

На правах рукописи

Бублей Анатолий Леонидович

**Разработка эффективных схем разделения метанолсодержащих
растворов в технологии подготовки газа и газового конденсата**

05.17.04

технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2009

Работа выполнена на кафедре Химии и технологии основного органического синтеза государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Тимошенко Андрей Всеволодович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Гартман Томаш Николаевич

доктор технических наук, доцент
Павлов Олег Станиславович

Ведущая организация: ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ».

Защита диссертации состоится 17 ноября 2009 г. в 14.30 в аудитории М-119 на заседании диссертационного совета Д 212.120.02 при Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу: 119571, Москва, пр-т Вернадского, д. 86.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу: Москва, пр-т Вернадского, д. 86.

Автореферат размещен на официальном сайте МИТХТ им. М.В.Ломоносова www.mitht.ru _____ октября и разослан _____ октября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук
Анохина Елена Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В связи с истощением разрабатываемых месторождений наблюдается тенденция к перемещению районов добычи углеводородного сырья в неосвоенные, труднодоступные районы. Добыча газа и сопутствующего газового конденсата в условиях Крайнего Севера требует применения химических реагентов, в первую очередь, метанола - ингибитора гидратообразования и диэтиленгликоля (ДЭГ), как осушающего агента. В результате образуется большое количество сточных вод, содержащих метанол и ДЭГ, утилизируемых либо путем сжигания, либо закачиванием в поглощающий пласт. Это приводит к негативному воздействию на окружающую среду и к потере дорогостоящих реагентов. Следует иметь в виду, что стоимость химических реагентов резко увеличивается из-за значительных транспортных расходов на их доставку к местам добычи. Применение многих широко распространенных в промышленности технологий в условиях промысла осложняется или становится невозможным из-за климато-географической специфики расположения газодобывающих предприятий и особенностей организации производственного процесса. Необходим постоянный поиск более совершенных технических решений, а также использование широкого спектра технологий, призванных увеличить экономическую эффективность добычи, подготовки газа и конденсата к транспорту, и максимально снизить техногенное воздействие на окружающую природную среду.

Цель работы: повышение технико-экономических показателей работы установок регенерации метанола и установок комплексной подготовки газа, разработка мер по снижению техногенной нагрузки на окружающую среду.

Основные задачи исследования. Разработка эффективной малостадийной технологии очистки промышленных стоков (в том числе метанол-содержащих) от эмульгированных и водонерастворимых примесей.

Усовершенствование технологии разделения воднометанольных растворов (снижение энергоемкости процесса регенерации воднометанольных растворов, обеспечение высокой степени извлечения метанола, снижение содержания метанола и диэтиленгликоля в сточных водах до суммарных концентраций менее 10 ppm).

Значительное сокращение количества промстоков, подлежащих безусловной утилизации.

Методы исследования. Для решения поставленной задачи в работе используются натурный эксперимент, количественный химический анализ, жидкостная хроматография, математическое моделирование работы массообменных аппаратов.

Научная новизна.

1. Установлено, что при электроэрозионной обработке промышленных метанолсодержащих водных стоков с последующим отстаиванием и фильтрацией происходит удаление из смеси нерастворимых компонентов, в том числе углеводов. При этом не разрушаются и практически не извлекаются из смеси метанол и диэтиленгликоль.
2. Исследованы основные закономерности процесса электроэрозионной обработки и выявлено, что главным фактором, определяющим глубину очистки и порог начала протекания деструктивных изменений, является удельная вложенная электрическая мощность.
3. Разработана принципиально новая технология очистки метанолсодержащих растворов и сточных вод техногенного происхождения от примесей (углеводороды, эмульгированные вещества, частично соли), основанная на сочетании электроэрозии и массообменных процессов.

Практическая значимость.

1. Предложены технические решения по модернизации существующих установок регенерации метанола, обеспечивающие увеличение выхода метанола на 5% и снижение энергопотребления на 8-9%.
2. Разработана, создана и пущена в эксплуатацию опытная установка по переработке метанолсодержащих стоков газоперерабатывающих предприятий.
3. ООО «Газпром добыча Ямбург» принято решение о включении в план модернизации производства проектирования и создания опытно-промышленной установки очистки воднометанольных растворов с регенерацией метанола, включающей стадию электроэрозионной обработки.

