

Технология очистки газа от кислорода

Евгений Сергеевич Торопов[✉], Михаил Олегович Писарев,
Хаким Шухратович Шариддинов

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

Контакт для переписки: e.s.toropov@utmn.ru[✉]

Аннотация. Актуальность исследования обусловлена необходимостью реинжиниринга и расширения технологической схемы на базе месторождения, которое находится территориально в Оренбургской области.

Цель: внедрить технологию очистки ПНГ (попутного нефтяного газа) от кислорода для его дальнейшей сдачи в магистральный газопровод ПАО «Газпром».

Рассмотрена проблема очистки ПНГ от высокого содержания кислорода. Показаны достоинства и недостатки существующих схем, что представляет высокий интерес для практического применения в промышленных условиях. Представлены дополнительно новые экологичные и экономичные технологии, позволяющие в условиях промысла проводить лучшую очистку от содержания кислорода из состава ПНГ. Выбранная технология исключает образование токсичных и побочных продуктов и не требует строительства дорогостоящей установки.

Ключевые слова: попутный нефтяной газ, ПНГ, очистка ПНГ от кислорода, адсорбция, окисление металлом, газоразделительная мембрана, поглотители кислорода

Цитирование: Торопов Е. С., Писарев М. О., Шариддинов Х. Ш. 2023. Технология очистки газа от кислорода // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. Том 9. № 2 (34). С. 153–163. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2023-9-2-153-163>

Поступила 02.03.2023; одобрена 26.06.2023; принята 30.06.2023

Gas purification technology from oxygen

Evgeniy S. Toropov✉, Mikhail O. Pisarev, Khakim Sh. Shariddinov

University of Tyumen, Tyumen, Russia

Corresponding author: e.s.toropov@utmn.ru✉

Abstract. The relevance of this research lies in the need of reproducing and expanding the technological scheme based on the gas field, located in the Orenburg Region. The technology for extracting oxygen from natural gas is not only underdeveloped — the market opportunities are perceived as limited, including the limitations of gas purification equipment (thus, the need for import). Therefore, the industry faces a new challenge — to develop expertise and competence in this area, which will further increase the economic part of the project.

Objective: to implement the technology of APG (associated petroleum gas) purification from oxygen for its further supply to the main gas pipeline of Gazprom PJSC. The problem of purifying APG from high oxygen content is considered, showing the advantages and disadvantages of existing schemes, which is of high interest for practical application in field conditions. New environmentally friendly and cost-effective technologies for better treatment of the oxygen content of the APG in the field conditions are presented. The chosen technology excludes formation of toxic by-products and does not require construction of an expensive plant.

Keywords: associated petroleum gas, APG, APG purification from oxygen, adsorption, metal oxidation, gas separation membrane, oxygen absorbers

Citation: Toropov, E. S., Pisarev, M. O., & Shariddinov, Kh. Sh. (2023). Gas purification technology from oxygen. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 9(2), 153–163. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2023-9-2-153-163>

Received March 2, 2023; Reviewed June 26, 2023; Accepted June 30, 2023

Введение

Сегодня попутный нефтяной газ (ПНГ) является одним из важнейших энергетических ресурсов и приобретает всё большее значение для устойчивого развития экономики множеств стран мира. ПНГ многих месторождений в регионах Российской Федерации, в особенности Оренбургской области, характеризуется относительно высоким содержанием сероводорода и свободного кислорода в составе сырья за счет геологических особенностей залежи в данном регионе. Эти два фактора в совокупности являются барьером для применения этого ценного ресурса в качестве сырья. Отсутствие надеж-

ных технологий промышленной кислородной и сероочистки от попутного нефтяного газа привело к ограничению или остановке добычи большого ряда месторождений, в частности, в Республиках Татарстан, Удмуртия, Башкортостан, Коми; кроме того, в Оренбургской, Самарской, Пермской и других областях газ утилизируется сжиганием на факельных установках. В результате выбросы вредных веществ в атмосферу наносят значительный ущерб экологической среде [Галиуллина, 2013; Буренина, Мухаметьянова, 2015].

