления инертных компонентов) до уровня требований, предъявляемых к трубопроводному газу или КПП.

Рассмотрены недостатки отечественного стандарта на КПП, и даны рекомендации по их устранению при разработке новой редакции ГОСТ 27577 для сближения с требованиями международных стандартов.

**Архаров А.М. Ожижение магистрального природного газа в малотоннажных криосистемах с роторным волновым криогенератором / А.М. Архаров, В.Ю. Семёнов, С.Б. Малахов // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 108–113.**

С целью снижения стоимости оборудования предлагается в установках малотоннажного производства сжиженного природного газа вместо турбодетандера использовать роторный волновой криогенератор. В частности, показано, что волновые детандеры успешно используются в настоящее время в составе установки стабилизации конденсата Сосногорского газоперерабатывающего завода. Проведенные исследования показали возможность использования этих машин и при производстве СПГ. Доказано, что стоимость реализации схемы ожижителя природного газа с роторным волновым криогенератором будет на 20–25 % ниже по сравнению со схемами, использующими турбодетандер.

**Горбачев С.П. Низкотемпературная очистка природного газа при малотоннажном производстве сжиженного природного газа / С.П. Горбачев, И.С. Медведков // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 114–123.**

Сжиженный природный газ (СПГ), используемый в качестве газомоторного топлива, должен соответствовать высоким требованиям к его качеству. В частности, в процессе эксплуатации должна быть исключена кристаллизация высококипящих компонентов (в первую очередь диоксида углерода), которые могут забивать оборудование при производстве, перекачке, хранении и регазификации СПГ. Применение существующих высокотемпературных способов очистки приводит к удорожанию продукта. Поэтому предлагается использовать низкотемпературные процессы очистки в процессе сжижения, которые позволяют получить СПГ с низким содержанием высококипящих компонентов (углеводороды  $C_{2+}$ , диоксид углерода, метанол и др.) и содержанием метана свыше 99 %. При этом часть СПГ с высоким содержанием высококипящих компонентов выводится из установки на утилизацию, что приводит к некоторому снижению производительности установки. Например, при уменьшении содержания диоксида углерода от 0,5 % в исходном газе до 0,005 % в СПГ снижение производительности установки составит около 10 %. В этом случае будет наблюдаться снижение капитальных, эксплуатационных и энергетических затрат, а также снижение стоимости сжижения природного газа (на 5–10 %). Кроме того, применение низкотемпературной очистки позволит более чем на 60 % уменьшить габариты системы газоподготовки.

**Горбачев С.П. Моделирование режимов заправки криогенного емкостного оборудования / С.П. Горбачев, К.И. Кириенко // Вести газовой науки: Современные технологии переработки и использования газа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 1 (21). – С. 124–133.**

Одной из основных задач при использовании сжиженного природного газа (СПГ) в качестве газомоторного топлива является заправка криогенных бортовых систем транспортных средств. К заправке предъявляются следующие требования: длительность заправки должна быть близка к длительности заправки традиционными топливами (бензин, дизельное топливо). Чтобы исключить выбросы газа в окружающую среду, заправку проводят без сброса паров СПГ (бездренажная заправка). При расчете процесса заправки газом необходимо учитывать возможность повышения давления в баке. При этом изменяется скорость заправки, а в некоторых случаях заправка прекращается.

В работе предложена модель расчета процесса заполнения резервуара криогенной жидкостью, отличающаяся тем, что процессы в замкнутом объеме описываются на основе нестационарной термодинамической модели с учетом теплообмена и смешения потоков между поступающей жидкостью, перегретым паром и стенками сосуда.

Эксперименты по заправке криогенного бака жидким азотом и сжиженным природным газом подтвердили достоверность предложенной модели и позволили определить влияние режимных и конструктивных факторов на процесс заправки.

## Annotated list of articles

**Nabokov S.V. Absorbents for gases purification from H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>: practice and outlooks for ethanolamines application at the gas-processing plants of the Gazprom JSC / S.V. Nabokov, N.P. Petkina // Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 3–8.**

The use of new, more efficient absorbents will significantly reduce energy consumption without a significant capital investment, will improve the quality of commercial products and reduce toxic emissions.

The article analyzes the experience of ethanolamines application at the natural gas treatment plants, including absorbents based on MDEA or DEA and the Novamin absorbent designed at the Orenburg and Astrakhan GPPs. The results of laboratory tests of absorbents based on MDEA, DEA with activating piperazine additives and the experimental data on the solubility of acid gases in the absorbents at the temperatures of 40–70 °C and CO<sub>2</sub> partial pressures from 4,9 to 100 kPa are presented. The advantages of piperazine-activated absorbents usage in gas purification from H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and organic sulfur compounds are shown.

The industrial tests of piperazine-added DEA solutions conducted at the Astrakhan GPP are described. It is concluded that the application of absorbers based on the activated MDEA at the gas treatment plant being a part of an existing as well as a new gas processing facility is quite promising.

