

УДК 539.217

О совместном выделении паров воды и гелия из природного газа*

В.Н. Зиновьев, И.В. Казанин, В.А. Лебига, А.Ю. Пак, А.С. Верещагин, В.М. Фомин

*Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск*

E-mail: zinoviev@itam.nsc.ru, kazaniniv@gmail.com

Проведено исследование сорбционных характеристик композитного сорбента, созданного на основе псевдобемита и синтетических микросфер из натрийборсиликатного стекла, с целью применения сорбента в мембранно-сорбционных технологиях выделения гелия из природного газа с его одновременной осушкой. Экспериментально показана проницаемость исследуемого композитного сорбента по отношению к гелию и непроницаемость его для воздуха и метана. В условиях эксперимента значение абсолютной влажности газовой смеси после прохождения через сорбент было снижено с 21,1 до 0,013 г/м³. Показано, что темпы поглощения гелия композитным сорбентом увеличились почти на два порядка по сравнению с исходными микросферами. Установлено, что степень насыщения композитного сорбента парами воды практически не оказывает влияния на темпы поглощения гелия. Показана принципиальная возможность оптимального использования данного композитного сорбента путем совмещения процессов осушки природного газа от водяных паров и извлечения из него гелия, что может позволить сократить технологическую схему предварительной подготовки природного газа.

Ключевые слова: композитный сорбент, микросферы, проницаемость, гелий, природный газ, осушка, разделение газов.

Введение

Природный газ, добываемый из скважин на газовых и газоконденсатных месторождениях, необходимо предварительно подготовить для придания ему качества, требуемого для последующего безопасного транспортирования, хранения и использования конечным потребителем. Необходимость такой подготовки обусловлена наличием в природном газе кроме целевых компонентов (в первую очередь метана) также и нежелательных компонентов: механических примесей, паров воды, сопутствующих газов, затрудняющих его транспортировку и дальнейшую переработку [1]. Такие механические примеси, как пыль, частицы породы, тампонажный цемент, ингредиенты бурового раствора и пр. ухудшают пропускную способность магистральных газопроводов, а также приводят к преждевременному износу и выходу из строя запорной арматуры и контрольно-регулирующей аппаратуры. Пары воды, содержащиеся в газе, при определенных условиях могут образовывать газогидраты или, конденсируясь, накапливаться в различных частях трубопровода, что способствует коррозии и мешает продвижению газа.

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках программы РАН по стратегическим направлениям развития науки П.3.5. и гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ НШ-679.2014.1.

Очистка газа от механических примесей производится с помощью внутрискважинных фильтров и наземных гравитационных и циклонных сепараторов и пылеуловителей, в которых удаляются пыль и частицы породы, а также сепарируется капельная жидкость (вода и конденсат). Эффективным и экономичным способом предупреждения образования газогидратов и коррозии является осушка газа. В результате осушки точка росы паров воды должна быть опущена ниже минимальной температуры, требуемой для транспортировки газа. Для осушки газа применяют абсорбционные способы — с использованием жидких поглотителей водяных паров (ди- и триэтиленгликоли) — и адсорбционные — с применением твердых поглотителей (силикагели, цеолиты). Оба метода имеют свои преимущества и недостатки. Абсорбционная осушка по сравнению с адсорбционной характеризуется низкими перепадами давления в системе, требует меньших капитальных и эксплуатационных затрат. Однако следует отметить, что использование твердых поглотителей позволяет обеспечивать более глубокую степень осушки, причем осушать газ можно при любой, даже отрицательной температуре [2].

Газовые месторождения Восточной Сибири располагают огромными ресурсами углеводородов, содержащих гелий в количестве, превышающем минимально допустимое для транспортировки значение 0,05 % по объему. Например, в природном газе Ковыктинского месторождения в Иркутской области содержится около 0,30 % гелия, а в газе Чаяндинского месторождения в республике Саха (Якутия) — более 0,50 %, что делает необходимым его выделение и накапливание как ценного стратегического ресурса. На сегодняшний день для извлечения гелия из природного газа в промышленных масштабах в основном применяются криогенные технологии, физическую основу которых составляет низкотемпературная конденсация углеводородных фракций. В результате для выделения малых объемов гелия из природного газа требуются значительные энергетические и капитальные затраты [3].

В качестве альтернативы криогенной технологии авторами предлагается мембранно-сорбционная технология выделения гелия из природного газа, которая предполагает использования эффективных сорбентов на основе полых сферических мембранных элементов с высокой проницаемостью и селективностью, высокой механической прочностью и термической стойкостью. В основе одного из вариантов лежит создание композитного сорбента, содержащего такие полые сферические частицы в качестве пронизываемого для гелия компонента и связующий материал, являющийся его прочным пористым каркасом (матрицей) [4, 5]. При этом связующий материал должен обладать гигроскопичными свойствами для выполнения осушки природного газа [2].

