

Подбор и испытание новых эффективных адсорбентов на предприятиях ООО «Газпром добыча Оренбург»

О.А. Калименова

к.т.н., заведующий отделом
OKalimenewa@vunipigaz.ru

Г.В. Кириллова

старший научный сотрудник
GKirillova@vunipigaz.ru

ООО «ВолгоУралНИПИгаз», Оренбург, Россия

Изложены результаты подбора и испытаний адсорбентов, предложенных для применения на газоперерабатывающих предприятиях ООО «Газпром добыча Оренбург».

Материалы и методы

Лабораторные, пилотные и опытно-промышленные испытания адсорбентов.

Ключевые слова

адсорбент, активный уголь, эксплуатационные свойства, испытания

На предприятиях ООО «Газпром добыча Оренбург» широко используются различные виды адсорбентов, в т.ч. синтетические цеолиты, силикагель, активный уголь.

Широкое применение адсорбентов на предприятиях газовой промышленности подтолкнуло отечественного производителя к разработке новых модифицированных марок сорбентов, ориентированных на очистку от конкретного ингредиента, с улучшенными показателями, не уступающими по своим эксплуатационным качествам импортным, и сравнительно дешёвыми. Это создало конкуренцию среди заводов-производителей, поставляющих сорбенты на ГПЗ и ГЗ.

На протяжении многих лет исследования по подбору эффективных адсорбентов для нужд ООО «Газпром добыча Оренбург» выполняются ООО «ВолгоУралНИПИгаз».

Исследования по подбору адсорбентов направленного действия включают в себя:

- лабораторные испытания адсорбентов на соответствие требованиям нормативных документов завода-производителя и сравнение свойств испытуемого адсорбента с применяемым;
- испытания наиболее эффективных адсорбентов на пилотных установках и в опытно-промышленном масштабе на установках адсорбционной очистки.

По результатам испытаний выдается заключение о возможности и целесообразности использования адсорбентов.

Синтетические цеолиты обладают рядом свойств, отличающих их от сорбентов других типов, из которых наиболее характерными являются следующие [1]:

- ярко выраженная избирательность сорбции полярных молекул;
- обеспечение глубокой степени осушки воздуха и природного газа до точки росы по влаге минус 60 ÷ минус 70°C;
- сохранение высокой адсорбционной ёмкости при температурах до 80°C и низких парциальных давлениях сорбируемых компонентов.

Сравнение эффективности применения испытуемых цеолитов возможно в случае, когда они эксплуатируются в одинаковых условиях. Обычно проводится несколько циклов адсорбции при непрерывной работе пилотной установки, либо испытания проводят на промышленной установке в течение заявленного производителем адсорбента срока его эксплуатации.

Для очистки природного газа от сернистых соединений и осушки от влаги на установках ГПЗ и ГЗ применяется метод адсорбционной очистки на цеолитах типа NaX. В период пуска адсорбционных установок ГПЗ и при дальнейшей эксплуатации адсорбент закупался по импорту [2]. В 1996 г. импортный цеолит на установках заменён на отечественный марки NaX (производства ООО «Салаватский катализаторный завод»).

В сравнении с цеолитом NaX на ГПЗ испытывался цеолит NaX ГДО ООО «ИСХЗК», на ГЗ - NaX-НПГ ООО ТД «Реал Сорб» г. Ярославль и NaX-БС ООО «СкатЗ».

Для проведения пилотных испытаний сорбентов на ГЗ смонтирована пилотная установка, которая подключена к действующим коммуникациям завода. На ней в условиях, максимально приближенных к реальной работе промышленных адсорберов (на реальном природном газе), испытываются новые марки сорбентов в сравнении с теми, которые уже эксплуатируются на адсорбционных установках.

Очистку ШФЛУ от сернистых соединений на ГЗ первоначально осуществляли на импортном цеолите, затем — на отечественном марки NaX ООО «СкатЗ». В связи с ужесточением требований к продукции, поставляемой на экспорт, и выходом на мировой рынок продукции предприятий ООО «Газпром добыча Оренбург», в частности ШФЛУ ГЗ, возникла проблема очистки сжиженных газов с доведением их качества до требований европейского стандарта.