**Anuchin K.M. Resume on the potential to apply a piperazine-activated methyldiethanolamine as an absorbent for deep purification of a gas from CO<sub>2</sub> concluded on the basis of the Petro-SIM program calculations / K.M. Anuchin, D.A. Miroshnichenko // Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 9–16.**

Process of amine purification is widely applied in the oil and gas industry. One of the main tasks of technology perfection is to find an amine with best characteristics. In the article the simulation (by means of the Petro-SIM Suite) of a plant for amine gas refining from CO<sub>2</sub> is suggested and two absorbents – monoethanolamin (MDA) and piperazine-added methyldiethanolamin (MDEA) – are compared.

The explored influence of different operational parameters of the plant on the extent of gas purification has shown that to refine with productivity of 875000 st<sup>m</sup>³/h a gas with CO<sub>2</sub> concentration of 0,3 % mol. up to CO<sub>2</sub> concentration in the pure gas of less than 5 ppm a 15 % mas. MDA aqueous solution circulating at a speed of 250 t/h will do. The same extent of purification can be gotten for a solution containing 35 % mas. of MDEA and 5 % mas. of piperazine.

Activated MDEA demonstrates the less desorption energy than MEA, and this allows to save up to 10 % of energy for solution regeneration. Moreover, evaporation losses for MDEA and piperazine are considerably lower than for MEA. So, the piperazine-added solution of MDEA could be used as an absorbent for a deep gas purification from CO<sub>2</sub>.

**Shklyar R.L. Nonselective absorption of sour gases by aqueous solution of N-methyldiethanolamine / R.L. Shklyar, A.V. Mamaev, S.A. Sirotin // Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 17–21.**

Application of methyldiethanolamine-based (MDEA) absorbent instead of mono- and diethanolamine (DEA) at the plants for amine purification of gas from sour impurities (H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>) gives substantial savings of thermal energy needed for the regeneration of the absorption solution. However, this process does not provide the fine purification of gas from CO<sub>2</sub>. To increase the absorption rate a small amount of a reactive amine such as piperazine, diethanolamine, etc. was added to a solution of methyldiethanolamine. The total rate of CO<sub>2</sub> absorption increases significantly and it is limited by the rate of second-order reactions of CO<sub>2</sub> with MDEA and DEA. The reaction of H<sub>2</sub>S with amines proceeds with instantaneous rate, and the total rate of absorption is limited by diffusion resistance in the gas phase. Therefore, the presence of H<sub>2</sub>S is considered only by the exhaustion of the part of active component of solution to the reaction with H<sub>2</sub>S.

The model built on these assumptions was used to estimate the required amount of activator to a solution of MDEA in order to provide the desired degree of gas purification from CO<sub>2</sub>. Calculations of replacement of DEA by hybrid MDEA-based absorbent give satisfactory results in comparison with previous tests at the plant for purification of natural gas from H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>. This allows us to recommend for implementation at plants for sulphurous gases purification the energy-saving technology based on concentrated solutions of MDEA using DEA as an activator for the fine extraction of CO<sub>2</sub> from gas.

**Nabokov S.V. Development of technology for vacuum distillation of diethanolamine solutions / S.V. Nabokov, R.S. Shklyar, N.P. Petkina // Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 22–28.**

While refining carbonic-acide-saturated gases using an aqueous solution of diethanolamine (DEA) its thermochemical destruction takes place, and the speed of such destruction depends on the concentration of amine, CO<sub>2</sub> partial pressure and temperature.

According to Gazprom VNIIGAZ LLC studies the mass fraction of destruction products in the absorbents of the Astrakhan Gas Processing Plant increases by 5–7 % per year, and the main destruction products are the high-molecular hydroxylated ethylenediamines characterized with high viscosity and boiling-point of more than 300 °C.

Changing of amine, spoiled with destruction products and thermostable salts, to a fresh absorbent is being followed with heavy DEA losses. At the same time the ecological-kind difficulties related to the utilizing of large quantity of waste solution occur. The specific DEA losses calculated on the basis of experimental data amount to 183,7 and 207,3 g per 1000 m<sup>3</sup> at temperature values of 90 and 100 °C correspondingly.

Procedure of DEA vacuum distillation developed at the Gazprom VNIIGAS LLC is aimed to increase the extent of DEA extraction from a spoiled aqueous solution and to decrease DEA losses with the vat distillation residue. Process of spoiled DEA rectification bases on two-stage distillation: 1) absorbent concentration by water runoff at pressures of 100–110 kPa and temperatures of 175–180 °C; 2) vacuum distillation of residue.

Application of the suggested technique for gas purification will help to prevent negative profit, to eliminate DEA losses, and to decrease costs of waste amine solutions transfer, storage and transportation.

**Loginov V.A. Peculiarities of gas recycling application in the Fischer–Tropsch synthesis** / V.A. Loginov, I.E. Kuznetsov, D.A. Kuznetsov // *Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 29–33.

The hydrocarbon gases of different nature (natural, associated, coal-based etc.) are the promising source of raw products for motor fuels production. Reprocessing of natural gases into the synthetic liquid fuels (SLF) is done through the Fischer–Tropsch synthesis.

In Russia a number of scientific research firms, developers and machine-building companies study the SLF generation problem and have considerable groundwork in this field. Nevertheless nowadays no one of the techniques being developed is realized in industry. The Gazprom VNIIGAZ LLC develops the SLF production procedure based on the application of domestic catalysts and technological decisions at all stages of the process.

