

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2019, №3, Том 11 / 2019, No 3, Vol 11 <https://esj.today/issue-3-2019.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/60SAVN319.pdf>

Ссылка для цитирования этой статьи:

Балабуха А.В., Мещук А.А., Дорошенко Г.А., Дербичев В.С., Роман К.С., Козьмина Е.Д. Повышение надежности процесса получения сжиженного природного газа за счет введения ингибиторов, предотвращающих отвердевание двуокиси углерода // Вестник Евразийской науки, 2019 №3, <https://esj.today/PDF/60SAVN319.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

For citation:

Balabukha A.V., Meshchuk A.A., Doroshenko G.A., Derbichev V.S., Roman K.S., Kozmina E.D. (2019). Improving the reliability of the process of obtaining liquefied natural gas through the introduction of inhibitors that prevent the solidification of carbon dioxide. *The Eurasian Scientific Journal*, [online] 3(11). Available at: <https://esj.today/PDF/60SAVN319.pdf> (in Russian)

Коллектив авторов благодарит своего научного руководителя – Звереву Валентину Александровну – к.т.н., доцент кафедры инженерных систем

УДК 72

Балабуха Алексей Владимирович

ФГОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия
Студент 1-го курса кафедры «Нефтегазовое дело и нефтехимии»
Магистрант
E-mail: dein500@mail.ru

Мещук Александр Андреевич

ФГОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия
Студент 1-го курса кафедры «Нефтегазовое дело и нефтехимии»
Магистрант
E-mail: meshchuk.aa@students.dvfu.ru

Дорошенко Геннадий Андреевич

ФГОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия
Студент 1-го курса кафедры «Нефтегазовое дело и нефтехимии»
Магистрант
E-mail: Doroshenko.gena@mail.ru

Дербичев Вячеслав Сергеевич

ФГОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия
Студент 1-го курса кафедры «Нефтегазовое дело и нефтехимии»
Магистрант
E-mail: Derbichev.vs@students.dvfu.ru

Роман Константин Сергеевич

ФГОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия
Студент 1-го курса кафедры «Нефтегазовое дело и нефтехимии»
Магистрант
E-mail: kproc_god@mail.ru

Козьмина Екатерина Дмитриевна

ФГОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия
Студент 1-го курса кафедры «Нефтегазовое дело и нефтехимии»
Магистрант
E-mail: pamponchik96@mail.ru

Повышение надежности процесса получения сжиженного природного газа за счет введения ингибиторов, предотвращающих отвердевание двуокиси углерода

Аннотация. В статье рассмотрены вопросы, связанные с производством сжиженного природного газа. В работе был проведен сравнительный анализ спроса на природный газ и отдельные виды его транспортировки, такие как транспортировка компримированного природного газа (КПГ), трубопроводный транспорт природного газа, а также транспорт сжиженного природного газа (СПГ). В работе производится оценка возможного снижения нагрузки на окружающую среду при использовании природного газа, а также СПГ, в частности, за счет снижения количества вредных выбросов при его полном сгорании. В работе рассматривается вся цепочка производства СПГ начиная от источника природного газа, производственных мощностей, наливных терминалов и заканчивая конечным потребителем, то есть заводов или газораспределительных станций. Основной упор в работе сделан на поиске решения проблемы, которая возникает в процессе подготовки природного газа перед сжижением. Одной из стадий этого процесса является охлаждение природного газа. В силу отсутствия технологической возможности охлаждения природного газа до температуры ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в испарителе пропановой холодильной установки существует проблема слишком высокой тепловой нагрузки на криогенные теплообменники установки. В работе предлагается применение двуокиси углерода для повышения безопасности системы и возможности создания давления ниже атмосферного внутри испарителя. Важным условием для получения более низких температур при испарении двуокиси углерода является предотвращение ее отвердевания. Это предлагается контролировать путем введения специализированных ингибиторов, которые сметят условия отвердевания двуокиси углерода в сторону более низких температуры и давления.

Вклад авторов.

