На правах рукописи

МЕДВЕДКОВ Илья Сергеевич

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ПРИ МАЛОТОННАЖНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА ПОВЫШЕННОГО КАЧЕСТВА

Специальность 05.04.03 – Машины и аппараты, процессы холодильной и криогенной техники, систем кондиционирования и жизнеобеспечения.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» на кафедре «Низких температур».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Горбачев Станислав Прокофьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Смородин Анатолий Иванович,
заместитель директора Инновационного научно-технического центра ОАО «Криогенмаш», Москва

кандидат технических наук, доцент
Краковский Борис Давыдович,
начальник отдела ОАО «НПО «Гелиймаш»,
Москва

Ведущая организация:
ЗАО « НПП «Криосервис», Москва

Защита состоится “31” мая 2013 года в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 212.157.04 при ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ» по адресу: 111250, Москва, Красноказарменная ул., д.17, корп. Т, кафедра инженерной теплофизики им. В. А. Кириллина, комн. Т-206.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ».

Автореферат разослан апреля 2013 г.

Отзывы на автореферат с подписями, заверенными печатью учреждения, просим направлять по адресу: 111250, Москва, Красноказарменная ул., д.14, Ученый Совет ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ».

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.157.04
к.т.н. _____ Ястребов А.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время использование природного газа в качестве моторного топлива и автономная газификация небольших объектов предполагает производство сжиженного природного газа (СПГ) в небольших количествах и близко к потребителю (малотоннажное производство). При этом, как правило, исходный газ на сжижение отбирается из магистральных или распределительных газопроводов, и может различаться по своему составу. В то же время, состав сжиженного природного газа определяется нормативными документами, которые устанавливают ограничения по содержанию диоксида углерода, высококипящих компонентов (этан, пропан, бутан, C_{5+}, пары масла и др.) и азота. Кроме того, в процессе охлаждения газа возможна кристаллизация компонентов (в первую очередь, диоксида углерода) и забивка теплообменных аппаратов и арматуры. Поэтому перед сжижением газ подвергают процессам осушки и очистки путем адсорбции на цеолитах. Однако адсорбционная очистка не может обеспечить требований для СПГ марки А (содержание высококипящих компонентов менее 1%, азота менее 1%). Поэтому для производства СПГ марки А необходимо применять другие методы очистки, в том числе, низкотемпературное фракционное испарение и ректификацию.

Цель работы – разработать эффективный метод малотоннажного производства СПГ высокой чистоты (метан более 98%, диоксид углерода менее 0,01%, суммарное содержание высококипящих компонентов менее 1%, азота менее 1%) на основе низкотемпературных процессов фракционного испарения и ректификации.

Основные задачи исследования:

− разработать методику расчета низкотемпературных систем очистки СПГ от высококипящих компонентов с учетом особенностей процесса;

− на основе численного моделирования определить оптимальные параметры систем низкотемпературной очистки, обеспечивающие требуемый состав продукта при минимизации дополнительных энергозатрат;

− разработать схемы производства СПГ с использованием низкотемпературной очистки, определить области их применения.

Методы исследования и достоверность полученных результатов

Методика исследования заключалась в разработке математических моделей аппаратов и установок, входящих в состав, предложенных автором, схемных решений, численном моделировании и анализе циклов производства СПГ, оценке термодинамической эффективности производства СПГ по различным схемам. Достоверность результатов исследований обусловлена

использованием общепринятых подходов к расчету низкотемпературных установок, в частности применением методики последовательных приближений для расчета термодинамических процессов и циклов и расчетом равновесных многофазовых термодинамических состояний смесей с помощью кубического уравнения состояния Пенга-Робинсона с оптимальным выбором коэффициентов парного взаимодействия компонентов смеси.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Предложен ряд принципиальных схем установок высокого и среднего давления для производства СПГ с низкотемпературной очисткой, новизна которых защищена заявками на изобретение.

2. Впервые разработана методика расчета низкотемпературных систем очистки с фракционным испарителем и ректификационной колонной в качестве разделительного аппарата, отличающаяся тем, что при выборе оптимальных параметров учитывается возможность кристаллизации диоксида углерода в потоках, аппаратах и узлах низкотемпературного блока очистки.

3. На основе численного моделирования впервые определены оптимальные параметры для различного типа аппаратов, применяемых при низкотемпературной очистке, в зависимости от состава сырьевого газа и требуемого качества СПГ.

4. Обоснована применимость новых схем установок высокого и среднего давления с низкотемпературной очисткой в зависимости от состава сырьевого газа, требуемого качества СПГ и располагаемым диапазоном давлений. Показаны пути повышения эффективности низкотемпературных систем очистки.

Основные защищаемые положения:

- методики расчета и результаты оптимизации параметров низкотемпературных систем очистки и установок производства СПГ с использованием этих систем;
- схемно-технические решения для установок с низкотемпературными системами очистки на базе фракционного испарения и ректификации;
- рекомендации по применению установок с различными системами очистки при производстве СПГ для различных составов исходного газа и требований к качеству продукта.

Практическая значимость и реализация результатов работы

Реализация наиболее эффективных схемно-технологических решений позволяет получать СПГ марки А при содержании в исходном газе диоксида углерода до 1%, ВКК до 5%, азота до 3%, при этом уменьшение коэффициента сжижения составит не более 35%, а стоимость системы очистки снизится более чем в два раза. При содержании в исходном газе диоксида углерода до 0,5%,

ВКК до 5%, азота до 3% уменьшение коэффициента сжижения составит не более 20%.

По результатам работы подготовлено 2 заявки на патентование. Полученные результаты были использованы при составлении заявки на выполнение НИОКР, прошедшей экспертизу Научно-технического совета ОАО «Газпром» и включенной в Программу научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ ОАО «Газпром» на 2011 год, утвержденной Председателем Правления ОАО «Газпром» А.Б. Миллером (№ 01-24 от 21 марта 2011 г.).

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на конференциях и семинарах:

1. На международном семинаре «CH_4-2012», Одесса, 2012;
2. На заседании кафедры Низких температур и Исследовательского центра высоких технологий «Национального исследовательского университета «МЭИ», Москва, 26.03.2013;
3. На II международной научной конференции «Промышленные газы», Москва, 2011;
4. На XVIII международной научно-практической конференции аспирантов и студентов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика», Москва, 2012;
5. На XIX международной научно-практической конференции аспирантов и студентов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика», Москва, 2013.