Цель настоящей работы заключается в исследовании характеристик композитного сорбента, созданного на основе микросфер из натрийборсиликатного стекла и псевдобемита в качестве связующего, с целью возможного применения в мембранно-сорбционных технологиях выделения гелия из природного газа с его одновременной осушкой.

Экспериментальное оборудование и материалы

Эксперименты по исследованию процессов сорбции и десорбции гелия и его смесей при наличии паров воды композитным сорбентом проводились в специальном экспериментальном стенде, схема которого показана на рис. 1.

Основой конструкции стенда является адсорбер из нержавеющей стали объемом $0,55 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, в который загружается исследуемый сорбент. Стенд оснащен водяным увлажнителем газовой смеси, датчиком давления (ДД), датчиком ИВТМ-7-С-2А (ИВ1) с диапазоном измерения относительной влажности 0–98 % для определения влажности рабочего газа после увлажнителя и измерителем микровлажности газов ИВГ-1 МК-С-М (ИВ2) с диапазоном регистрации точки росы от -80 до 0 °С для измерения влажности рабочего газа после адсорбера.

В качестве рабочей среды при исследовании проницаемости композитного сорбента использовались воздух, гелий, метан и их смеси.

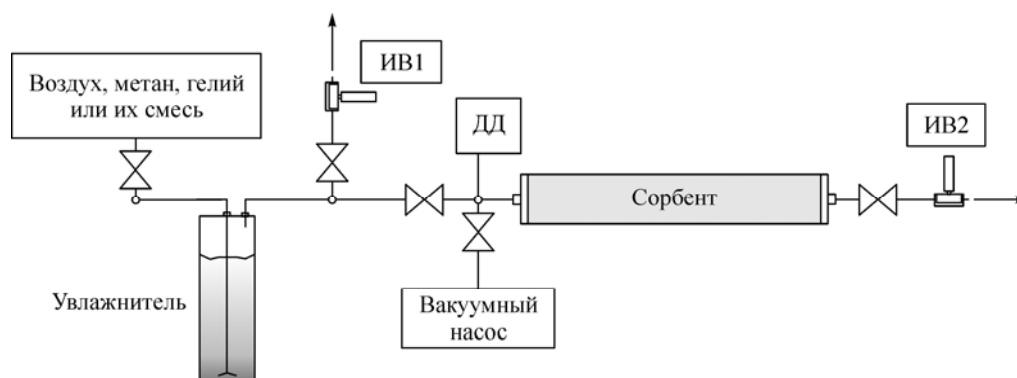


Рис. 1. Схема экспериментального стенда.

Композитный сорбент

Объектом исследований являлся композитный сорбент, изготовленный совместно с Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск). В качестве пористого для гелия компонента композитного сорбента использовались синтетические стеклянные микросферы МС-В-1Л, а связующим материалом служил гидроксид алюминия — псевдобемит. Синтетические полые микросферы МС-В-1Л, произведенные в ОАО «НПО Стеклопластик» (Московская обл.), имели следующие характеристики: химический состав стекла: SiO_2 — 76–78 %, Na_2O — 11–13 %, CaO — 4–5 %, B_2O_3 — 4–5 %, ZnO_2 — 1–2 %; насыпная плотность — 0,18–0,22 г/см³; толщина стенок составляла ~ 1 мкм. Исследование гранулометрического состава микросфер методом лазерной дифракции показало мономодальное распределение частиц по диаметру от 10 до 90 мкм с максимумом в районе 55–60 мкм.

Синтез композитных сорбентов осуществлялся методом формовки гидроксида алюминия с микросферами с использованием экструдера с диаметром фильеры 3 мм. Формованные образцы сначала провяливались на воздухе, затем сушились при 120 °С и далее прокаливались при более высокой температуре. При такой обработке гидроксид алюминия переходит в гамма оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), иначе называемый активным оксидом алюминия, с развитой пористостью и большой удельной поверхностью, который находит широкое применение в качестве сорбента для осушки различных газовых и жидких сред [6]. Содержание микросфер в композитном сорбенте составляло 15 % по массе, так как при такой массовой доле пористого компонента достигается оптимальное соотношение текстурных и прочностных характеристик сорбента.

Основные характеристики композитного сорбента представлены в таблице, а на рис. 2 показана его фотография.