Очистка сжиженных углеводородных газов на цеолите NaX производства ООО «СкатЗ» не обеспечивала их качества по содержанию сернистых соединений до требований европейских стандартов по общей сере (50 ppm).

Поэтому были проведены испытания, и по их результатам рекомендована послонная загрузка адсорберов на У-26 ГЗ цеолитом марок NaX производства ООО «СкатЗ» и Selexsorb 1/8// фирмы BASF Catalysts [3]. В 2015 г. в рамках импортозамещения заменили импортный цеолит Selexsorb COS 1/8// на ALUSORB COS производства ООО «СкатЗ».

Для очистки этановой фракции ГЗ первоначально применяли импортный цеолит марки 4A. В конце 90-х гг. в газе, поступающем на переработку, значительно повысилось содержание диоксида углерода и степень адсорбционной очистки значительно снизилась, что было обусловлено недостаточно высокой адсорбционной ёмкостью цеолита 4 A (NaA) в отношении CO₂. В связи с этим возникла необходимость замены импортного цеолита на отечественный, который позволил бы повысить степень очистки этановой фракции от диоксида углерода до требований ТУ [4] и был сравнительно дешёвым. Для этой цели в лабораторных и опытно-промышленных условиях были испытаны образцы цеолита марки CaA-У производства ООО «ИСХЗК».

Было установлено, что отечественный цеолит марки CaA-У превосходил импортный 4A по времени защитного действия в отношении сорбции диоксида углерода в 1,4÷2 раза, сероводорода — в 1,1÷1,6 раза, меркаптанов — в 8,6÷22 раза [2].

В настоящее время цеолит CaA-У (усовершенствованный без связующих) применяется

в промышленном процессе очистки этановой фракции на У-25 ГЗ.

На АКС ГЗ очистка воздуха от углекислоты, масла, углеводородов и осушка от влаги осуществляется на цеолитах в блоке комплексной очистки воздуха. Первоначально на АКС использовали импортный цеолит Силипорите G-5 «Сеса». Когда поставка импортных цеолитов прекратилась, возникла проблема подбора новых эффективных отечественных сорбентов.

По результатам проведенных опытно-промышленных испытаний предложили импортный цеолит заменить на отечественный марки NaX-БКО-А производства ООО «Реал Сорб» г. Ярославль. Рекомендованный цеолит, проработав на АКС в течение 2,5 лет, по эксплуатационным свойствам не уступал импортному цеолиту марки Силипорите G-5. Кроме того, его стоимость была значительно ниже. На протяжении восьми лет цеолиты марки NaX-БКО-А применяются на АКС и обеспечивают качественную очистку воздуха.

Следующий широко применяемый вид адсорбента — активные угли.

При использовании активного угля на установках аминной очистки ГПЗ наиболее важными показателями для нормального ведения технологического процесса являются:

- «прочность на истирание», так как загрязнение растворов аминов угольной пылью негативно влияет на пенные характеристики;
- «суммарный объем пор»; увеличенный объем пор позволяет значительно повысить эффективность очистки абсорбционного

раствора от тяжелых продуктов деградации, смолистых соединений, высокомолекулярных углеводородов и других.

В настоящее время на установках аминной очистки Оренбургского ГПЗ используются отечественные гранулированные угли марки АГ-3, которые поставляют ОАО «Сорбент» г. Пермь и ЗАО «ТО ЭнергопромИнвест» г. Москва.

Недостаточно высокая механическая прочность активного угля АГ-3 приводит к загрязнению раствора аминов угольной пылью, что негативно влияет на пенные характеристики растворов.

Сегодня институтом ведется работа по подбору новых альтернативных марок активных углей в сравнении с углем АГ-3 для применения на ГПЗ.