Публикации

Основные результаты диссертации отражены в 9 научных трудах, в том числе в 3 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК, 6 – в других изданиях.

Структура и объем работы

Основной текст работы изложен на 116 машинописных страницах, содержит 50 рисунков и 7 таблиц, включает Введение, три главы, Выводы и Список литературы. Список литературы содержит 46 наименований. Работа включает в себя 7 приложений на 51 листе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы; сформулирована цель и задачи исследования; приведены результаты, выносимые на защиту; отмечена их практическая значимость и научная новизна.

В **главе 1** приведен аналитический обзор современных технологий малотоннажного производства сжиженного природного газа. В настоящее время для малотоннажного производства сжиженного природного газа (СПГ)

используются установки высокого давления (цикл Линде) (рис. 1*а*) или среднего давления с детандером (цикл Клода) (рис. 1*б*).

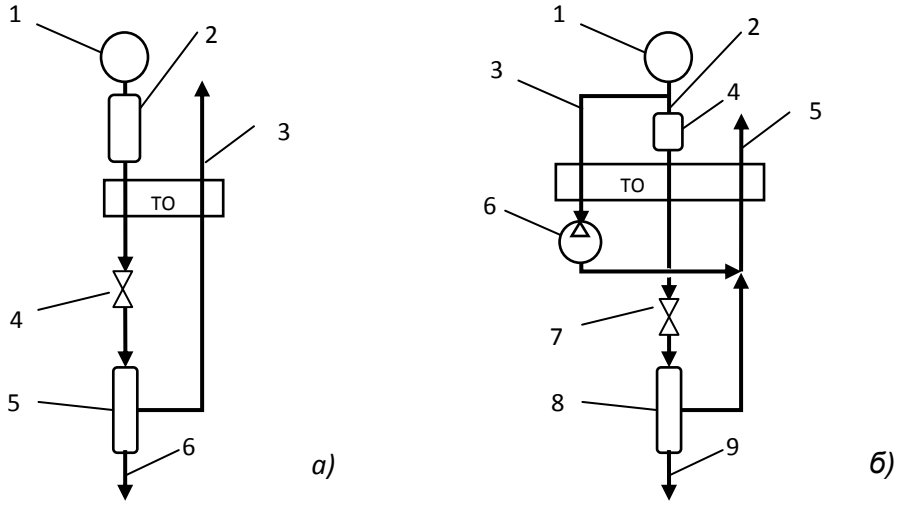

Рисунок 1. *а*) Схема установки частичного сжижения природного газа, работающей по простому дроссельному циклу: 1 – источник природного газа; 2 – блок высокотемпературной очистки; 3 – обратный поток; 4 – дроссельный вентиль; 5 – сборник-сепаратор СПГ; 6 – СПГ; ТО – теплообменник.
***б*) Схема установки частичного сжижения природного газа, работающей по циклу с детандером: 1 – источник природного газа; 2 – продукционный поток; 3 – охлаждающий (технологический) поток; 4 – блок высокотемпературной очистки 5 – обратный поток; 6 - детандер, 7 – дроссельный вентиль; 8 – сборник-сепаратор СПГ; 9 – СПГ; ТО – теплообменник.**

В установки сжижения газ поступает из газопроводов и имеет состав, включающий в себя, помимо метана, высококипящие компоненты (ВКК) – тяжелые углеводороды от этана и выше – и низкокипящие компоненты (прежде всего азот) (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Составы природного газа в различных магистральных газопроводах РФ.

Газопровод	Средний состав природного газа, % мол					
	CH_4	**C_2H_6**	**C_3H_8**	**C_{4+}**	**CO_2**	**N_2**
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 г. Екатеринбург	97,4	0,72	0,24	0,12	0,1	1,42
Требуемые концентрации по **ГОСТ ТУ на СПГ СПГ, марка А**	**>99,0**	**<1%**			**0,005**	**<1%**

При использовании природного газа в качестве моторного топлива для форсированных двигателей требования к очистке возрастают (Таблица 1) и традиционные методы очистки (адсорбционные, абсорбционные, вымораживание) не обеспечивают производство СПГ высокого качества. Одним из возможных путей производства СПГ высокого качества является применение низкотемпературной очистки. Суть этого метода заключается в том, что газ очищается не перед сжижением, а в сжиженном состоянии на конечной стадии производства с использованием непрерывного испарения или ректификации.

В **главе 2** приводится методика расчета и оптимизации параметров систем низкотемпературной очистки. В работе предложено производить низкотемпературную очистку в блоке низкотемпературной очистки (БНО), имеющем вид, приведенный на рис.2. На вход БНО из установки частичного сжижения направляются два потока, являющихся частями потока сырьевого газа. Первый поток – продукционный – жидкость при повышенном давлении – поступает в разделительный аппарат, где осуществляется его очистка. В состав разделительного аппарата входит конденсатор, испаритель и устройство разделения (рис.2).

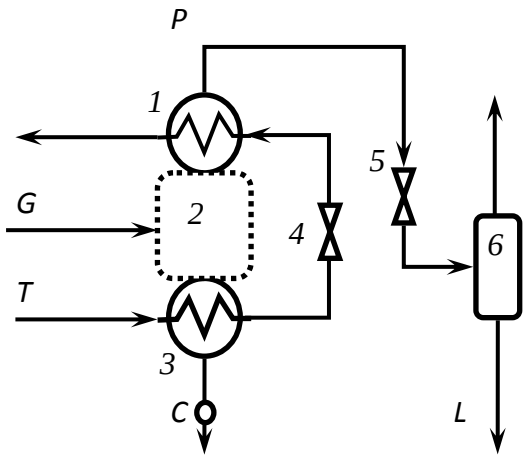

Рисунок 2. Блок низкотемпературной очистки.
***1* – конденсатор;**
***2* – устройство разделения;**
***3* – испаритель;**
***4, 5* – дроссельный вентиль;**
***6* – сборник-сепаратор.**
***G* – продукционный поток;**
***T* – технологический поток;**
***P* – поток дистиллята;**
***C* – поток грязной жидкости;**
***L* – СПГ.**

Устройство разделения может быть представлено сепаратором или секцией ректификационных тарелок. В первом случае разделительный аппарат называется фракционным испарителем, во втором случае – ректификационной колонной. Второй поток – технологический – необходим для подвода теплоты в испаритель разделительного аппарата и отвода теплоты из конденсатора разделительного аппарата.