Объектом исследования является месторождение (X), которое территориально находится в Оренбургской области. Данное месторождение (как и ряд других) характеризуется высоким содержанием кислорода в составе ПНГ, что не соответствует техническим условиям (ТУ) [СТО Газпром 089-2010] для дальнейшей сдачи в ЕСП ПАО «Газпром» по магистральному газопроводу.

Технология извлечения кислорода из газа еще недостаточно разработана; более того, возможности рынка воспринимаются как ограниченные, в том числе и из-за ограниченного оборудования для очистки газа, что приводит к необходимости импорта. Поэтому перед отраслью появляется новый вызов — развитие опыта и компетенции в этом направлении, что в дальнейшем повлечет повышение экономической части проекта.

В данной статье будут рассмотрены пути монетизации ПНГ с описанием технологической схемы и основными техническими параметрами. Мы рассмотрим три метода очистки ПНГ от кислорода.

Методы

Мембранная технология

Мембранная технология представляет собой эффективный метод очистки ПНГ. Принцип этого метода основан на разнице между парциальным давлением и скоростью прохождения некоторых элементов газовой смеси через мембрану [Николаев, 1980; Тамм, Третьяков, 2004]. На выходе из установки подготовки газа (УПГ) разделяются два потока, один из которых менее проникающий по сравнению с другим, который обогащен легкопроникающими компонентами [Yampolsky, Freeman, 2010; Harlacher, Wessling, 2015] (рис. 1, таблица 1).



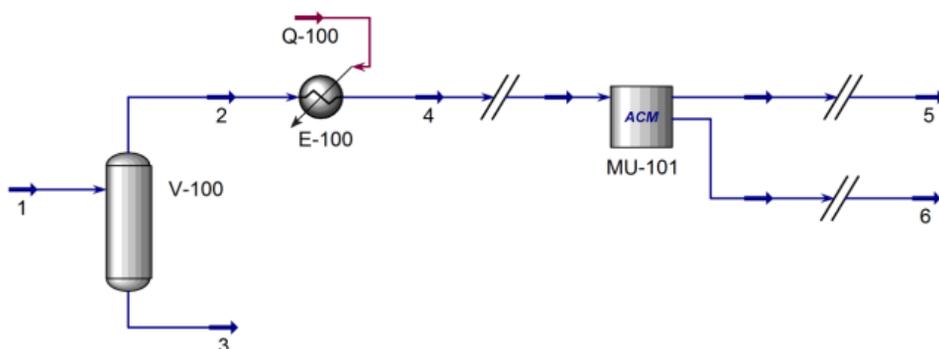
Рис. 1. А — мембранный газоразделительный блок; Б — блочно-модульное исполнение УПГ

Fig. 1. А — membrane gas separation unit; Б — block-modular design of CGTP

Таблица 1. Весогабаритные характеристики установки**Table 1.** Weight and size characteristics of the installation

Блок-бокс мембранной установки (Д × Ш × В), м	12 × 6 × 3
Вес установки, кг	18 000

На технологической схеме (рис. 2) показано, как попутный нефтяной газ с давлением 5,5 МПа (изб.) поступает в фильтр-коалесцер V-100, где происходит отделение от газа жидких и твердых частиц. Газ после фильтра-коалесцера направляется через подогреватель E-100 на мембранный газоразделительный блок МУ-101, где происходит разделение газа на два потока: первый — поток подготовленного газа (ретентат) с концентрацией сероводорода не более 7 мг/м³ и кислорода не более 0,01% моль (что соответствует требованиям ТУ [СТО Газпром 089-2010]) и давлением 5,4 МПа; второй — поток отходящего газа (пермеат), который направляется либо на собственные нужды, либо на утилизацию. На выходе из УПГ на потоке подготовленного газа предусмотрен клапан регулятора давления.