Балабуха Алексей Владимирович – автор внес главный вклад в написание статьи. Ему принадлежит идея статьи. Производил перевод зарубежной литературы. Принимал участие в написании статьи. Производил координацию работы научного коллектива.

Мещук Александр Андреевич – автор оказывал участие в написании статьи. Производил создание графического материала. Одобрил окончательную версию статьи перед её подачей для публикации.

Дорошенко Геннадий Андреевич – автор оказывал участие в поиске общей информации для написания статьи. Производил перевод зарубежной литературы. Собрал, проанализировал и сгруппировал информацию для включения в текст статьи.

Дербичев Вячеслав Сергеевич – автор оказывал участие в поиске общей информации для написания статьи. Производил перевод зарубежной литературы. Собрал, проанализировал и сгруппировал информацию для включения в текст статьи.

Роман Константин Сергеевич – автор оказывал координацию членов коллектива по поиску информации. Производил поиск информации по вопросу, поднятому в статье, в русскоязычной литературе.

Козьмина Екатерина Дмитриевна – автор оказывал участие в поиске общей информации для написания статьи. Собрал, проанализировал и сгруппировал информацию для включения в текст статьи.

Ключевые слова: сжиженные углеводородные газы; производство СПГ; газоснабжение; альтернативные источники энергии; парниковые газы; повышение эффективности производства СПГ; криогенные теплообменники; ингибиторы отвердевания

Введение

Растущий спрос на энергию в мире и потребность в низкоуглеродной экономике являются ключевыми проблемами нашего времени. Мировая экономика по-прежнему основывается на использовании нефти в качестве основного энергетического ресурса. Тем не менее на сегодняшний день ни для кого не является секретом проблема глобального изменения климата, вызванная деятельностью человечества. Выбросы большого количества парниковых газов приводят к увеличению средней температуры планеты, что в последствии может привести к еще более серьезным угрозам, таким как высвобождение метана газовых гидратов из океанов и вечной мерзлоты. Поэтому столь важным вопросом сегодня становится применение менее разрушительных видов энергии, таких, как природный газ.

Природный газ является значительно более чистым источником энергии. Кроме того, метан может быть произведен из отходов сельского хозяйства. Такой метан называют биогазом. Природный газ можно транспортировать различными способами. Методы транспортировки ПГ различают по его фазовому состоянию (в сжатом газообразном виде или в охлажденном сжиженном состоянии (СПГ)) [1].

Доля сжиженного природного газа (СПГ) в общем потреблении природного газа в мире постоянно увеличивается. Важным фактором развития этого направления является конкурентная цена на природный газ по сравнению с нефтью и другими видами энергии. Кроме того, СПГ также может легко использоваться в качестве топлива для транспортных средств или судов. Эта возможность достигается за счет более высокой плотности СПГ по сравнению с компримированным природным газом, что позволяет повысить расстояние, которое судно или автомобиль может преодолеть без дозаправки.

Производство и регазификация СПГ хорошо известны и основаны на уже зарекомендовавших себя технологиях, поэтому использование СПГ технически является безопасным и эффективным. Таким образом к достоинствам СПГ можно отнести конкурентную цену, обеспечение диверсификации поставок с целью повышение энергетической безопасности того или иного региона, снижение количества вредных выбросов, а также безопасность использования. Эти факторы делают СПГ перспективным видом топлива как для транспорта, так и для различных отраслей промышленности [2].

Снижение вредных выбросов

Природный газ заслуженно считается более экологичным видом топлива с перспективным будущим. Использование природного газа по сравнению с сырой нефтью генерирует почти на 20 % меньше CO₂ и почти на 45 % меньше по сравнению с использованием угля (при сжигании). Кроме того, его использование практически не приводит к появлению выбросов оксидов серы. Снижаются также выбросы оксидов азота и твердых частиц. Важным фактором является то, что метан может быть получен также и из возобновляемых источников, таких как биомасса и биогенное сырье, что дополнительно позволит снизить выбросы метана в атмосферу [3].