Низкотемпературная очистка в фракционном испарителе методом непрерывного испарения заключается в следующем (рис. 2). Поток жидкости *G* (продукционный поток) поступает из установки в разделительный аппарат и испаряется за счет подвода тепла. В результате испарения имеем пар *P* с

низким содержанием высококипящих, по отношению к метану, компонентов (ВКК) (на порядок ниже, чем в исходном газе), и жидкость *C* с высоким содержанием ВКК, причем, поскольку процесс испарения происходит постоянно, то для поддержания постоянного состава продуктов, часть ее следует выводить из разделительного аппарата (отбросная жидкость). Поднимающийся пар *P* в верхней части сепаратора конденсируется, и конденсат (дистиллят) с низким содержанием ВКК выводится из фракционного испарителя, дросселируется до низкого давления и поступает потребителю в виде конечного продукта (чистого СПГ). При этом, если холод отбросной жидкости не возвращается обратно в установку сжижения, то имеет место снижение производительности установки. Отбросная жидкость содержит высокую долю кристаллизующихся компонентов и при понижении температуры может происходить образование их твердой фазы. Поэтому температуру и давление отбросного потока необходимо контролировать, чтобы исключить возможность кристаллизации в нем диоксида углерода.

Низкотемпературная очистка в ректификационной колонне методом ректификации (рис. 3) отличается от непрерывного испарения тем, что между испарителем разделительного аппарата и конденсатором расположены ректификационные тарелки, и часть конденсата (флегмовый поток) стекает по тарелкам обратно в испаритель колонны. При этом, за счет тепломассообмена между поднимающимся паром и флегмой, концентрация ВКК в паре и, соответственно, в дистилляте ниже, чем при непрерывном испарении. Ректификация позволяет получить дистиллят (и, соответственно, конечный продукт) с меньшим содержанием ВКК, чем при непрерывном испарении.

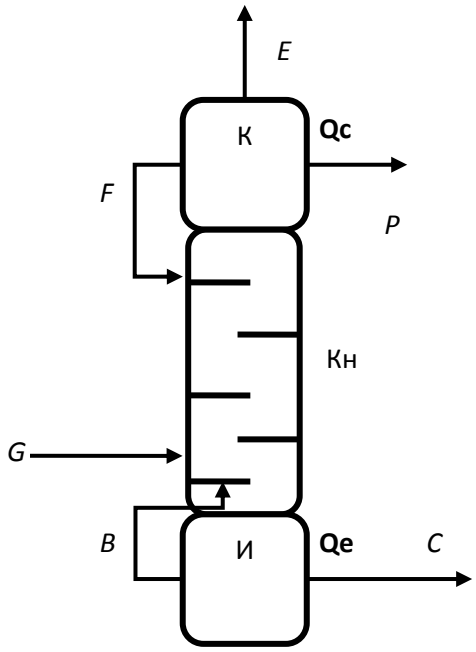

Рисунок 3. Схема разделительного аппарата с ректификационной колонной.
К – конденсатор;
Кн – ректификационная колонна;
И – испаритель;
***G* – продукционный поток;**
***F* – поток флегмы;**
***P* – чистый продукт (дистиллят);**
***E* – газ отдувки;**
***C* – отбросная жидкость;**
***B* – пар из испарителя;**
Qc – тепловой поток в конденсаторе;
Qe – тепловой поток в испарителе.

Работу разделительного аппарата любой конструкции обеспечивает технологический поток (см. рис.2). Он поступает в БНО при повышенной температуре и давлении, далее направляется в испаритель разделительного аппарата, где, за счет испарения части продукционного потока, охлаждается и конденсируется. Далее он расширяется в конденсатор разделительного аппарата и, за счет своего испарения, конденсирует чистый пар из устройства разделения. После чего технологический поток возвращается в установку сжижения. В области наименьшего давления и температуры в технологическом потоке может возникать твердая фаза кристаллизующихся компонентов, что обуславливает еще одну точку контроля.

Таким образом, низкотемпературные методы разделения могут обеспечить производство СПГ высокого качества, но необходимо учитывать следующие особенности низкотемпературной очистки:

1) В процессах тепло-массобмена возможно образование твердой фазы (кристаллизация диоксида углерода и углеводородов C_{5+});

2) Параметры разделительного аппарата связаны с циклом производства СПГ и производительностью установки. Снижение производительности установки сжижения с низкотемпературной очисткой связано с появлением отбросной жидкости, поскольку энергия, затраченная на ее производство, не возвращается в цикл.

Расчеты характеристик разделительных аппаратов, блоков низкотемпературной очистки и циклов сжижения произведены для модельных смесей, состав которых приведен в таблице 2.

Таблица 2. Модельные смеси. Содержание компонентов в % мольн.

Смесь	Метан	Этан	Пропан	Бутан	N_2	CO_2, ppm
Метан + CO_2	< 100					500 – 5000
ВКК 1% + CO_2	< 99	0,5	0,375	0,125		500 – 10000
ВКК 3% + CO_2	< 97	2	0,75	0,25		
ВКК 5% + CO_2	< 95	3	1,5	0,5		
ВКК 5% + N_2 3% + CO_2	< 92	3	1,5	0,5	3	

Были рассмотрены два типа разделительных аппаратов – фракционный испаритель и ректификационная колонна. Одна из главных задач при расчете разделительного аппарата – установить связь между концентрацией диоксида углерода в сырьевом газе C_G и в дистилляте C_P с величиной выхода чистого продукта φ_C с учетом ограничений по кристаллизации диоксида углерода в

аппарате и технологическом потоке. Величина выхода чистого продукта φ_C равна отношению расхода получаемого дистиллята к расходу продукционного потока, направленного в разделительный аппарат. Зависимость $\varphi_C(C_P, C_G)$ – основная характеристика (эффективность) разделительного аппарата. Максимум представленной характеристики обеспечивает минимальные энергетические потери при низкотемпературной очистке.