**Рис. 2.** Технологическая схема УПГ, смоделированная в ПО Aspen Hysys

Обозначения: V-100 — фильтр-коалесцер; E-100 — подогреватель газа; MU-101 — мембранный газоразделительный блок

Fig. 2. Technological scheme of the gas treatment plant modeled in Aspen Hysys software

Designations: V-100 — coalescer filter; E-100 — gas heater; MU-101 — membrane gas separation unit

Установка по окислению металла кислородом из ПНГ

На рис. 3 представлена технологическая схема осушки газа. Между установкой подготовки нефти (УПН) и действующей установкой комплексной подготовки газа (УКПГ) размещен трубопровод. На внутреннюю поверхность трубопровода монтируется зачищенная металлическая ребристая сетка [Тамм, Третьяков, 2004; Саликов, 2020; Sciencing], изготовленная из сплавов алюминия и цинка в сочетании с древесным углем. Поток углеводородного газа проходит по трубопроводу и вступает в реакцию с данной сеткой. Находящийся в свободной фазе кислород окисляется,

и в результате на поверхности сетки образуется оксидная пленка ($\text{Me} + \frac{y}{2} \text{O}_2 = \text{Me}_x \text{O}_y$). Также на случай недостатка влаги дополнительно предусмотрено паровое орошение газового потока [Лалаев, 2015; Пат. US8574328B2].

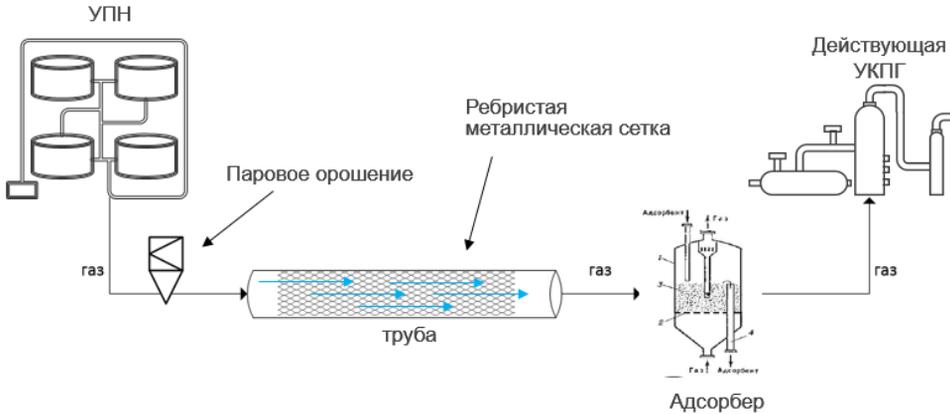


Рис. 3. Технологическая схема осушки газа с металлической сеткой в трубопроводе

Fig. 3. Technological scheme of gas drying with metal mesh in the pipeline

Газовая коррозия является самым известным видом химической коррозии. При высоких температурах металлические поверхности под действием газов разрушаются. Наиболее распространено взаимодействие между металлом и кислородом [Травень, 2018]. Процесс (рис. 4) протекает по химической реакции:

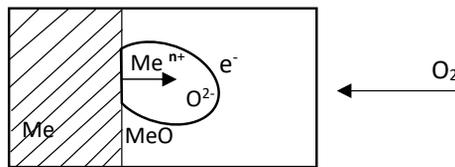
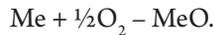


Рис. 4. Схема газовой коррозии

Fig. 4. Gas corrosion scheme

Вектор этого воздействия (окисления) определяется парциальным давлением кислорода в газовой смеси (p_{O_2}) и давлением диссоциации паров оксида при температуре $\sim 30 \dots 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (p_{MeO}).

- Скорость газовой коррозии металлов возрастает при колебаниях температуры нагрева и становится особенно высокой при попеременном нагреве и охлаждении (рис. 5). В таких случаях продукты коррозии подвергаются термическим напряжениям, которые сопровождаются растрескиванием и отслоением оксидных пленок и других материалов.