Меньшие объемы

Более высокая плотность СПГ является главным его преимуществом перед газообразным сжиженным природным газом (КПГ). Сжижение природного газа производится за счет его охлаждения до температуры примерно $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4; 5]. При этом его объем снижается примерно в 600 раз. В результате СПГ может храниться, транспортироваться в более удобной и экономически эффективной форме. Кроме того, СПГ позволяет производить газификацию удаленных районов, не имеющих доступа к трубопроводному газу.

Безопасность применения

Природный газ не токсичен и не вызывает коррозии, когда очищен от вредных примесей, таких как сероводород. Высокая температура самовоспламенения $649\text{ }^{\circ}\text{C}$ (бензин: $315\text{ }^{\circ}\text{C}$) и ограниченный диапазон воспламеняемости (от 5 до 15 % в воздухе) делают его непреднамеренное самовоспламенение маловероятным. Природный газ легче воздуха, то есть менее пожароопасен и не способен загрязнять почву и воду как другие виды топлива, которые тяжелее воздуха. В случае утечки СПГ испаряется и пары поднимаются в атмосферу и рассеиваются [4].

Проверенные технологии

СПГ был хорошо известен с первой половины 20-го века. Технологии его применения доказали свою надежность и практичность. В то же время, на сегодняшний день до сих пор существуют вопросы требующие улучшения. Такие вопросы возникают в области транспортировки, сжижения, регазификации и создания инфраструктуры заправок на основе СПГ.

Производственная цепочка СПГ

По большей части проекты СПГ являются крупными проектами, охватывающими всю производственную цепочку от добычи природного газа до получения конечным потребителем сжиженного или регазифицированного газа [7]. Такие проекты могут включать в себя проекты разработки газового месторождения, строительства промышленных газопроводов до завода по сжижению газа, строительства портовой инфраструктуры и транспортного флота, а также создание автозаправочных станций на базе СПГ или КПГ. На рисунке 1 схематически показаны различные этапы производственной цепочки СПГ [5].



Рисунок 1. Этапы производственного цикла СПГ (составлено авторами)

Источники получения СПГ

Как правило, природный газ добывается из запасов газа на суше или на шельфе. Однако также, в последние годы важными становятся такие источники природного газа как нетрадиционные месторождения газа (сланцевый газ, угольный метан), а также так называемый биогаз, получаемый из отходов сельского хозяйства. После того как природный газ получен, существует 2 альтернативы для производства из него СПГ. Либо ПГ очищается и затем по трубопроводу поставляется на завод по сжижению, либо очищается и сжижается непосредственно на месте добычи [6].

Очистка СПГ

Производство СПГ предусматривает строгие требования к составу сырья. Сжижение осуществляется за счет процессов глубокого охлаждения, конденсации и переохлаждения газа. Природный газ, поступающий как с месторождения, так и с завода по получению биогаза содержит в своем составе легкие углеводороды, влагу, кислые компоненты и другие. Для обеспечения надежной работы системы концентрация всех компонентов отличных от метана не должна превышать допустимых установленных значений.

Природный газ подвергается осушке и очистке перед сжижением. Схема этих процессов варьируется в зависимости от состава газа. Наибольшее распространение получила схема, которая будет рассмотрена далее.

Первой стадией процесса очистки является входная сепарация. Эта стадия необходима для того, чтобы привести к одинаковому давлению сырьевой газ, поступающий на завод с различных источников (например биогаз и газ с двух различных месторождений). Также это процесс включает в себя удаление легких жидких углеводородных фракций (C5+) для предотвращения пенообразования в системе. Затем газ направляется на фильтрацию в циклонах для удаления твердых частиц. Затем газ проходит через сепараторы каплеуловители для очистки от капельных жидкостей.

Важным этапом подготовки газа является удаление кислых примесей, так как зачастую газ из месторождений, как и газ, полученный путем переработки биомассы, насыщен серой и диоксидом углерода (CO₂). Для удаления кислых компонентов может применяться абсорбция, адсорбция, и отделение кислых газов на мембранах [7].