Для определения вида зависимости использована математическая модель, основанная на представлении любого аппарата в низкотемпературном блоке в виде некоторого элементарного аппарата или совокупности элементарных аппаратов. Если на вход в элементарный аппарат подаются N материальных потоков и L энергетических потоков, а на выходе имеется M материальных потоков и K энергетических, тогда можно записать балансовые соотношения:

1) Энергетический баланс:

$$\sum_{i=1}^{N} h_{in_i} G_{in_i} + \sum_{i=1}^{L} Qe_i = \sum_{i=1}^{M} h_{out_i} G_{out_i} + \sum_{i=1}^{K} Qc_i \quad (1)$$

Здесь h – удельная энтальпия потока, G – расход потока.

2) Материальный баланс:

$$\sum_{i=1}^{N} G_{in_i} = \sum_{i=1}^{M} G_{out_i} \quad (2)$$

3) Материальный баланс по каждому компоненту смеси:

$$\sum_{i=1}^{N} \mathrm{c}_{in_{i,j}} G_{in_i} = \sum_{i=1}^{M} \mathrm{c}_{out_{i,j}} G_{out_i} \quad (3)$$

Здесь j = 1..Nc, где Nc – число компонентов в смеси, c_j – концентрация j-го компонента в смеси.

Решение уравнений (1) – (3) возможно только с дополнительными замыкающими выражениями:

1) Для расчета состояния многофазных и многокомпонентных смесей произвольного состава использовано кубическое уравнение состояния Пенга-Робинсона:

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

2) При определении начала кристаллизации использованы полуэмпирические зависимости для расчета коэффициентов парного взаимодействия кристаллизующихся компонентов и других компонентов в смеси. Для диоксида углерода использовано соотношение, полученное ЗареНежадом:

$$\overline{C_{ij}} = -\frac{36{,}134}{T^2} + \frac{5{,}4835}{T} + 0{,}09980 \quad (5)$$

В результате расчета может быть получено значение температуры вымерзания при заданном давлении. Разница между температурой смеси и температурой вымерзания должна быть не менее 10 К.

Расчет систем уравнений для элементарных аппаратов, входящих в состав установок сжижения с низкотемпературной очисткой проводился методом последовательных приближений.

2.1 Фракционный испаритель. В результате проведенных расчетов, установлено, что процесс непрерывного прямоточного испарения в условиях низкотемпературной очистки природного газа не эффективен. Например, чтобы понизить концентрацию диоксида углерода в дистилляте с 500 до 100 ppm необходимо вывести из системы около 50% отбросной жидкости. Повысить эффективность фракционного испарения можно, если перейти к смешению потока входящей продукционной жидкости с паром, поднимающимся из испарителя. В этом случае между поднимающимся паром и стекающей жидкостью происходит тепломассообмен и некоторое количество диоксида углерода и других ВКК из пара переходит к стекающей жидкости.

Установлено, что важнейшим параметром, влияющим на эффективность фракционного испарителя, является давление в аппарате. С одной стороны, чем ниже давление во фракционном испарителе, тем выше величина выхода чистого продукта. С другой стороны, при понижении давления в испарителе, снижается температура отбросной жидкости, а, значит, возрастает риск кристаллизации диоксида углерода. Значит существует минимальное давление в фракционном испарителе и, связанный с ним, максимальный выход чистого продукта. Анализ характеристик фракционного испарителя позволяет сделать вывод, что данное устройство разделения пригодно для очистки смесей с достаточно низким содержанием диоксида углерода (500 – 1000 ppm) с получением продукта невысокой чистоты (с содержанием CO2 в СПГ 100 – 200 ppm). Эффективно обеспечить очистку природного газа с большим содержанием диоксида углерода для получения продукта более высокого качества, в фракционном испарителе нельзя, даже при условии, что смешиваемые потоки приходят в состояние термодинамического равновесия. Поэтому при производстве СПГ более высокого качества необходимо переходить к низкотемпературной очистке на основе ректификации.

*2.2 Низкотемпературная ректификация***.** В ректификационной колонне состав чистого продукта, помимо давления, определяется также величиной флегмового потока и количеством тарелок.

Результаты численного моделирования работы системы низкотемпературной очистки на основе ректификации представлены на рисунке 4.

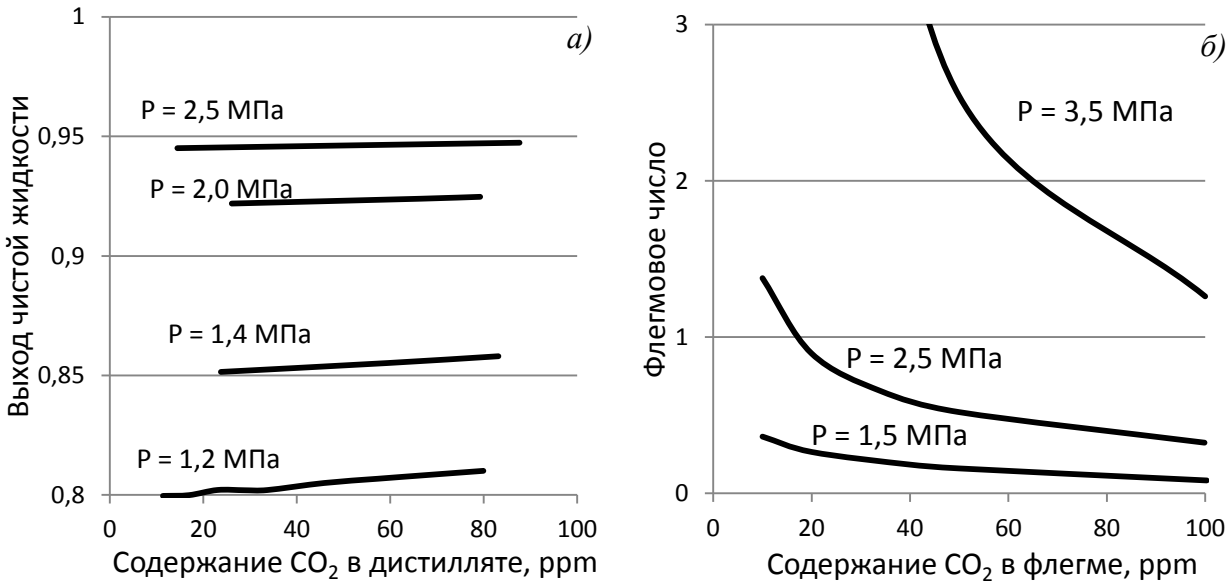

Рисунок 4. ***а)*** **Производительность колонны с 10-тью теоретическими тарелками в зависимости от чистоты продукта и давления в колонне. Очистка смеси Метан+CO_2 (500 ppm);** ***б)*** **Флегмовое число колонны с 5-тью теоретическими тарелками в зависимости от давления в колонне и требуемой концентрации CO_2 в чистой жидкости из колонны. Разделение смеси ВКК 1%+CO_2(500 ppm).**