The article describes a laboratory-scale plant for catalysts testing and the results of the cobaltic catalyst study in conditions of a synthesis gas rate changing at constant values of temperature and pressure.

To conduct tests with gas recycling a special system has been designed and realized. It allows to compress the discharge gas mixed with a synthesis gas in necessary proportions and to supply this mixture to a reactor inlet.

It has been fixed that at equilibrium temperatures and pressures and constant rate of the synthesis gas supply in the reactor the circulation of discharge gas with

1 or 2 factors will decrease CO conversion by 9 % and 11 % correspondingly in comparison with scheme without circulation. Productivity of the cobaltic catalyst on C<sub>5+</sub> hydrocarbons in the experiment has risen more than by 25 %. The increase of the gas volume flow rate in the system is favorable for heat withdrawal from a zone of the Fischer–Tropsch reaction.

**Morgun L.V. Estimation of the operating temperatures of a shell-and-tube reactor for Fischer–Tropsch synthesis** / L.V. Morgun, S.A. Sirotin, S.V. Semenova // *Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P 34–38.

Maintaining the temperature conditions of reactor operation near isothermal and withdrawing of the heat emission accompanying the reaction are the prime tasks for designing the Fischer–Tropsch synthesis reactors. In case of neglecting the required procedure parameters the uncontrolled warming of the reaction mixture is possible. It may provoke sintering and deactivation of a catalyst. So, determination of reactor design characteristics and process parameters allowing to conduct the Fischer–Tropsch synthesis in stable temperature conditions is undoubtedly an actual task.

The paper studies heat irradiation from the catalyst layer in the course of Fischer–Tropsch synthesis conducted in the shell-and-tube reactor. It shows, that the radial temperature gradient along the catalyst section is a function of catalyst productivity, tube diameter and gas peripheral speed. The design procedure is described and tolerated diameter for reactor tubes depending on the catalyst productivity and gas flow velocity is determined.

**Kopsha D.P. Possible ways to optimize the process of fine purification of helium concentrate** / D.P. Kopsha, I.V. Gogoleva, V.D. Izumchenko // *Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P 39–44.

In connection with the development of helium-rich natural gas fields in Eastern Siberia and at the Far East as well as taking into account the particular importance of helium for high-tech and knowledge-intensive industries Gazprom JSC considers the possibility of organizing the production of marketable helium for its further transportation and marketing.

Helium production is carried out in two stages: obtaining of the helium concentrate with a helium content of 50–80 % vol. and fine purification of helium concentrate from impurities (nitrogen, hydrogen, argon, neon). Technological schemes used for the units of helium concentrate fine purification, in particular at the Orenburg gas processing plant, are analyzed in the article. The paper presents the technical and technological solutions on the basis of pressure swing adsorption processes and membranes to purify helium concentrate

from nitrogen, aimed at obtaining competitive commercial helium by reducing production costs.

As a result energy savings for the production of 1 million m<sup>3</sup> of helium could amount about 30 % in comparison with the conventional scheme with condensation of nitrogen.

**Kopsha D.P. Studies of technological process of obtaining C<sub>2+</sub> fraction to increase the degree of ethane extraction** / D.P. Kopsha, A.V. Oskirko // *Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 45–50.

The resource base both present and prospective for development of existing and creation of new gas processing and petrochemical facilities is determined by a volume of production and composition of hydrocarbons at the gas- and oil-and-gas-condensate fields.

Most new gas fields in the Eastern Siberia and at the Far East as well as in the Nadym-Pur-Taz region are characterized by a high content of ethane, which is a valuable raw material for chemical facilities aimed to produce a deep-processing products with high added value. It necessitates the development and implementation of a new technology for deep extraction of C<sub>2+</sub> fraction.

In the article the technological process of natural gas processing with deep extraction of C<sub>2+</sub> fraction is explored. There are some results of the computer simulation of the technological process. Also there is the terse analysis of the influence of the input raw gas pressure at the ethane fraction extraction plant on the degree of ethane extraction and on the specific energy indicators, as well as, the influence of the pressure in the demethanization column on energy indicators and on the degree of ethane extraction in condition of constant raw gas pressure.

The article gives a comparative analysis of modern methods of ethane extraction with a description of technological schemes. The schemes were modeled with the use of such software packages as Aspen Hysys, GIBBS.

**Kopsha D.P. Studies of helium influence on the phase equilibrium of the hydrocarbon mixtures using the Peng–Robinson equation** / D.P. Kopsha, S.A. Sirotin, A.V. Mamaev, A.A. Kuryatnikov // *Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 51–56.

The article presents the experimental data on the solubility of helium in the mixtures of nitrogen-methane and methane-ethane and the results of the solubility computer simulation in the rated complexes. A brief comparative analysis of experimental and calculated data on the solubility of helium in the mixtures of nitrogen-methane and methane-ethane is performed. Guidelines for further research on the improvement of the accuracy of calculation of phase equilibrium of multicomponent gas mixtures with helium are suggested.

**Skripunov D.A. Industrial practice of Sulphur degassing at Claus plants** / D.A. Skripunov, O.E. Filatova, M.N. Alekhina // *Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 57–66.