В лабораторных условиях было проанализировано несколько образцов активных углей различных марок. Наилучшие результаты показали: импортные угли Norit RB-2 (Голландия) и NWM-DH-15B (Китай) и угли отечественных марок FAS (НПО «Неорганика» г. Москва) и ГАУ (ОАО «Сорбент» г. Пермь).

Прочность на истирание активного угля марки FAS составляла, практически, 100%, но он производится в малых количествах и, поэтому, имеет высокую стоимость. Для дальнейших испытаний в опытно-промышленном масштабе в сравнении с углем АГ-3 были выбраны угли марок ГАУ производства ОАО «Сорбент» г. Пермь и NWM-DH-15B производства Китая. По результатам испытаний будут сделаны выводы о целесообразности замены угля АГ-3.

Итоги

Приведены итоги лабораторных, пилотных и опытно-промышленных испытаний по замене применяемых в настоящее время адсорбентов на более эффективные адсорбенты отечественного производства.

Выводы

Рынок отечественных адсорбентов постоянно обновляется, появляются адсорбенты направленного действия, ориентированные на очистку от конкретного ингредиента. Постоянное проведение исследований по подбору наиболее эффективных адсорбентов необходимо в условиях импортозамещения на предприятиях газовой промышленности.

Список литературы

1. Кельцев Н.В. Теоретические основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 511 с.
2. Молчанов С.А., Самакаева Т.О. Комплексная подготовка и переработка многокомпонентных природных газов на газохимических комплексах. М.: Недра, 2013. 517 с.
3. Мусавирова Г.А., Кириллова Г.В., Сорокина А.П., Шкитина Е.И., Гилязова Ф.Х. Испытания импортного цеолита для очистки сжиженных углеводородных газов от серосодержащих соединений на оренбургском гелиевом заводе // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2010. № 12. С. 98.
4. ТУ 0272-022-00151638-99 с изм.1,2,3. Фракция этановая. Технические условия.

Selection and testing of new effective adsorbents in the enterprises of Gazprom dobycha Orenburg

UDC 622.279

Authors:

Olga A. Kalimeneva — Ph.D., head of the department; OKalimeneva@vunipigaz.ru

Galina V. Kirillova — senior researcher; GKirillova@vunipigaz.ru

VolgoUralNIPigaz, LLC, Orenburg, Russian Federation

Abstract

The results of the selection and testing of adsorbents, proposed for use in gas processing enterprises of Gazprom dobycha Orenburg were presented.

Materials and methods

Laboratory, pilot, and pilot testing of adsorbents.

Results

There are the results of the laboratory, pilot and pilot tests to replace the currently used adsorbents on more effective adsorbents of domestic production.

Conclusions

Domestic market of adsorbents is constantly updated; directional adsorbents appear which

is focused on the treatment of a particular ingredient. Constant research on the selection of the most effective adsorbents is necessary in conditions of import substitution at the enterprises of the gas industry.

Keywords

adsorbent, activated coal, performance, testing

References

1. Kel'tsev N.V. *Teoreticheskie osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Theoretical fundamentals of adsorption technology]. Moscow: Khimiya, 1976, 511 p.
2. Molchanov S.A., Samakaeva T.O. *Kompleksnaya podgotovka i pererabotka mnogokomponentnykh prirodnnykh gazov na gazokhimicheskikh kompleksakh*

- [Thus comprehensive multi-component treatment and processing of natural gas and chemical complexes]. Moscow: Nedra, 2013, 517 p.
3. Musavirova G.A., Kirillova G.V., Sorokina A.P., Shkитina E.I., Gilyazova F.Kh. *Ispytaniya importnogo tseolita dlya ochistki szhizhennykh uglevodorodnykh gazov ot serosoderzhashchikh*

- soedineniy na orenburgskom gelievom zavode* [Imported zeolite tests for liquified hydrocarbon gases treatment from sulfur-containing compounds at the orenburg helium plant]. Environment protection in oil and gas complex, 2010, issue 12, p. 98.
4. Technical conditions 0272-022-00151638-99 The fraction of ethane. Technical conditions.