Для ректификационной колонны установлено:

1) С повышением давления в колонне увеличивается величина выхода чистого продукта φ_C (см. рис. 4 *а*).

2) Повышение давления приводит к снижению эффективности одной теоретической тарелки, что приводит к необходимости увеличивать флегмовое число или количество тарелок в колонне (см. рис. 4 *б*).

Как следует из рис. 4 *а*, низкотемпературная ректификация, в отличие от фракционного испарения, позволяет получать СПГ с содержанием диоксида углерода до 20 – 40 ppm, обеспечивая, при этом выход чистого продукта более чем 0,9 кг/кг.

Представленные результаты относится к ректификационной колонне с испарителем (рисунок 3). С целью упрощения процессов пуска, регулировки и изготовления разделительного аппарата из состава ректификационной колонны может быть исключен испаритель. В этом случае поток пара, максимально близкого к насыщенному состоянию, поступает в нижнюю часть колонны непосредственно из установки сжижения природного газа. По результатам численного моделирования процессов разделения в таких аппаратах установлено:

1) Чем ниже давление в ректификационной колонне без испарителя, тем выше величина выхода чистого продукта.

2) Ректификационная колонна без испарителя эффективнее фракционного испарителя. Только при разделении «бедных» (с содержанием

ВКК менее 1%) смесей или в случае, когда концентрации диоксида углерода в сырьевом газе и продукте различаются не более, чем в 5-10 раз, фракционный испаритель со смешением потоков оказывается эффективнее ректификационной колонны без испарителя.

3) Ректификационная колонна с испарителем эффективнее, чем без испарителя во всех рассмотренных случаях.

2.3 Влияние параметров технологического потока на эффективность разделительных аппаратов. Установлено, что существует некоторое минимальное давление технологического потока в конденсаторе разделительного аппарата, при котором в нем происходит кристаллизация. Минимальное давление в разделительных аппаратах связано с минимальным давлением технологического потока через минимальную разность температур в конденсаторе. Сами величины минимального давления в устройствах разделения можно определить по положению маркеров на рис.5, так же, как и максимально возможную величину выхода чистого продукта. Маркеры с белой заливкой показывают положение граничных значений давлений в устройствах разделения, обусловленных кристаллизацией диоксида углерода в потоке отбросной жидкости (см .п. 2.1).

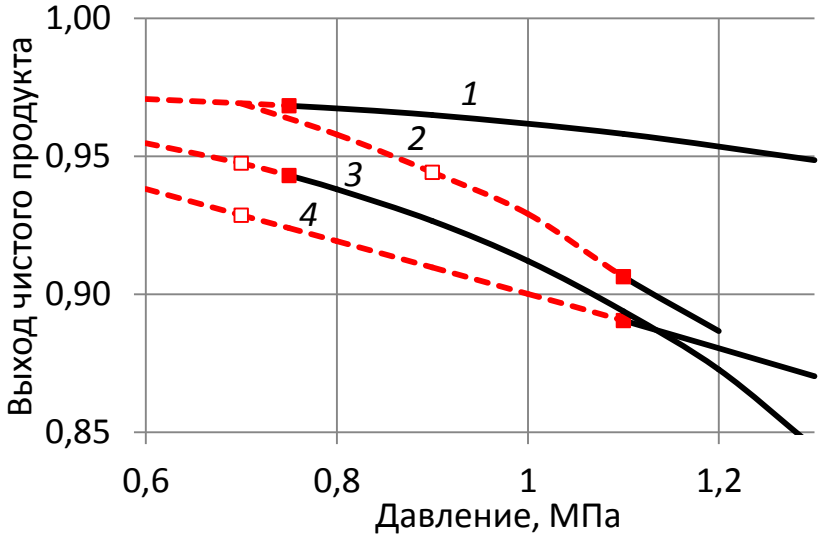

Рисунок 5. Разделение смесей в ректификационной колонне с 5-тью теоретическими тарелками без испарителя и фракционном испарителе со смешением потоков. Содержание CO_2 во всех смесях – 500 ppm, концентрация CO_2 в дистилляте – 100 ppm. *1* – колонна, разделение смеси ВКК1%+CO_2; *2* – фракционный испаритель, смесь Метан+CO_2; *3* – фракционный испаритель, смесь ВКК1%+CO_2; *4* – колонна, разделение смеси Метан+CO_2

Таким образом, ограничения по кристаллизации диоксида углерода в технологическом потоке приводит к снижению максимальной величины выхода чистого продукта для таких разделительных аппаратов как фракционный испаритель и ректификационная колонна без испарителя.

Присутствие ВКК в сырьевом газе приводит к уменьшению минимального давления и увеличению максимального выхода чистого продукта.

Технологический поток влияет и на производительность колонны с испарителем. Установлено, что для ректификационной колонны с испарителем повышение давления в колонне выше некоторого уровня негативно сказывается на производительности блока низкотемпературной очистки. Это связано с увеличением флегмового потока (см. рис. 4 *а, б*). С увеличением флегмового потока возрастает нагрузка на испаритель и конденсатор колонны, что вызывает увеличение технологического потока, поступающего из установки. Увеличение технологического потока, в свою очередь, приводит к снижению продукционного потока и к уменьшению коэффициента сжижения установки с низкотемпературной очисткой.