The article is devoted to investigation of liquid Sulphur degassing at operating Sulphur production units of the Gasprom Gas Processing Plants. Urgency of such a work is determined by the necessity to provide stable work of processing equipment of the units.

At Russian gas processing plants gaseous ammonia is used as a catalyst for hydrogen hydrosulfides decomposition in the course of liquid Sulphur degassing. It is accepted that ammonia influences negatively the operation of the processing equipment due to the formation of ammonia-salts-form solids in liquid Sulphur. As a result the performance and life-time of transfer pumps reduce, but idle time of plants increases due to the necessity to clean and changeover the plants. Disadvantages and problems of operating made to look for possible ammonialess ways to degas Sulphur, which would be compatible with the legacy technological scheme of Sulphur generating according to the Claus method used at domestic gas processing plants.

For the first time the pilot testing of the liquid Sulphur degassing with reduction or total termination of ammonia supply at the working plants for Sulphur production was conducted. A principal opportunity to conduct Sulphur degassing at the legal plants in conditions of ammonia consumption reduction or absence without changing of the used technology is shown.

**Kuznetsov I.E. Using the gravity measurements for research of the sulfur density distribution on the storage facility** / I.E. Kuznetsov, D.A. Kuznetsov, M.D. Boruzhdina, D.S. Bobrov // *Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 67–78.

The article examines the possibility to use gravity measurements for investigation of Sulphur density in a store.

The methods of Sulphur amount determination used nowadays add up to the determination of a Sulphur store volume. The Sulphur density needed for the Sulphur mass estimation is calculated as an average density of several samples, taken in different points of the Sulphur pad. Heterogeneity of the Sulphur density partition within the store volume determined by the processes of the Sulphur pad development and filling can result in considerable mistakes of the average density determination according to the mentioned method.

The article tells about the investigation of Sulphur density volumetric partition in the amount of Sulphur pad using gravity measurements. Changing of a gravity field depending on the density values proceeds linearly and it testifies that the task in view has unique solution.

Determination of the map reference for the ordinary points of gravimeter observation is done by means of the Trimble R8 GPS receiver. Gravity data at the points of observation have been measured by three automatic temperature-controlled Canadian gravimeters CG-5 of Scintrex production. Four patterns of data interpretation have been used such as punctual method of density determination, the Nettleton's method, method of density calculation for regular solids and method of three-dimensional geological and geophysical modeling. On the basis of these models the efficient average Sulphur density at the Sulphur pad has been calculated.

Comparison of the gravimetric data interpretation models has shown that calculation according to 3D-modeling methodic is the most laborious way, but it gives an opportunity to get a realistic law of density partition as it accounts a real form of a sulfuric body and uses the whole array of gravimetric and geodesic data.

The punctual and Nettleton's methods could be profitably employed for measuring of a slope part (a dump) of Sulphur pad. If one uses the calculated densities for the whole body they will be understated. In this case one must estimate densities for a central part of a heap.

**Evstifeev A.A. Structure synthesis and algorithms of solution for a mathematical model of a system for gas refueling of transport facilities and gas supply of autonomous consumers / A.A. Evstifeev // Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 79–85.**

Several approaches to simulate the most rational locations and variants of development for the facilities of gas-filling infrastructure by means of structural synthesis and math algorithms of decision making are suggested. It is shown, that there are some tasks related to the gas motor fuel provision for motor transport enterprises both in megalopolises and at the nearly gasified territories. In order to minimize expenses at the preliminary stages of regional projects and programs of gas-filling infrastructure development it is suggested to use mathematical simulations. To solve the structural synthesis problems it is necessary to perform the arrangement and distribution of components and communications tracing. At the stage of elements arrangement one separates the  $D = (d_1, d_2, \dots, d_n)$  set consisting of  $n$  elements to a row of nonintersecting  $D_k, k = \overline{1, N}$  subsets in such a way that the specified limits are being held and the extremum of some function of quality  $F(x)$  is being reached. As a result of the mentioned problem solving with regard to specified terms each object of infrastructure can be attributed only to one of the  $D_k$  subsets, and each of  $D_k$  subsets can contain no more than specified  $n_k$  number of objects. After that the distribution is being fulfilled and it consists of determination of the best distribution variant for spatial configuration of the elements according to entered criteria, for example according to minimal

extension of a span. As a result each infrastructural object can be assigned to a unique localization point. The final stage of planning, synchronizing the separate elements of the gas-filling and transport motor fuel supply system is the stage of tracing the communication lines (a supply gas line, scheme of transport vehicles entrances, power supply line), connecting equipotential input and output points for infrastructural objects and existing elements of engineering and industrial infrastructure of a region where it is supposed to deploy the planned object.

It is suggested to use the iterative algorithms of dislocation with random spatial allocation of objects by localization points with due regard for the elementary equiprobability distribution. Further a total length of junctions in the derived allocation is estimated and compared with the corresponding value in a previous allocation. The best version of allocation is picked out. The process lasts either till the end of the provided time period or till the specified number of allocation is looked through.

In the general case realizing these algorithms one could obtain local minimums of the criterion function.