- Толщина образующегося продукта коррозии зависит от температуры и времени, а рост покрытия пленкой со временем подчиняется логарифмическому или параболическому закону.

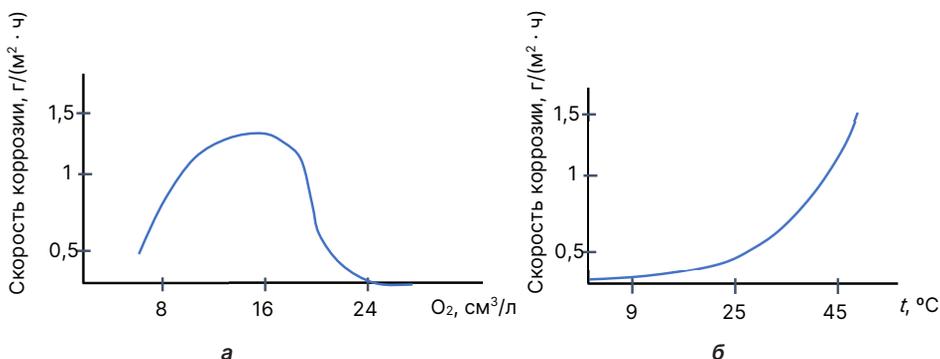


Рис. 5. Зависимость скорости коррозии железа от концентрации кислорода (а) и температуры (б)

Fig. 5. Dependence of iron corrosion rate on oxygen concentration (a) and temperature (b)

Для расчета скорости коррозии необходимо собрать следующую информацию:

- потерю веса металла за отчетный период;
- плотность металла;
- начальную общую площадь поверхности металлической детали;
- продолжительность отчетного периода времени.

Для определения скорости корродирования материала используют формулу:

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot t},$$

где V — скорость процесса, $г/(м^2 \cdot ч)$; m — изменение массы образца в течение времени, кг; S — площадь корродирующей поверхности, $м^2$; t — продолжительность испытания, час.

К преимуществам данного метода можно отнести высокую очистку кислорода из состава газового сырья при низких парциальных давлениях. В случае использования твердых адсорбентов отсутствует риск загрязнения технологического газа вторичными примесями. Широкому применению адсорбентов в промышленности препятствуют их высокая стоимость регенерации и периодичность очистки, из-за которой в результате нарушается непрерывность цикла технологического процесса.

Использование поглотителей кислорода

Поглотители кислорода можно ввести в поток при помощи установки БДР (блок дозирования реагентов), где кислород превращается в неактивную форму и вместе с водой удаляется на стадии осушки (рис. 6) [Тамм, Третьяков, 2004].