Апробация работы. Отдельные разделы диссертации докладывались на Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы и перспективы комплексного использования низконапорного газа в устойчивом развитии социальной сферы газодобывающих регионов», Надым, март 2003 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 печатные работы, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертационная работа включает в себя введение, 4 основные главы, заключение, приложения и библиографический список. Диссертация изложена на 197 страницах машинописного текста (включая приложения), содержит 72 таблицы, 59 рисунков и библиографию из 92 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, дано краткое описание структуры диссертации и содержания основных глав.

В первой главе приведены основные причины использования метанола и диэтиленгликоля (ДЭГ) при добыче, подготовке и транспортировке природного газа и конденсата, описано их влияние на экосистему. Представлен обзор литературы по методам очистки и разделения промышленных стоков. Проведено сопоставление методов и схем организации процесса очистки от различных видов загрязнений. Показано, что одним из наиболее эффективных методов очистки от углеводородов (нерастворимых и эмульгированных примесей) является электроэрозионная обработка в зернистом слое металлических гранул с последующей седиментацией получаемой суспензии (взвеси) путем отстаивания и фильтрацией. Применение зернистого слоя позволяет значительно увеличить эффективность эрозии, так как реализуются последовательные цепочки искровых разрядов, а электрическая дуга обладает стабилизирующими свойствами.

Исходя из литературного обзора, сформулированы задачи исследования:

- разработка эффективной и малостадийной технологии комплексной очистки воднометанольных растворов (смесей) сложного состава от водонерастворимых и эмульгированных примесей;
- разработка энергосберегающего технологического решения регенерации воднометанольных растворов, обеспечивающего высокую степень извлечения метанола для возврата его в технологический процесс, а также снижение содержания метанола и диэтиленгликоля в сточных водах до суммарных концентраций менее 10 ppm.

Вторая глава посвящена выбору технологической схемы комплексной очистки и разделения воднометанольных растворов (ВМР) сложного состава. Для выполнения основной задачи исследования была спроектирована и создана на производственной базе ГУП «НИЦ Плазматех» (г. Новомосковск) многофункциональная экспериментальная установка, организованная по блочно-модульному принципу. Для создания первых двух модулей - блоков подготовки искусственных воднометанольных смесей (ИВМС) и электроэрозионной очистки, была проанализирована существующая схема регенерации метанола на действующих установках комплексной подготовки газа (УКПГ) Заполярного газонефтеконденсатного месторождения (ГНКМ) ООО «Газпром добыча Ямбург», проведен отбор и анализ образцов воднометанольных растворов, поступающих на регенерацию. Полученная информация, с учетом литературных данных, позволила сделать вывод, что основным

углеводородным компонентом, загрязняющим реальные ВМР, поступающие на регенерацию на УКПГ Заполярного ГНКМ, является так называемый сеноманский конденсат. Из-за особенностей технологии подготовки газа, конденсат образует с воднометанольной фазой стойкую эмульсию типа «углеводороды в воде», и ВМР поступает на регенерацию практически в эмульгированном виде. По данным литературных источников сеноманский конденсат по своим свойствам во многом схож с дизельным топливом. Искусственная воднометанольная смесь (ИВМС), на которой отработывалась технология очистки от примесей, была максимально близка по составу и свойствам с реальным ВМР, подаваемым на регенерацию и содержала в своем составе соли, метанол, ДЭГ, углеводороды в виде стойкой эмульсии типа «углеводороды в воде». Во второй главе приведены также принципиальные схемы процесса электроэрозии, реактора электроэрозионного диспергирования (РЭД) (рис.1) и генератора импульсного напряжения. Реактор представляет собой диэлектрический сосуд 1 с парой электродов 2, между которыми засыпан слой металлических (железных) гранул 3. Очищаемую жидкость (4) подают в нижнюю часть РЭД и через сетчатое днище 7 заполняют реакционный объем. Через токоподводы 6 на электроды подают импульсное напряжение величиной до 600 В от генератора импульсного напряжения. Обработанная

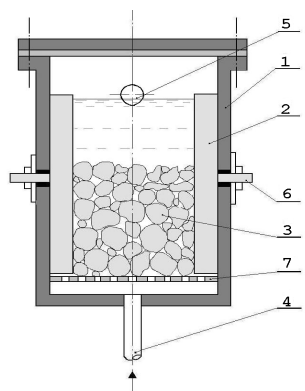


Рис. 1 – Схема реактора электроэрозионного диспергирования

жидкость отводится через верхнее отверстие 5 с последующим отстаиванием и фильтрацией. Приведена методика определения эффективной мощности, прикладываемой на электроды РЭД. Описаны основные положения и закономерности процесса очистки от углеводородов с применением электроэрозии, представлена качественная модель механизма процесса эрозии в импульсном разряде при электроэрозионной обработке. Приведены принципы расчета технологических и конструктивных параметров РЭД и отстойника-осветлителя. Показано, что одним из основных факторов, влияющих на степень очистки, является количество образовавшихся продуктов электроэрозии железа, перенесенных из реактора в отстойник-осветлитель вместе с очищаемой жидкостью. Определено, что механизм распада