**Gnedova L.A. Methane-based gas motor fuels. Analysis of quality and raw product requirements / L.A. Gnedova, K.A. Gritsenko, N.A. Lapushkin, V.B. Peretryakhina, I.V. Fedotov // Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 86–97.**

The methane-based gas motor fuel rationing and providing of the required quality of its production from different types of raw materials, as well as the questions of the compressed gas motor fuel gaining from coal-bed methane, biogas, liquefied natural gas and synthetic methane are discussed. It has been ascertained that if the natural gas is used as motor fuel the rates norming motor properties such as caloricity and anti-knock value must be added to the rates determining operability of gas-transport and gas-operating equipment such as maximum permissible content of acid gases and oxygen and presence of condensed moisture.

Sorts of the methane-based gas motor fuels can considerably differ by composition and by motor qualities correspondingly. Interchangeability and standardization of fuel sorts are the actual questions not only for the enterprises producing, exploiting and refilling the methane-powered cars, but also for the gas distribution networks. This problem is being investigated at the main gas markets all over the world and especially in the regions where gas is supplied from the multiple sources with different characteristics. For example, over several years nearly 20 different sorts of pipelined natural gas and nearly 15 sorts of the imported liquefied natural gas have been entering the market of the Continental Europe.

One of the main parameters determining the efficacy of gas utilization as a motor fuel is its anti-knock value being characterized with a methane number (by analogy

with the gasoline octane number). Nowadays there is no single universally recognized procedure stating the terms and modes of methane number determination, so the methane numbers estimated by means of various calculation techniques differ by 5–8 units. The theoretical efficient performance factors for gas fuels with different anti-knock values have been calculated. The necessity of additional preconditioning of the gas motor fuels with respect to its permissible moistness in order to prepare it for using with the engines of modern motor vehicles is shown.

The gas motor fuel characteristics have been analyzed according to the foreign standards. The results of this analysis afford to state unambiguously that the best ecological, technical and economic indices of engine operation will be reached for gas motor fuels of high anti-knock value. Parameters of gas motor fuel must correspond to the limits rationed for the compressed natural gas. So, the high values of calorificity could be the reason for the overheating of an engine, the low calorificity could provoke the shortage of engine power.

**Gnedova L.A. Analysis of the raw product used to obtain compressed natural gas** / L.A. Gnedova, K.A. Gritsenko, N.A. Lapushkin, V.B. Peretryakhina, I.V. Fedotov // *Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization.* – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 98–107.

The paper analyzes the sources of acquisition of the compressed natural gas used as motor fuel. Possibility to fulfill the requirements to the motor properties of the gas motor fuel depends on the values and tolerance of calorificity and methane number of raw materials of different origin (natural gas, liquefied natural gas, biomethane, coal-based methane) used for production of gas motor fuel. National standards of the European countries specify different requirements to calorificity and composition of raw products. Moreover, the gas-transport network is supplied with a refined biogas such as biomethane and with regasified liquefied natural gas.

The characters of motor fuel gotten from compressed and liquefied natural gas, biogas, coal methane and shale gas have been investigated. The compressed gas motor fuel standards have been analyzed. As a result it is ascertained that increase in methane and higher hydrocarbons shares in a compressed natural gas will raise its calorificity and decrease its anti-knock value. A significant part of tradable liquefied natural gas supplied to gas-transport nets is saturated with the gas-condensate liquids in a far greater degree than it is specified for compressed natural gas. In some countries a mixture of the liquefied natural gas and oxygen commonly is injected into the supplied natural gas. Change of the quality of gas supplied to the motor-vehicle gas-filling compressor stations is able to degrade the anti-knock value of the compressed natural gas due to a heavy percentage of higher hydrocarbons in the raw product (liquefied natural gas), to the fluctuation of

supplied gas parameters within a range of manufacturing tolerance or due to adding of liquefied natural gas in order to level out the parameters instability for gas being supplied through the gas-transport network at the period of peak demand.

So, it is important to norm the component percentage (especially ethane and higher hydrocarbons percentage) and to control the anti-knock value of the compressed natural gas manufactured from the natural gas, which parameters fluctuations are smoothed by means of the hydrocarbon gas injection. Biomethane do not contain a lot of ethane and higher hydrocarbons as long as originally biogas contains small portions of these substances. That's why biomethane is quite applicable for manufacturing of compressed natural gas. In order to insert the shale and coal gases into a pipeline or to use them as a motor fuel they need (due to their original composition) compression and require some processing equipment for gas conditioning (refining and removal of inert components) according to requirements standardized for the pipelined or compressed natural gas.

A domestic standard (GOST 27577) for compressed natural gas do not cover limitation of the maximal calorificity values for compressed natural gas in contrast for example to the UNECE Regulation № 49. High calorificity could cause the thermal stress of gas-engines. The anti-knock value is rated by an octane number instead of a methane number. And this does not reflect the real anti-knock values. So, it's necessary to remove these disadvantages from a new edition of GOST 27577 in order to meet the requirements of the international standards.

**Arkharov A.M. Mains natural gas liquefaction at the small-tonnage cryogenic plants with a rotary undulating cryogenerator** / A.M. Arkharov, V.Yu. Semyonov, S.B. Malahov // *Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization.* – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 108–113.