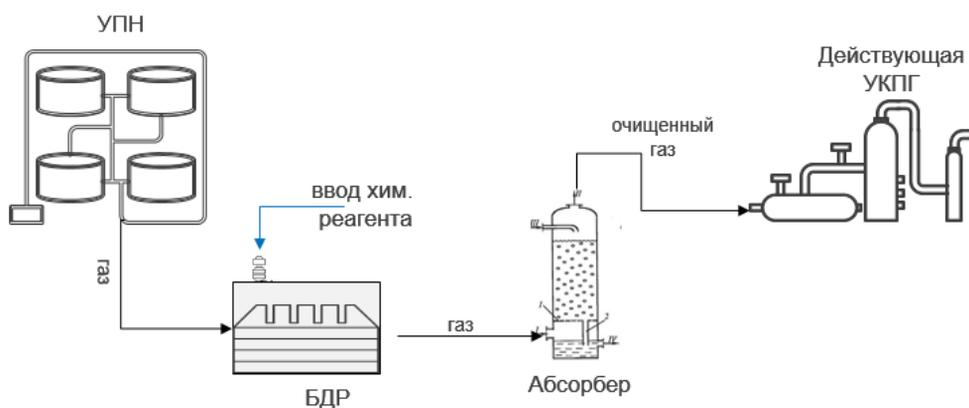


Рис. 6. Технологическая схема осушки газа с БДР

Fig. 6. Technological scheme of gas dehydration with RDU

Поиск и подбор поглотителя является одной из главных задач подготовки газа, поскольку от правильного выбора поглотителя зависит не только качество товарного газа, но и металло- и энергоёмкость оборудования, а также решение экологических проблем на установках нефтегазовых объектов. В некоторых случаях присутствие остатков поглотителя может привести к появлению в товарном газе новых побочных продуктов, которые также влияют на эффективность дальнейшего использования газа в других промышленных отраслях [Химия и химическая технология; Голубева и др., 2004; Шумяцкий, 2009].

На установках переработки газа неизбежно просачивание поглотителей в водоёмы и почвы в том или ином количестве. Поэтому данные адсорбенты/поглотители должны обладать как можно более низкой токсичностью и быть полностью биоразлагаемыми. Кроме того, данные поглотители должны быть недорогими и достаточно доступными с учетом условий существующего рынка и логистики. На практике, однако, трудно найти химические реагенты, полностью отвечающие вышеперечисленным требованиям [Дытнерский, 1995].

Результаты и обсуждение

На рис. 7 было сделано сравнение трех вариантов по ключевым показателям эффективности и качественным критериям, а также стоимости (NPC = капитальные затраты + эксплуатационные затраты, с учетом ставки дисконтирования 20%).

- 1) первый вариант был не принят в качестве базового варианта, но включен для проработки как альтернативный в связи с низким УРТ (уровнем развития технологии);
- 2) второй вариант выбран в качестве базового варианта;
- 3) третий вариант исключен ввиду долгого срока реализации (поскольку сроком сдачи подготовленного товарного газа, который будет соответствовать всем требованиям ТУ [СТО Газпром 089-2010], является 2025 г.).

Экономические показатели	Вариант 1. Поглотители	Вариант 2. Мембрана	Вариант 3. Окисление
NPC (CAPEX + OPEX, диск)	● 153 МЛН РУБ	● 370 МЛН РУБ	● 175 МЛН РУБ
Качественные критерии			
Влияние на эффективность очистки	● Среднее	● Высокое	● Высокое
Риск образования примесей/побочных продуктов	● Высокий	● Низкий	● Низкий
Доступность (логистика)	● Нет влияния	● Нет влияния	● Нет влияния
Сроки реализации	● 2024	● 2 кв. 2024	● 2027

Рис. 7. Сравнение трех вариантов с учетом NPC

Fig. 7. Comparison of three options taking into account NPC

На наш взгляд, из представленных вариантов мембранная технология является самой перспективной: с ее помощью можно реализовать преимущества каждого процесса для снижения определенных капитальных и эксплуатационных затрат. Мембраны позволяют удалять из состава попутного нефтяного газа не только свободный кислород, но и сероводород (H_2S), углекислый газ (CO_2), гелий (He) и небольшое количество влаги (H_2O) [Neyertz, Brown, 2014]. Выбранная технология исключает образование опасных веществ и побочных продуктов, при этом не требуется строительство дорогостоящих заводов. Мембранная технология и все ее комплектующие производятся внутри страны, что является положительным фактором для компании. В качестве примера отметим, что единственная действующая в нашей стране мембранная технология, установленная на Чаяндинском месторождении (Якутия, Республика Саха) для извлечения гелия из природного газа, успешно решает поставленную задачу в настоящее время.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Буренина И. В., Мухаметьянова Г. З. 2015. Проблемы и перспективы использования попутного нефтяного газа в России // Нефтегазовое дело. № 3. С. 524–542.
- Галиуллина Л. И. 2013. Проблемы и перспективы комплексного и эффективного использования попутного нефтяного газа в России // Вестник Казанского технологического университета. Том 16. № 22. С. 346–348.
- Голубева И. А., Жагфаров Ф. Г., Лapidус А. А. 2004. Газохимия. Часть 1. Первичная переработка углеводородных газов. М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. 246 с.
- Готтцман К. Ф., Прасад Р. Способ удаления кислорода из потока газового сырья (варианты): пат. 2179060 РФ / патентообладатель Праксайр Текнолоджи. № 98111740/12; заявл. 19.06.1998; опубл. 10.02.2002, Бюл. № 4.
- Дытнерский Ю. И. 1995. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия. Часть 2.
- Лалаев К. Э. 2015. Интенсификация производства и транспортировки углеводородного сырья в северных районах Западной Сибири: дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет.