полученной взвеси зависит от плотности агрегата «продукты электроэрозии железа + углеводороды». Выявлено, что определяющим фактором является соотношение масс «израсходованное железо/ $H_k C_m$ ». Для гравитационного отстаивания это соотношение должно быть больше, чем 1/10. Для достижения приемлемой скорости фронта осадка (10-20 мм/мин) этот фактор должен быть не менее 1/8. На практике и это соотношение, и степень очистки регулируется величиной электрической мощности,

подаваемой в реактор с генератора импульсного напряжения в процессе прохождения очищаемой жидкости через РЭД. КПД процесса обработки в РЭД зависит, в том числе, от паразитного шунтирования, связанного с проводимостью обрабатываемой жидкости. При концентрации солей на уровне 1 г/литр значение определяющего фактора, равного $1/10$, достигалось при интенсивности обработки равной $1,3 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$. При увеличении интенсивности обработки до $2,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ этот фактор увеличивался до $10/64$. Зависимость степени общей очистки от интенсивности обработки приведена на рис 2.

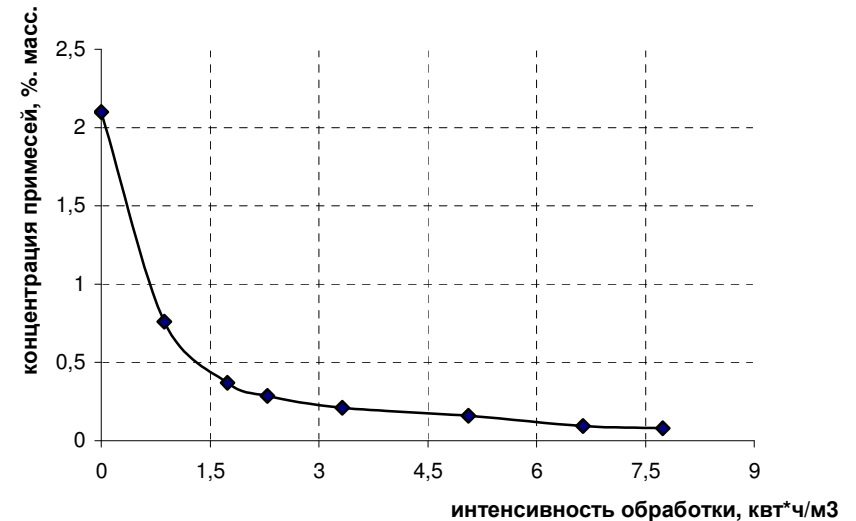


Рис. 2 – Количество остатка после выпаривания в зависимости от интенсивности электроэрозионной обработки

Анализ графика показывает, что при высоких энергетических уровнях обработки происходит уменьшение общего количества загрязнений, включая растворенные вещества. Однако это приводит к увеличению количества диспергированного железа и росту энергозатрат. Удовлетворительная степень очистки ИВМС от углеводородов со степенью их извлечения, равной 95%, достигается при уровне обработки $1,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$. Подтверждены (путем контроля за изменением концентрации аниона хлора) литературные данные о том, что кроме нерастворимых примесей, удаляемых практически полностью, так же происходит снижение концентрации растворимых солей. Кроме того, при всех режимах электроэрозионной обработки наблюдалось разрушение эмульсии «углеводороды в воде».