Процессы охлаждения природного газа перед его сжижением

Важной задачей, которую необходимо решить при производстве СПГ является охлаждение ПГ перед сжижением в криогенном теплообменнике. На сегодняшний день это осуществляется подачей ПГ в испаритель пропановой холодильной установки. В этой установке газ охлаждается до температуры -35 °С. Температура от природного газа отводится пропаном, температура кипения которого -42 °С. Главным недостатком применяемого метода является недостаточно низкая температура природного газа после прохождения испарителя пропановой холодильной установки. За счет этого оказывается чрезмерно высокая тепловая нагрузка на криогенный теплообменник, где происходит сжижение природного газа. Существует возможность добиться более низкой температуры охлаждения природного газа в пропановой холодильной установке за счет снижения давления в испарителе. Таким образом возможно снизить температуру кипения пропана [8; 9].

Здесь важно отметить, что такой метод подразумевает снижения давления в испарителе ниже атмосферного. Поэтому в случае даже незначительного нарушения герметичности

испарителя будет происходить всасывание атмосферного воздуха в область испарителя, за счет чего с течением времени если это не будет обнаружено, может образоваться смесь пропана с воздухом в области взрывоопасной концентрации. Поэтому необходим поиск других решений существующей проблемы.

Для повышения безопасности процесса производства СПГ возможно применение углекислого газа (CO_2) в качестве хладагента для охлаждения природного газа перед его подачей в криогенный теплообменник. CO_2 не поддерживает горения и, более того, используется, как средство для тушения пожаров. Однако, при это удается довести метан до температуры -37°C , так как предельно низкая температура кипения CO_2 в испарителе составляет -40°C . Известно, что температура кипения любого вещества определяется давлением, при котором оно находится. В случае с углекислым газом отсутствуют ограничения по созданию пониженного давления в камере испарителя, так как CO_2 не образует горючих смесей с воздухом. Однако при понижении давления и, соответственно снижении температуры кипения углекислого газа, возникает другая проблема, ограничивающая температуру охлаждения природного газа ниже -50°C . Причина этого ограничения в том, что при температуре $-56,6^\circ\text{C}$ углекислый газ отвердевает в так называемой тройной точке инвариантности [10; 11].

Нами предлагается возможное решение этой проблемы за счет введение специализированных веществ – ингибиторов в состав жидкой двуокиси углерода, наличие которых позволит сместить тройную точку инвариантности, в которой происходит отвердевание двуокиси углерода в сторону более низких давления и температур. Одним из возможных вариантов может стать применение небольших концентраций метанола. Его применение в области концентраций 20–30 ppm (миллионных долей по массе) может позволить снизить температуру кипения двуокиси углерода до значения в -65°C без отвердевания. При таких условиях работы становится возможным охладить природный газ до температуры около -60°C в зависимости от эффективности применяемого теплообменника.