Установлено, что максимальное давление в ректификационной колонне с испарителем составит 2,5 – 3,0 МПа. Такой уровень давления не приводит к существенному увеличению доли технологического потока и снижению производительности установки.

В **главе 3** показано влияние блока низкотемпературной очистки на основные характеристики установок частичного сжижения. В случае очистки газа на низком температурном уровне, блок низкотемпературной очистки заменяет собой концевой сборник-сепаратор установки. Блок низкотемпературной очистки в составе установок частичного сжижения высокого и среднего давления выглядят так, как это показано на рис. 6.

Если в качестве разделительного аппарата применяется фракционный испаритель или ректификационная колонна с испарителем, установка частичного сжижения классифицируется как установка в Исполнении А или установка с БНО в Исполнении А. Если в качестве разделительного аппарата применяется ректификационная колонна без испарителя, установка частичного сжижения классифицируется как установка в Исполнении Б или установка с БНО в Исполнении Б. Здесь технологический поток (3, рис. 6), в отличии от Исполнения А, направляется сразу в конденсатор разделительного аппарата.

Установки, в состав которых встраивается БНО, называются исходными установками, а циклы, реализуемые ими, – исходными циклами. Были рассмотрены такие распространенные исходные циклы частичного сжижения как цикл высокого давления и цикл среднего давления с детандером (рис.1а, 1б). Характеристика, демонстрирующая степень эффективности компоновки БНО, представлена комплексом $K = \frac{k_L}{k_{L0}} < 1$. Здесь k_L – коэффициент сжижения цикла с низкотемпературной очисткой, k_{L0} – коэффициент сжижения исходного цикла. Чем больше комплекс K, тем эффективнее компоновка БНО.

В циклах высокого давления критерий *K* прямо пропорционален величине выхода чистого продукта. В циклах среднего давления на величину *K* оказывают влияние также доля технологического потока и температура перед детандером. С увеличением доли технологического потока или температуры перед детандером, комплекс *K* уменьшается. Температура перед детандером зависит от состава сырьевого газа и тем больше, чем больше кристаллизующихся компонентов содержится в сырьевом газе.

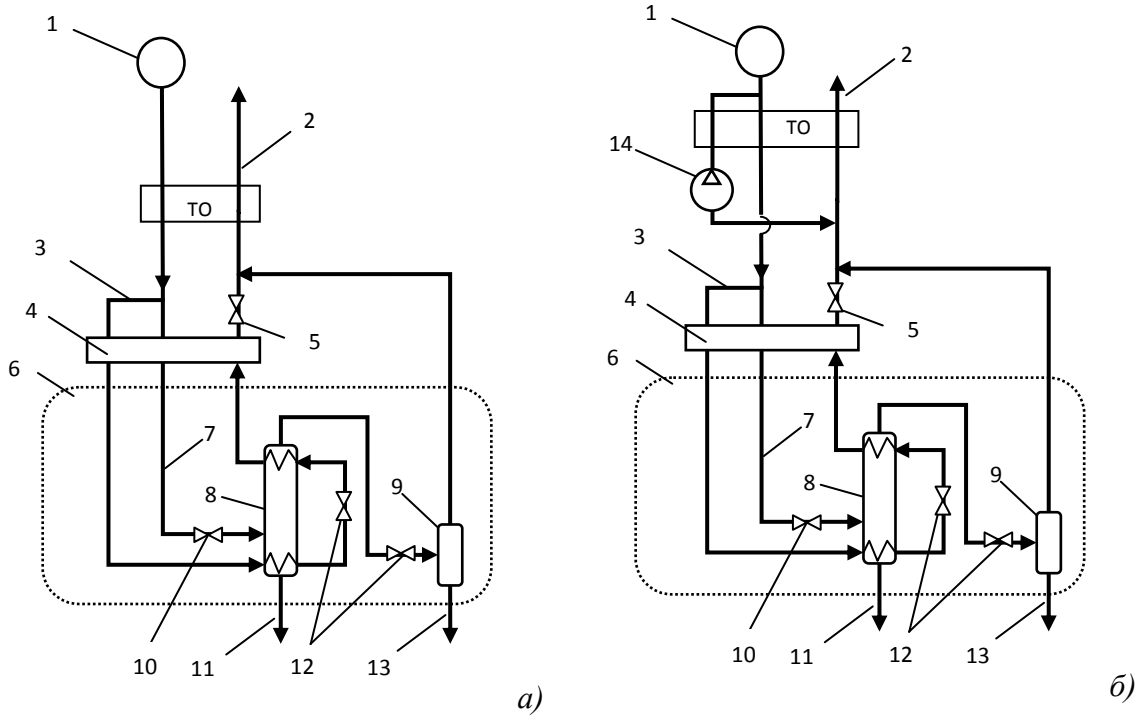

Рисунок 6. Схемы частичного сжижения с низкотемпературной очисткой в Исполнении А. *а*) Схема установки частичного сжижения природного газа высокого давления; *б)* Схема установки частичного сжижения среднего давления: 1 – источник природного газа; 2 – обратный поток; 3 – технологический поток; 4 – подогревающий теплообменник; 5 – перепускающий дроссель; 6 – блок низкотемпературной очистки; 7 – продукционный поток; 8 – разделительный аппарат; 9 – сборник-сепаратор СПГ; 10 – дроссель продукционного потока; 11 – отбросная жидкость; 12 – дроссели; 13 – СПГ; 14 – расширяющее устройство; ТО – теплообменник.

Причиной того, что значения критерия эффективности меньше единицы заключается в выводе отбросной жидкости из установки. Если утилизировать холод отбросной жидкости, то производительность установки можно повысить. Предложены способы такой утилизации:

1) Сжатие отбросной жидкости в криогенном насосе до давления, при котором кристаллизация диоксида углерода не происходит, и испарение отбросного продукта за счет охлаждения прямого потока газа. Согласно проведенным расчетам, такой способ позволяет повысить величину критерия эффективности установки сжижения с низкотемпературной очисткой на

5 - 30%. Применять его возможно как для установок с БНО в Исполнении А, так и в Исполнении Б.

2) Использование отбросной жидкости в качестве технологического потока с последующим направлением его полностью или частично в обратный поток установки. Схема такого блока низкотемпературной очистки (Исполнение В) приведена на рис. 7.