Таблица

ПБ-15 % МС			
$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	Прочность, кг/см ²	Насыпная плотность, г/см ³
160	0,46	33,2	0,41



Рис. 2. Фотография гранул композитного сорбента.

Проверка непроницаемости сорбентов для воздуха и метана

Первоначально проводились эксперименты, определяющие способность непроницаемости композитного сорбента по отношению к воздуху и метану. Для этого в адсорбер с сорбентом напускался воздух или метан до достижения некоторого давления, после чего внутри адсорбера измерялось давление в течение длительного времени. На рис. 3 представлен график изменения давления в адсорбере с течением времени для воздуха и метана. График демонстрирует, что в течение достаточно длительного промежутка времени по сравнению с длительностью процессов сорбции или десорбции гелия давление в адсорбере сохраняется постоянным с точностью $\pm 0,2\%$, а незначительные флуктуации давления вызваны изменением температуры внутри помещения, где располагался стенд. Этот факт свидетельствует о том, что исследуемый композитный сорбент является практически непроницаемым по отношению к воздуху и метану.

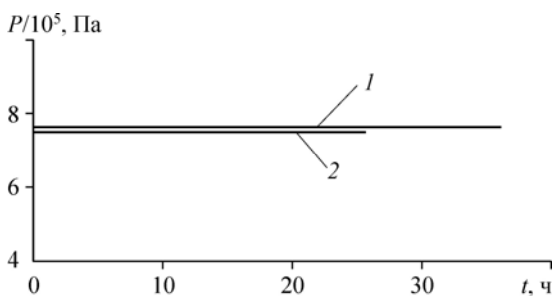
Методика эксперимента по сорбции с влажной газовой смесью

Эксперименты по исследованию процессов сорбции и десорбции гелия композитным сорбентом проводились по следующей стандартной методике. Предварительно адсорбер с исследуемым сорбентом вакуумировался, затем в него напускался до некоторого начального давления рабочий газ — гелий или его смесь с воздухом или метаном. Время напуска рабочего газа обычно составляло несколько секунд и могло незначительно изменяться в зависимости от величины начального рабочего давления. Запорная арматура после напуска газа в адсорбер перекрывалась, и внутри последнего регистрировалось изменение давления, происходящее за счет сорбции, обусловленной разностью парциальных давлений гелия в свободном объеме адсорбера и внутри микросферических частиц сорбента.

После окончания процесса сорбции из адсорбера удалялся остаточный рабочий газ путем сброса давления до атмосферного значения с последующим вакуумированием. Затем запорная арматура перекрывалась, и в адсорбере снова регистрировалось изменение давления, которое нарастало за счет десорбции вследствие наличия обратного перепада парциальных давлений гелия, имеющих большее значение во внутреннем объеме микросферических частиц сорбента и меньшее в свободном объеме адсорбера. Заметного изменения температуры рабочего газа в адсорбере в процессе его напуска и сброса зафиксировано не было. Регистрация давления в адсорбере производилась с интервалом времени от 1 секунды до 1 минуты в зависимости от интенсивности процессов сорбции или десорбции и записывалась на жесткий диск компьютера. Все эксперименты проводились при температуре среды в адсорбере $20 \pm 3^\circ\text{C}$.

Экспериментальные результаты

Эксперименты по сорбции и десорбции гелия проводились в основном для чистого гелия и для воздушно-гелиевой смеси при различных начальных рабочих давлениях рабочего газа в адсорбере. На рис. 4 представлены характерные кривые изменения текущего давления в адсорбере при процессах сорбции и десорбции для случая чистого гелия в качестве рабочего газа.



Наблюдаемое значительное падение давления в адсорбере с сорбентом связано с процессом сорбции гелия композитным сорбентом. Вид сорбционной зависимости имеет два явно выраженных участка: на первом

Рис. 3. Проверка непроницаемости композитного сорбента по отношению к воздуху (1) и метану (2).

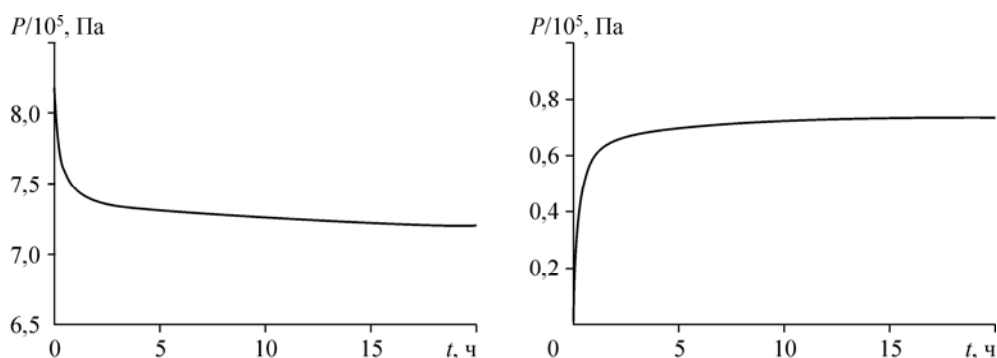


Рис. 4. Сорбция (слева) и десорбция (справа) гелия композитным сорбентом.