In order to reduce the equipment cost it is suggested to use a rotary undulating cryogenerator instead of a turboexpander in the small-tonnage plants for liquefied natural gas production. Nowadays undulating expanders are successfully used in the condensate stabilizer of the Sosnogorsk Gas-Processing Plant. The correspondent explorations have shown a possibility to use these machines for liquefied natural gas production. At the same time one must take into consideration that the most effective operating modes are observed when the gas expansion ratio is low.

**Gorbachev S.P. Low-temperature natural gas purification in small-scale production of liquefied natural gas** / S.P. Gorbachev, I.S. Medvedkov // *Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization.* – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 114–123.

Liquefied natural gas (LNG), used as an engine fuel, must be of top quality. In particular, the crystallization of the high-boiling components (especially carbon dioxide) should be excluded in the course of gas equipment operation, as these components could soil facilities when producing, pumping, stocking and regasifying LNG. Using of the legacy high-temperature technologies of purification leads to rise in prices of a product. So, it is suggested to use for liquefaction the low-temperature purification processes, which allow to get LNG with low content of the high-boiling components ( $C_{2+}$  hydrocarbons, carbon dioxide, methanol, etc.) and methane percentage of 99 %. But at the same time a part of LNG with high percentage of high-boiling components is being disposed from the plant for utilization, what leads to the decrease of the plant productivity. For example, when the carbon dioxide percentage decreases from 0,5 % in the initial gas down to 0,005 % in the LNG, the plant output lessens by nearly 10 %. Concurrently capital expenditures, maintenance and power costs decrease. Finally it leads to the reduction of natural gas liquefaction cost by 5–10 %. Moreover, low-temperature purification allows to miniaturize the chief dimensions of gas conditioning systems by 60 % and more.

**Gorbachev S.P. Simulation of the filling modes of cryogenic capacitive equipment** / S.P. Gorbachev, K.I. Kirienko // *Vesti gazovoy nauki: Modern technologies for gas processing and utilization*. – Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2015. – № 1 (21). – P. 124–133.

Refilling of the transport facilities cryogenic on-board systems is one of the main tasks while using the liquefied natural gas (LNG) as an engine fuel. The refilling process is to answer the following requirements: duration of the refilling cycle should approach the cycle duration in case of refueling with traditional fuels such as gasoline and diesel oil. In order to exclude the chance of environmental gas emission refilling is done without the LNG vapor escape (ventless refilling). Designing a gas refilling process one must consider an opportunity of a tank pressure increase. If that's the case a filling speed will change or sometimes the refilling process will stop.

In the article a model of gas-tank filling with a cryogenic liquid is suggested. This model is remarkable for the processes in a confined space, which are described on the basis of the time-varying thermodynamic model with regard for heat exchange and mixing of the flows between the coming liquid, superheated steam and vessel sides.

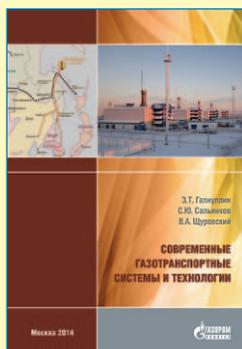
The experiments concerning a cryogenic tank filling with liquid nitrogen and LNG have verified the validity of the suggested model and made it possible to determine the influence of the regime and design factors on the refilling process.

**ВЫШЛИ В СВЕТ**

**Козлов С.И. Альтернативные моторные топлива XXI века: науч.-техн. обзор / С.И. Козлов, С.В. Люгай. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – 170 с.**

Показаны актуальные аспекты и перспективы получения синтетических жидких топлив из угля, горючих сланцев и битумоносных песков, применения угольных порошков и суспензий в качестве топлива, а также спиртов, эфиров и жидких биотоплив. Рассмотрены проблемы и перспективы применения водорода в качестве топлива и его добавок к основному топливу. Особое внимание уделено использованию сжиженного и компримированного природного газа в качестве топлива.

Для научных работников и специалистов, занимающихся вопросами поиска и получения экономически и экологически эффективных видов топлива.

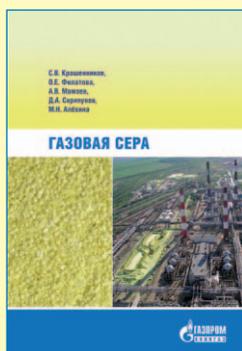


**Галиуллин З.Т. Современные газотранспортные системы и технологии: монография / З.Т. Галиуллин, С.Ю. Сальников, В.А. Щуровский; под ред. В.А. Щуровского. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – 346 с.**

Изложены вопросы создания и развития газотранспортной сети ОАО «Газпром». Рассмотрены научно-технические достижения в области газотранспортных технологий и техники и их влияние на проектные и эксплуатационные показатели магистральных газопроводов и газотранспортных систем (оптимальные технологические параметры, энергоэффективность, надежность, экологическая безопасность).

Приведена краткая характеристика современных и перспективных магистральных газопроводов.

Для специалистов в области транспорта газа, а также учащихся высших и средних специальных учебных заведений нефтегазового профиля.

**ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ**

**Крашеников С.В. Газовая сера: монография / С.В. Крашеников, О.Е. Филатова, А.В. Мамаев, Д.А. Скрипун, М.Н. Алёхина. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015.**

За последние двадцать лет в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» накоплен уникальный опыт изучения эксплуатации установок получения серы на газоперерабатывающих заводах ОАО «Газпром». Проведены исследования процесса и оценены реальные возможности алюмооксидного катализатора непосредственно в промышленных реакторах. Впервые разработан и теоретически обоснован метод оценки работоспособности катализатора в период эксплуатации. На его основе создана система анализа эффективности установки, имеющая многофункциональное применение.

Приведены анализ международного и внутреннего рынков серы и прогноз развития рынков до 2030 г. с учетом регионального производства и потребления серы. Рассмотрены традиционные варианты использования серы, а также выполнен анализ перспективных областей применения.

Монография представляет интерес для инженерно-технического кадрового состава предприятий нефтяной, газовой и нефтехимической промышленности, а также широкого круга специалистов, изучающих процесс получения серы из сероводорода и катализаторы для этого процесса.

В соответствии с приоритетными направлениями деятельности НП «Национальная газомоторная ассоциация» на 2014-2015 гг., утвержденными Общим годовым собранием (решение 4.10 Протокола № 1 от 26.06.2014 г.), Исполнительный орган проводит работу по организации семинара на тему



## **РАЗВИТИЕ ГАЗОМОТОРНОЙ ИНФРАСТРУКТУРЫ: ОПЫТ, СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

**Семинар состоится**

**19 мая 2015 года в конференц-зале № 1 ОАО «Газпром»  
(г. Москва, ул. Наметкина, д. 16).**

**19 мая 2015 года**



**г. Москва, ул. Наметкина, д. 16**

Предложения по участию направлять электронной почтой на адрес:

**E-mail: [Y\\_Drygina@vniigaz.gazprom.ru](mailto:Y_Drygina@vniigaz.gazprom.ru)**

или сообщить по тел.:

**8 (498) 657-41-35, 657-29-76**

**до 30 апреля 2015 года**

## Требования к статьям, представляемым для публикации в сборнике «Вести газовой науки»

Направляя рукопись статьи в редакцию сборника «Вести газовой науки», авторы передают издателю безвозмездное исключительное право опубликовать ее в печатной версии сборника, его электронном аналоге – CD-диске на русском и на английском языках, а также разместить в сети интернет – на портале www.elibrary.ru и на сайте www.vesti-gas.ru.

Автору принадлежат интеллектуальные права на научное произведение в соответствии со ст. 1265, 1266, 1268 ч. IV ГК РФ.

Статья должна быть оригинальной, т.е. не публиковавшейся ранее полностью или частично (не более 15 % заимствования).

Статья предоставляется на бумажном и электронном носителях. Рекомендуемый объем статьи (редактор MS Word, кегль 14, гарнитура Times New Roman, межстрочный интервал полуторный) не более 10–12 страниц, включая рисунки (не более 5, в том числе а, б, в), таблицы, библиографический список. На бумажном носителе должны быть подписи всех авторов.

### К статье прилагаются

1. **Экспертное заключение** или направление организации, которые содержат информацию о том, что работа может быть опубликована в открытой печати и не содержит секретной информации, заверенные подписью руководителя.

2. **Сведения об авторах:** название учреждения, почтовый адрес с индексом; фамилия, имя, отчество (полностью); ученая степень; направление исследований; звание и должность; контактный телефон и e-mail; паспортные данные для оформления лицензионного договора (больше нигде фигурировать не будут).

3. **Тезисы** должны содержать не менее 1800 печатных знаков, ключевые слова (5–6), раскрывать суть научной проблемы, рассматриваемой в статье, и включать главный исследовательский вывод. В тезисах кратко излагаются предмет и задачи исследования, его методика, новизна и главные результаты.

4. **Английский перевод** тезисов (по возможности), названия статьи, сведений об авторах, ключевых слов.

5. **Рисунки** отдельными файлами в оригинальных программах.

### Технические требования

1. **Индекс УДК** в верхнем левом углу.

2. **Заголовок**, включающий: название статьи, набранное полужирными прописными буквами; инициалы и фамилии авторов, название организации. Название статьи должно быть информативным.

3. При выборе **единиц измерения** необходимо придерживаться международной системы единиц СИ.

4. **Все сокращения** должны осуществляться в соответствии с ГОСТ 7.12-93 и быть расшифрованы.

5. **Числовой материал** приводится в виде таблиц. Десятичные цифры набираются через запятую (2,51, а не 2.51). При создании таблиц рекомендуется использовать возможности MS Word или MS Excel. Таблицы должны иметь сквозную нумерацию, название и ссылку в тексте (табл. 1.).

6. Для **математических выражений** рекомендуется использовать редактор формул MathType. Ссылки в тексте на порядковый номер математического выражения даются арабскими цифрами в круглых скобках – (1). Нумерация сквозная. Все символы, используемые в формулах, должны быть расшифрованы. Формулы, имеющие простую структуру (русские, латинские, греческие знаки, верхние и нижние индексы, математические символы) набираются простым текстом с сохранением начертания согласно правилам набора формул. Формулы, имеющие сложную струк-

туру, двойные индексы, специальные надсимвольные знаки и т.п. набираются в редакторе формул. Математические символы набирают светлым курсивом, греческие – светлым прямым шрифтом; физические и химические элементы (Re, Si), математические сокращения (sin, lim) – светлым прямым; сокращенные обозначения физических величин и единиц измерения (кг, кА, В/м, W/m) – светлым прямым, без точек. Числа и дроби в формулах всегда должны быть набраны прямым шрифтом. Светлым курсивом набираются символы в верхних и нижних индексах (за исключением цифр и дробей, греческих символов, химических формул). Формулы должны быть набраны гарнитурой Times New Roman.