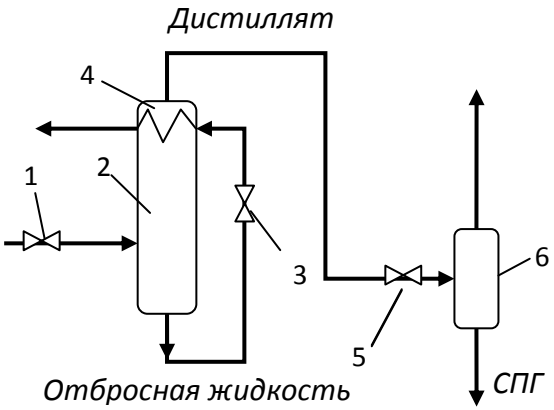

Рисунок 7. Блок низкотемпературной очистки. Исполнение В
1 –дроссель продукционного потока; 2 – разделительный аппарат; 3 –дроссель технологического потока; 4 – конденсатор в составе разделительного аппарата; 5 – дроссель; 6 – сборник-сепаратор.

На рис.8 и 9 представлено сравнение эффективности установок с БНО в различных Исполнениях (А, Б и В). На рис.8 полученный СПГ содержал 50 ppm CO_2, 1% N_2, менее 1% ВКК. На рис.9 полученный СПГ содержал менее 0,1% ВКК, содержание CO_2 в СПГ определяется по графику.

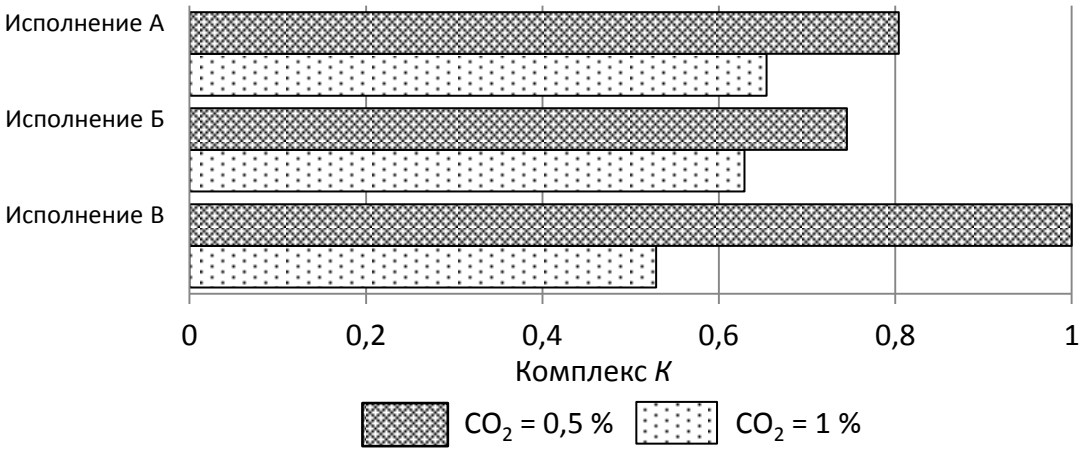

Рисунок 8. Сжижение смеси ВКК 5% + 3% N2 + CO_2 в циклах высокого давления с БНО с ректификационной колонной. Содержание диоксида углерода в сырьевом газе приведено на диаграмме.

Характеристики рассмотренных схемно-технологических решений установок частичного сжижения с низкотемпературной очисткой позволяют утверждать, что применение блока низкотемпературной очистки позволяет

получить качественный продукт (СПГ) с низким содержанием высококипящих компонентов, в том числе диоксида углерода. Компоновка и параметры применяемого блока низкотемпературной очистки, в большей степени, зависят от состава сырьевого газа и требований к чистоте СПГ.

При выборе способа низкотемпературной очистки, рекомендуется:

1) В случае сжижения «бедных» смесей с низким содержанием ВКК (менее 1%) и диоксида углерода (менее 1000 ppm), а также невысоких требованиях к чистоте СПГ (не менее 100 – 200 ppm CO_2 в СПГ) применять БНО с фракционным испарителем в Исполнении А.

2) При увеличении содержания ВКК в сырьевом газе до 3%, применять БНО с фракционным испарителем и утилизацией отбросной жидкости в виде технологического потока в Исполнении В.

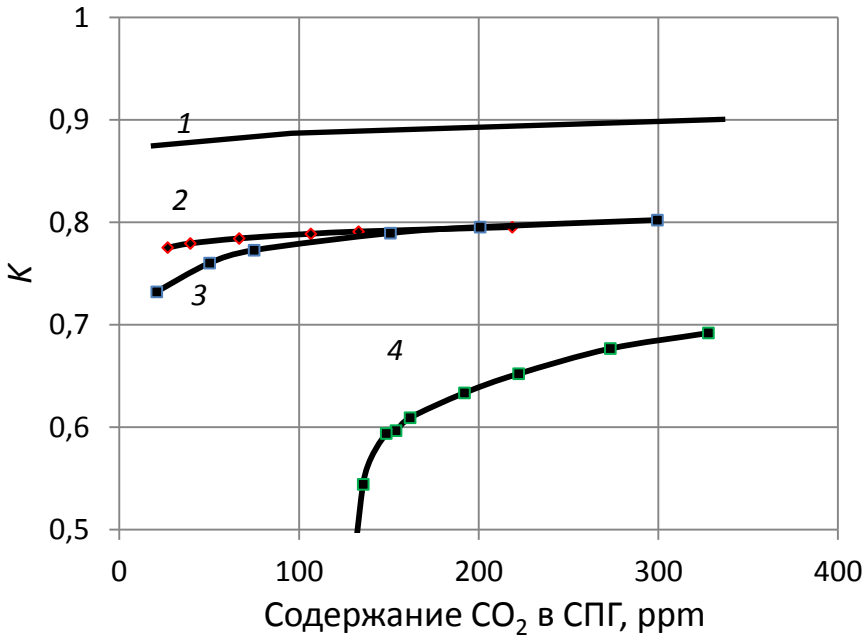

Рисунок 9. Сжижение смеси ВКК 1% + CO_2 (1000 ppm) в установках сжижения с детандером и низкотемпературной очисткой в зависимости от требуемого содержания CO_2 в СПГ. Адиабатный КПД детандера 75%. *1* – БНО с ректификационной колонной в Исполнении В ; *2* – БНО с ректификационной колонной в Исполнении А; *3* – БНО с фракционным испарителем в Исполнении Б. *4* – БНО с фракционным испарителем в Исполнении А.