происходит быстрое поглощение основной части гелия, а на втором темпы процесса сорбции существенно замедляются и дальнейшее выравнивание давлений вне и внутри частиц происходит значительно медленнее. Аналогичным образом ведет себя и зависимость увеличения давления со временем в адсорбере при десорбции. При этом следует отметить, что темпы сорбции и десорбции гелия для композитного сорбента существенно (почти на два порядка) превышают соответствующие темпы аналогичных процессов для исходных микросфер МС-В-1Л, полученных ранее в работе [7]. Возможным объяснением причин такого увеличения темпов сорбции и десорбции гелия композитным сорбентом может быть изменение фазового состава материала стенки микросфер в ходе процесса гранулирования и прокаливания сорбента. Однако для получения более обоснованного ответа на этот вопрос необходимо проведение специальных дополнительных исследований физико-химического механизма изменения селективных свойств данного композитного сорбента в процессе его гранулирования и прокаливания.

Одновременные осушка и выделение гелия композитным сорбентом

Были выполнены эксперименты по исследованию адсорбционной способности композитного сорбента по отношению к парам воды в воздухе. Влажный воздух после увлажнителя пропускаться через адсорбер. Значение влажности воздуха регистрировалось на входе и на выходе из адсорбера с композитным сорбентом. Относительная влажность воздуха RH после увлажнителя при температуре $26,7\text{ }^\circ\text{C}$ составляла $92,7\%$, или по абсолютному влагосодержанию — $AH = 23,5\text{ г/м}^3$, а на выходе из адсорбера соответственно $RH = 0,1\%$, $AH = 0,025\text{ г/м}^3$, что указывает на высокую степень осушки газа композитным сорбентом.

Также исследовалась возможность использования композитного сорбента для одновременного поглощения паров воды и сорбции гелия. С этой целью через увлажнитель в адсорбер напускалась воздушно-гелиевая смесь с концентрацией гелия 25% об. до начального давления $0,79\text{ МПа}$. По окончании напуска воздушно-гелиевой смеси в адсорбер с сорбентом запорно-регулирующая арматура перекрывалась и регистрировалось изменение давления в свободном объеме. Результаты эксперимента представлены на рис. 5, где в момент времени t_1 $RH = 82,4\%$, что

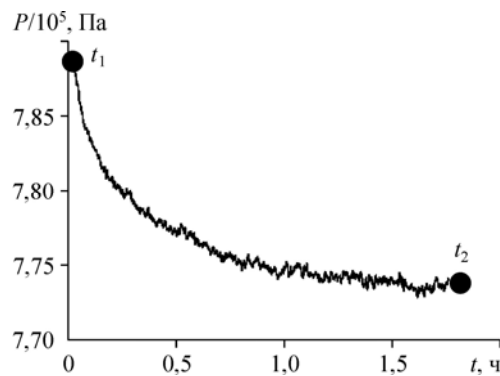


Рис. 5. Изменение давления для влажной воздушно-гелиевой смеси в адсорбере с композитным сорбентом.

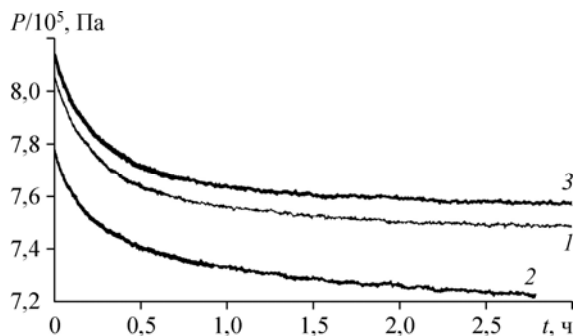


Рис. 6. Влияние насыщения влажностью композитного сорбента на сорбцию гелия.
0,1 (1), 53,5 (2), 77,5 (3) % RH.