Заключение

Сегодня повышение доли потребления СПГ в мировой экономике является одним из наиболее перспективных направлений как для повышения энергоэффективности, так и в области защиты окружающей среды за счет снижения уровня вредных выбросов в атмосферу. Предлагаемое в работе решение проблемы увеличения эффективности процесса подготовки природного газа перед производством из него СПГ может стать существенным подспорьем для развития всего направления, так как расходы на обслуживание криогенного теплообменника зачастую являются одним из основных факторов, формирующих высокую относительно природного газа себестоимость СПГ. Снижение тепловой нагрузки на этот элемент системы может позволить в конечном итоге повысить конкурентную способность СПГ к другим источникам энергии, таким как уголь или нефть.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bukowski, Y.N. Liu, M. Pillarella, S. Boccella, W. Kennington, Natural gas liquefaction technology for floating LNG facilities, Air product and Chemicals, Inc., 2013.
2. Ortiz-Vega D., Dowdle J., Cristancho D., Badhwar A. Accurate rate-based modelling of acid gas and mercaptan removal using hybrid solvents // *Hydrocarbon Processing*. – 2015. – № 6. – С. 53–56.
3. Kalat Jari H.R., Khomarloo P., Assa K. A new approach for sizing finger-type (multiple-pipe) slug catchers // *Gas Processing*. – 2015. – № 05/06. – P. 53–60.
4. Kumar, L., Harijan, K., Sajid, M. (2017), Calorific value adjustment of regasified natural Gas (RLNG) using nitrogen blending method. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, 7(4), 11–24.
5. Oil and Gas Regulatory Authority. (2018), RLNG Notified Prices Web Resources. Available from: <http://www.ogra.org.pk/rlng-notifiedprices>.
6. Argus Global LNG. (2013), LNG Market Projects and Infrastructure. SDPI Publications, 9(12), 13.
7. Mokhtab S., Mak J.Y., Valappil J.V., Wood D.A. Handbook of Liquefied Natural Gas. – Oxford: Elsevier Inc., 2014. – 624 с.
8. Федорова Е.Б. Современное состояние и развитие мировой индустрии сжиженного природного газа: технологии и оборудование. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2011. – 159 с.
9. Waldmann I.B., Haylock T. Removal Requirements // *LNG Industry*. – 2014. – № 10. – С. 59–62.
10. Голубева И.А., Баканев И.А. Завод по производству СПГ проекта Сахалин-2 («Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд») // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2015. – № 6. – С. 27–37.
11. Ledesma, D., Henderson, J., Palmer, N. (2014), The Future of Australian LNG Exports. Oxford: Institute for Energy Studies.

Balabukha Aleksei Vladimirovich

Far eastern federal university, Vladivostok, Russia
E-mail: dein500@mail.ru

Meshchuk Alexander Andreevich

Far eastern federal university, Vladivostok, Russia
E-mail: meshchuk.aa@students.dvfu.ru

Doroshenko Gennady Andreevich

Far eastern federal university, Vladivostok, Russia
E-mail: Doroshenko.gena@mail.ru

Derbichev Vyacheslav Sergeevich

Far eastern federal university, Vladivostok, Russia
E-mail: Derbichev.vs@students.dvfu.ru

Roman Konstantin Sergeevich

Far eastern federal university, Vladivostok, Russia
E-mail: kpossod@mail.ru

Kozmina Ekaterina Dmitrievna

Far eastern federal university, Vladivostok, Russia
E-mail: pamponchik96@mail.ru

Improving the reliability of the process of obtaining liquefied natural gas through the introduction of inhibitors that prevent the solidification of carbon dioxide

Abstract. The article deals with issues related to the production of liquefied natural gas. The paper conducted a comparative analysis of the demand for natural gas and certain types of its transportation, such as transportation of compressed natural gas (CNG), pipeline transportation of natural gas, as well as transport of liquefied natural gas (LNG). This paper assesses the possible reduction of the load on the environment when using natural gas, as well as LNG, in particular, by reducing the amount of harmful emissions during its complete combustion. The paper deals with the entire LNG production chain, starting from the source of natural gas, production capacity, loading terminals and ending with the end user, that is, plants or gas distribution stations. The main focus of the work is on finding a solution to the problem that arises in the process of preparing natural gas before liquefaction. One of the stages of this process is the cooling of natural gas. Due to the lack of technological possibility of cooling natural gas to a temperature below -40 in the evaporator of a propane refrigeration unit, there is the problem of too high a heat load on the cryogenic heat exchangers of the plant. The paper proposes the use of carbon dioxide to improve the safety of the system and the possibility of creating a lower atmospheric pressure inside the evaporator. An important condition for obtaining lower temperatures during the evaporation of carbon dioxide is to prevent it from solidifying. This is proposed to be controlled by the introduction of specialized inhibitors that will sweep away the conditions for the solidification of carbon dioxide towards lower temperatures and pressures.

Keywords: liquefied hydrocarbon gases; LNG production; gas supply; alternative energy sources; greenhouse gases; increasing the efficiency of LNG production; cryogenic heat exchangers; solidification inhibitors