3) При увеличении содержания CO_2 более 1000 ppm, но не более 5000 ppm (для цикла среднего давления с детандером не более 10000 ppm) в сырьевом газе и увеличении требований к чистоте СПГ (до уровня более 100 ppm CO_2 в СПГ), применять ректификационную колонну с утилизацией отбросной жидкости в виде технологического потока в Исполнении В.

4) При увеличении количества ВКК в сырьевом газе более 3% и CO_2 более 5000 ppm применять БНО с ректификационной колонной без испарителя в Исполнении Б.

5) С целью увеличения производительности установки применять БНО с ректификационной колонной с испарителем в Исполнении А.

6) Отбросную жидкость, при применении установок с БНО в Исполнении А и Б, рекомендуется утилизировать сжатием ее в криогенном насосе и испарением ее в горячем теплообменнике за счет охлаждения прямого потока сырьевого газа.

7) В двухпоточных циклах частичного сжижения с расширяющим устройством использование ректификационной колонны с испарителем не оправдано, если перепад давления в технологическом потоке менее чем десятикратный. Выигрыш производительности, по сравнению с ректификационной колонной без испарителя, в этом случае, минимален.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

На основании работы можно сделать следующие выводы:

1. Применение низкотемпературной очистки в установках малотоннажного производства СПГ позволяет получать сжиженный природный газ с низким содержанием диоксида углерода и высококипящих компонентов с одновременным снижением производительности (снижением эффективности) установок.

2. В низкотемпературном фракционном испарителе состав и величина выхода продукта определяется составом исходного газа и давлением в аппарате, при этом эффективность аппарата повышается при понижении давления. Однако минимальное значение давления ограничивается условиями кристаллизации диоксида углерода в отбросной жидкости и в технологическом потоке.

3. В ректификационной колонне состав и величина выхода продукта определяется составом исходного газа, величиной флегмового потока и числом тарелок. Эффективность системы очистки увеличивается с повышением давления, величина которого ограничивается, в основном, значением флегмового числа и разностью температур между испарителем и конденсатором разделительного аппарата.

4. В установках высокого и среднего давления следует применять низкотемпературную очистку с фракционным испарителем вплоть до содержания диоксида углерода в исходном газе в 1000 ppm и суммарного содержания высококипящих компонентов (ВКК) до 3%. При этом возможно получение СПГ с содержанием CO_2 менее 150 ppm. При б**о**льшем содержании

диоксида углерода или высококипящих компонентов в исходном газе следует применять разделительный аппарат – ректификационную колонну, которая обеспечивает содержание CO_2 в СПГ не более 50 ppm.

5. В установках среднего давления необходимо повышать температуру перед детандером, что позволит производить расширение природного газа с высоким содержанием CO_2 и высококипящих компонентов без риска их кристаллизации или образования жидкой фракции в количествах, которые приведут к нарушению работы расширяющего устройства. Такая регулировка приводит к снижению эффективности установки сжижения среднего давления не более чем на 10%.

6. Увеличение содержания в исходном газе углеводородов от этана и выше (ВКК), в целом, положительно сказывается на производительности установок сжижения с низкотемпературной очисткой за счет увеличения растворимости диоксида углерода в углеводородных смесях.

7. Предлагаемые схемные решения установок сжижения с низкотемпературной очисткой позволяют получить СПГ марки А при сжижении сырьевого газа различного компонентного состава – с содержанием ВКК 0 – 3%, азота 0 – 1%, диоксида углерода 0,05 – 0,5% (500 – 5000 ppm). При этом потери производительности в установках сжижения с низкотемпературной очисткой 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%.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых журналах из списка ВАК

1. Горбачев С.П., Медведков И.С. Влияние высококипящих компонентов при производстве СПГ на ГРС // Транспорт на альтернативном топливе. – 2012. - №2(26). – С.48-54.

2. Горбачев С.П., Люгай С.В., Медведков И.С. Особенности сжижения природного газа с повышенным содержанием диоксида углерода и высококипящих компонентов в циклах с внутренним охлаждением // Газовая промышленность. – 2013. - №685. – С.76-80.

3. Горбачев И.С., Медведков И.С. Частичное сжижение природного газа в малотоннажных установках с блоком низкотемпературной очистки // Транспорт на альтернативном топливе. – 2013. - №2(32). – С.48-51.

В других изданиях

4. Горбачев С.П., Медведков И.С. Совершенствование технологии сжижения природного газа на газораспредлительных станциях с получением продукта повышенного качества // Технические газы. – 2012. - №4. – С.31-36.

5. Горбачев С.П., Медведков И.С. Совершенствование технологии производства СПГ на газораспределительных станциях // Промышленные газы: сб. док. II Междунар. науч. конф., Москва, 2011, С.39–46.

6. Горбачев С.П., Медведков И.С. Влияние высококипящих компонентов при производстве СПГ на ГРС в циклах с внутренним охлаждением // Новые технологии в газовой промышленности: сб. тез. IX Всерос. конф. молод. уч., спец. и студ., Москва, 2011, С.35.

7. Горбачев С.П., Медведков И.С. Перспективная установка частичного сжижения природного газа высокого давления для получения продукта повышенной чистоты // Повышение эффективности, надежности и безопасности работы энергетического оборудования ТЭС и АЭС: сб. тез. Нац. Кон, Москва, 2012, С.198–199.

8. Горбачев С.П., Медведков И.С. Способ частичного сжижения природного газа // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: сб. тез. XVIII Междунар. науч.-прак. конф. асп. и студ., Москва, 2012, т.4, С.77.

9. Горбачев С.П., Медведков И.С. Задача низкотемпературной очистки природного газа с получением продукта повышенной чистоты // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: сб. тез. XIX Междунар. науч.-прак. конф. асп. и студ., Москва, 2013, т.4, С.56.

Печ.л. ____ Тираж_____ Заказ_____

Типография МЭИ, Москва, Красноказарменная 13.