соответствовало $AH = 21,1 \text{ г/м}^3$. С течением времени в адсорбере наблюдалось уменьшение давления за счет сорбции гелия композитным сорбентом, при этом в момент времени t_2 значение относительной влажности смеси составило 0,05 %, а абсолютной — $0,013 \text{ г/м}^3$, что удовлетворяет требованиям к природному газу, предназначенному для транспортировки по магистральным газопроводам [2].

Таким образом, результаты эксперимента показали возможность одновременной реализации процессов осушки и поглощения гелия композитным сорбентом из влажной воздушно-гелиевой смеси.

Для исследования влияния степени насыщения композитного сорбента парами воды на процесс сорбции гелия через этот сорбент в течение длительного времени пропускался влажный воздух, который после прохождения через увлажнитель имел относительную влажность $RH = 92,7 \%$ и соответственно влагосодержание $AH = 23,5 \text{ г/м}^3$. Были рассмотрены случаи с различными состояниями насыщения композитного сорбента влажностью: при сухом активированном сорбенте относительная влажность воздуха после прохождения сорбента составляла 0,1 %, а влагосодержание $AH = 0,025 \text{ г/м}^3$; при сорбенте, умеренно насыщенном влажностью, относительная влажность воздуха после прохождения сорбента составляла 53,5 %; при сорбенте, значительно насыщенном влажностью, после прохождения сорбента $RH = 77,5 \%$. В ходе каждого эксперимента перед напуском гелия производилось вакуумирование адсорбера с сорбентом. Результаты экспериментов по сорбции гелия композитным сорбентом, приведенные на рис. 6, показали, что темпы сорбции гелия практически не зависят от степени насыщения композитного сорбента парами воды.

Заключение

Проведенные исследования процессов сорбции и десорбции гелия композитным сорбентом на основе псевдобемита и микросфер МС-В-1Л из натрийборсиликатного стекла продемонстрировали непроницаемость данного сорбента для воздуха, метана и проницаемость для гелия. При этом темпы процессов поглощения увеличились почти на два порядка по сравнению с исходными микросферами.

Представленный композитный сорбент продемонстрировал высокую адсорбционную способность по отношению к гелию и парам воды. В условиях эксперимента значение абсолютной влажности газа после прохождения через сорбент было снижено с $21,1$ до $0,013 \text{ г/м}^3$.

Установлено, что степень насыщения композитного сорбента парами воды практически не оказывает влияния на темпы сорбции гелия. Показана принципиальная возможность оптимального использования исследованного композитного сорбента путем совмещения процессов осушки природного газа от водяных паров и извлечения из него гелия, что позволяет сократить технологическую схему предварительной подготовки природного газа.

Список литературы

1. **Афанасьев А.И., Бекиров Т.М., Барсуک Т.М.** Технология переработки природного газа и конденсата: справочник. В 2 ч. М.: Недра. 2002. Ч. 1. 517 с.
2. **Вяхирев Р.И., Коротаев Ю.П., Кабанов Н.И.** Теория и опыт добычи газа. М.: Недра, 1998. 479 с.
3. **Верещагин А.С., Зиновьев В.Н., Лебига В.А., Пак А.Ю., Фомина А.Ф., Казанин И.В., 4. Фомин В.М.** Исследование гелиевой проницаемости полых сферических микрочастиц // Проблемы и достижения прикладной математики и механики: к 70-летию академика В.М. Фомина: сб. науч. тр. Новосибирск: Параллель, 2010. С. 461–470.
4. **Пат. № 2508156 РФ, МКП В01D 53/02 (2006.01).** Способ разделения многокомпонентной парогазовой смеси / Фомин В.М., Зиновьев В.Н., Казанин И.В., Лебига В.А., Пак А.Ю., Верещагин А.С., Фомина А.Ф., Аншиц А.Г., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.; заявитель и патентообладатель ИТПМ СО РАН; № 2012118350/05; заявл. 03.05.2012; опубл. 27.02.2014, Бюл. № 6.
5. **Kazanin I.V., Lebiga V.A., Pak A.Y., Zinovyev V.N.** Experimental study of selective permeability nanostructured objects with respect to helium // Intern. Conf. on the Methods of Aerophysical Research, Russia, Kazan. 2012, August 19–25. Vol. Abstracts. Pt. II. P. 148.
6. **Кельцев Н.В.** Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
7. **Верещагин А.С., Зиновьев В.Н., Пак А.Ю., Казанин И.В., Фомина А.Ф., Лебига В.А., Фомин В.М.** Оценка коэффициентов проницаемости стенок микросфер // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2010. Т. 5, № 2. С. 8–16.

*Статья поступила в редакцию 28 декабря 2015 г.,
после доработки — 10 февраля 2016 г.*