- Николаев Н. Н. 1980. Диффузия в мембранах. М.: Химия. 232 с.
- Саликов А. Р. 2020. Технологические потери природного газа при транспортировке по газопроводам. М.: Инфра-Инженерия.
- СТО Газпром 089-2010. 2011. Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия. М.: Газпром. <https://ugs.gazprom.ru/d/story/1b/283/sto-gazprom-089-2010.pdf> (дата обращения: 26.06.2023).
- Тамм М. Е., Третьяков Ю. Д. 2004. Неорганическая химия. Том 1. Физико-химические основы неорганической химии. М.: Академия.
- Травень В. Ф. 2018. Органическая химия: учеб. пос. для вузов. В 3 т. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. Том 2.
- Химия и химическая технология // Справочник химика 21. <https://www.chem21.info/info/158215/> (дата обращения: 26.06.2023).
- Шумяцкий Ю. И. 2009. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС.
- Alentiev A. Yu., Shantarovich V. P., Merkel T. C., Bondar V. I., Freeman B. D., Yampolskii Yu. P. 2002. Gas and vapor sorption, permeation, and diffusion in glassy amorphous teflon AF1600 // *Macromolecules*. Vol. 35. No. 25. Pp. 9513–9522. <https://doi.org/10.1021/ma020494f>
- Carnell P. J. H., Fowles M., Hadden R. A., Ellis S. R. 2013. Oxygen removal: pat. US8574328B2 USA. <https://patents.google.com/patent/US8574328B2/en> (дата обращения: 26.06.2023).
- Eguchi H., Kim D. J., Koros W. J. Chemically cross-linkable polyimide membranes for improved transport plasticization resistance for natural gas separation // *Polymer*. 2015. Vol. 58. Pp. 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.064>
- Harlacher T., Wessling M. 2015. Gas–gas separation by membranes // *Progress in Filtration and Separation / S. Tarleton (Ed.)*. Academic Press. Pp. 557–584.
- Neyertz S., Brown D. 2014. The effect of structural isomerism on carbon dioxide sorption and plasticization at the interface of a glassy polymer membrane // *Journal of Membrane Science*. Vol. 460. Pp. 213–228. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.002>
- Ways to remove oxygen from natural gas // *Sciencing*. <https://sciencing.com/ways-to-remove-oxygen-from-natural-gas-13637357.html> (дата обращения: 26.06.2023).
- Yampolsky Yu., Freeman B. 2010. Membrane Gas Separation. John Wiley & Sons.

References

- Burenina, I. V., & Mukhametyanova, G. Z. (2015). Russian gas utilization: Problems and prospects. *Oil and Gas Business*, (3), 524–542. [In Russian]
- Galiullina, L. I. (2013). Problems and prospects of integrated and efficient use of associated petroleum gas in Russia. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 16(22), 346–348. [In Russian]
- Golubeva, I. A., Zhagfarov, F. G., & Lapidus, A. L. (2004). *Gas chemistry. Vol. 1. Primary processing of hydrocarbon gases*. Gubkin University. [In Russian]
- Gotttsman C. F., & Prasad, R. (2002). *Method of removal of oxygen from flow of gaseous raw material (variants)* (R.F. Patent No. 2179060). Praxair Technology. [In Russian]
- Dytnersky, Yu. I. (1995). *Processes and devices of chemical technology* (Vol. 2). Khimiya. [In Russian]