7. **Рисунки** (иллюстрации, графики, диаграммы, схемы) должны иметь сквозную нумерацию, название и ссылку в тексте (рис. 1). Все рисунки должны быть четкими и ясными во всех элементах. Все рисунки за исключением фотографий должны быть представлены в векторном виде. Растровые рисунки (фотографии) должны иметь разрешение 200–300 dpi при масштабе 1:1. Максимальный размер рисунков – 146×230 мм. Использование визирных линий в векторных рисунках недопустимо, минимальная толщина линии – 0,3 pt. Текстовые объекты информативного характера на рисунках, схемах должны быть набраны одним видом шрифта близких размеров светлого или полужирного начертания (размером 7–10 pt). Использование переносов нежелательно. Все диаграммы, графики должны предоставляться вместе с использованными для их построения исходными данными.

8. **Постраничные сноски** имеют сквозную (для статьи) нумерацию, **табличные** – помечаются «\*» (до \*\*\*\*\*).

### Оформление библиографического списка

1. Библиографический список должен включать все источники, упомянутые в тексте статьи, в порядке цитирования.

2. Библиографический список оформляется согласно ГОСТ Р 7.0.5-2008 «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления». Ссылки на электронные документы должны оформляться согласно ГОСТ 7.82-2001 «Библиографическая запись. Библиографическое описание электронных ресурсов». Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

#### Примеры библиографических описаний

##### Издания:

Лапшин В.И. Формирование, состав и компонентотдача пластовых флюидальных систем глубокозалегающих карбонатных залежей: обз. инф. / В.И. Лапшин, В.А. Николаев, Д.В. Изюмченко и др. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2010. – 118 с.

##### Составные части периодических изданий:

Белалов В.Р. Зависимость термодиффузионного разделения некоторых природных бинарных смесей газов от давления / В.Р. Белалов, А.Ф. Богатырев; под ред. Б.А. Григорьева // Актуальные вопросы исследования пластовых систем месторождений углеводородов: сб. науч. ст. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – С. 255–264.

Chosh A.K. Thermal Diffusion in Multicomponent Gas Mixtures / A.K. Chosh, A.K. Batabyal, A.K. Barua // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 47. – № 10. – P. 3704–3707.

##### Патентные документы:

Пат. 2187888 Российская Федерация, МПК Н 04 В 1/38, Н 04 J 13/00. Приемопередающее устройство / Чугаева В.И.; заявитель и патентообладатель Воронеж. науч.-исслед. ин-т связи. – № 2000131736/09; заявл. 18.12.00; опубл. 20.08.02, Бюл. № 23.

**Плата с аспирантов за публикацию не взимается.**

**Редакция оставляет за собой право не рассматривать статьи, не соответствующие вышеизложенным требованиям.**



## Тема № 2 (22) / 2015

### Современные подходы и перспективные технологии в проектах освоения нефтегазовых месторождений российского шельфа

Выпуск № 2 (2015) научно-технического сборника «Вести газовой науки» посвящен различным аспектам освоения морских месторождений нефти и газа российского шельфа. В сборнике представлены исследования последних лет, выполненные российскими учеными и специалистами, работающими в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» и других научных организациях, а также их зарубежными коллегами. Тематика статей охватывает разведку, разработку, добычу и транспорт углеводородов, включая подводные технологии.

В различных постановках рассматриваются вопросы о перспективах газонефтеносности различных районов шельфа. География исследований обширна – арктические моря, районы шельфа о. Сахалина и Западной Камчатки, Черное море. Значительное внимание уделяется изучению особенностей природных процессов и опасных явлений на шельфовых акваториях, а также их учету при проектировании объектов обустройства. В ряде статей дается описание современных подходов к выполнению морских и подводных операций при освоении шельфа. Обсуждаются вопросы потенциального воздействия значительного снижения мировых цен на нефть и новых экономических условий на ближайшие и долговременные перспективы разведки и освоения морских месторождений.

Сборник представляет интерес для геологов, инженеров, научных работников, занимающихся изучением, разведкой и разработкой углеводородных ресурсов Мирового океана, вопросами проектирования, строительства и эксплуатации объектов обустройства на континентальном шельфе, студентов и преподавателей учебных заведений.

#### Научные редакторы:

д.т.н., профессор *М.Н. Мансуров*,  
к.ф.-м.н. *Д.А. Онищенко*

#### Рецензенты:

академик РАН, д.ф.-м.н., профессор *Е.П. Велихов*,  
член-корреспондент РАН, д.т.н., профессор *Б.А. Никитин*

**По вопросам публикаций, подписки и приобретения обращаться:**

**E-mail: [vesti-gas@vniigaz.gazprom.ru](mailto:vesti-gas@vniigaz.gazprom.ru)**

**[www.vesti-gas.ru](http://www.vesti-gas.ru)**