- Lalaeв, K. E. (2015). *Intensification of production and transportation of hydrocarbon raw materials in the northern regions of Western Siberia* [Candidate of Technical Sciences dissertation, Ufa State Oil Technical University]. [In Russian]
- Nikolaev, N. N. (1980). *Diffusion in membranes*. Khimiya. [In Russian]
- Salikov, A. R. (2020). *Technological losses of natural gas during transportation via gas pipelines*. Infra-Inzheneriya. [In Russian]
- STO Gazprom 089-2010. (2011). *Combustible natural gas supplied and transported through main gas pipelines. Specifications*. Gazprom. Retrieved June 26, 2023, from <https://ugs.gazprom.ru/d/story/1b/283/sto-gazprom-089-2010.pdf> [In Russian]
- Tamm, M. E., & Tretyakov, Yu. D. (2004). *Inorganic chemistry. Vol. 1. Physico-chemical foundations of inorganic chemistry*. Akademia. [In Russian]
- Traven, V. F. (2018). *Organic chemistry: in 3 vols. (Vol. 2)*. BINOM. Laboratoriya znaniy. [In Russian]
- Chemistry and chemical technology. (n.d.). *Chemist's textbook 21*. Retrieved June 26, 2023, from <https://www.chem21.info/info/158215/> [In Russian]
- Shumyatsky, Yu. I. (2009). *Industrial adsorption processes*. KolosS. [In Russian]
- Alentiev, A. Yu., Shantarovich, V. P., Merkel, T. C., Bondar, V. I., Freeman, B. D., & Yampolskii, Yu. P. (2002). Gas and vapor sorption, permeation, and diffusion in glassy amorphous teflon AF1600. *Macromolecules*, 35(25), 9513–9522. <https://doi.org/10.1021/ma020494f>
- Carnell, P. J. H., Fowles, M., Hadden, R. A., & Ellis, S. R. (2013). *Oxygen removal* (U.S. Patent No. US8574328B2). Retrieved June 26, 2023, from <https://patents.google.com/patent/US8574328B2/en>
- Eguchi, H., Kim, D. J., & Koros, W. J. (2015). Chemically cross-linkable polyimide membranes for improved transport plasticization resistance for natural gas separation. *Polymer*, 58, 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.064>
- Harlacher, T., & Wessling, M. (2015). Gas–gas separation by membranes. In S. Tarleton (Ed.), *Progress in filtration and separation* (pp. 557–584). Academic Press.
- Neyertz, S., & Brown, D. (2014). The effect of structural isomerism on carbon dioxide sorption and plasticization at the interface of a glassy polymer membrane. *Journal of Membrane Science*, 460, 213–228. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.002>
- Sciencing. (n.d.). *Ways to remove oxygen from natural gas*. Retrieved June 26, 2023, from <https://sciencing.com/ways-to-remove-oxygen-from-natural-gas-13637357.html>
- Yampolsky, Yu., & Freeman, B. (2010). *Membrane gas separation*. John Wiley & Sons.

Информация об авторах

Евгений Сергеевич Торопов, кандидат технических наук, Передовая инженерная школа, Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
e.s.toropov@utmn.ru

Михаил Олегович Писарев, директор Передовой инженерной школы, Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
m.o.pisarev@utmn.ru

Хаким Шухратович Шариддинов, магистрант Передовая инженерной школы, Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
shariddinov_x@mail.ru

Information about the authors

Evgeniy S. Toropov, Cand. Sci. (Tech.), Advanced Engineering School, University of Tyumen, Tyumen, Russia
e.s.toropov@utmn.ru

Mikhail O. Pisarev, Director, Advanced Engineering School, University of Tyumen, Tyumen, Russia
m.o.pisarev@utmn.ru

Khakim Sh. Shariddinov, Master Student, Advanced Engineering School, University of Tyumen, Tyumen, Russia
shariddinov_x@mail.ru