Успешная отработка рабочих параметров и режимов на модельных смесях позволила перейти к экспериментам на образце реального водно-

метанольных раствора (ВМР), отобранного на УКПГ-1С Заполярного месторождения ООО «Газпром добыча Ямбург». Для определения степени очистки от углеводородов использовали метод сравнительной жидкостной хроматографии. Снимали и сравнивали хроматограммы водной фазы исходного (рис.3)

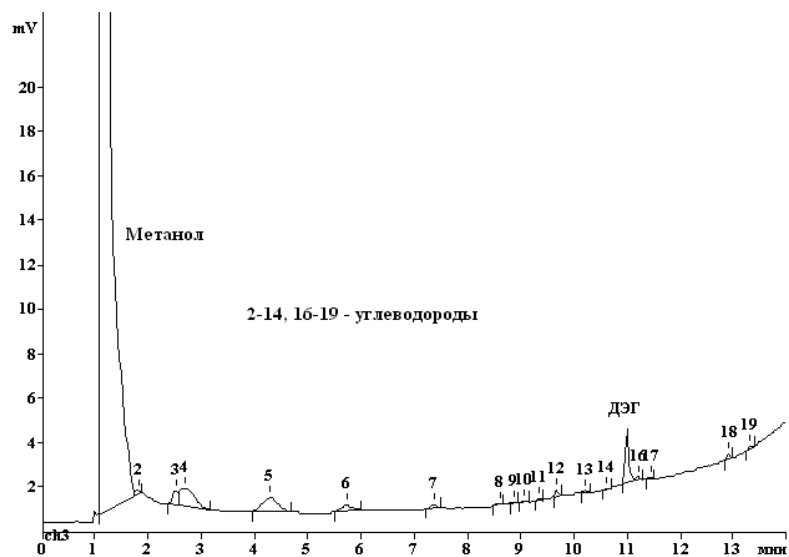


Рис. 3 – хроматограмма водной фазы исходного ВМР

и очищенного раствора (рис.4). Было установлено, что образец реального ВМР имеет меньшее солесодержание (140 мг/литр), чем искусственная ВМС и, как следствие, меньшую электропроводность. Это привело к уменьшению вкладываемой в реактор мощности в 2,3 раза при получении практически эквивалентного количества продуктов эрозии железа и сохранении степени очистки, что подтверждает вывод о зависимости КПД процесса электроэрозии от электропроводимости обрабатываемой жидкости. Химические анализы показали, что уменьшения концентрации целевого компонента – метанола при электроэрозионной очистке от углеводородов с умеренной интенсивностью (2,5 кВт·ч/м³) практически не происходит. Также не происходит и снижение концентрации ДЭГ.

Таким образом, разработанный метод пригоден для предварительной очистки воднометанольных стоков от углеводородной составляющей.

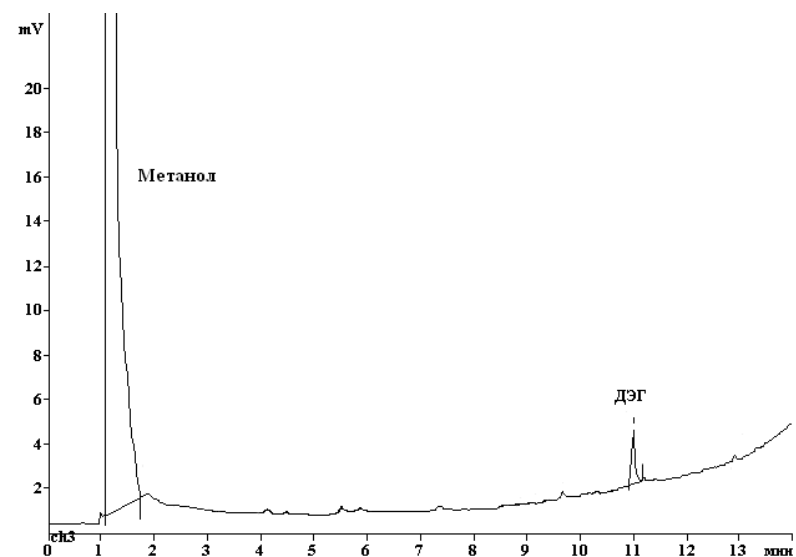


Рис. 4 – Хроматограмма водной фазы обработанного ВМР

Анализ литературных данных указывает на возможность применения ректификации, десорбции или их сочетания для дальнейшего разделения предварительно очищенной тройной системы «метанол-вода-ДЭГ». Был проведен синтез возможных схем разделения. Получено шесть схем, комбинирующих ректификацию с десорбцией (рис. 5), и четыре схемы, представляющие чисто ректификационные последовательности (рис. 6). Основываясь на предварительных оценках энергетической эффективности, устойчивости и управляемости было принято решение реализовать в составе опытной установки схему II.1 (рис. 5 г) как вариант последовательности «ректификация + десорбция (отдувка)» и схему III.1 (рис. 6 а) как вариант чисто ректификационной последовательности.

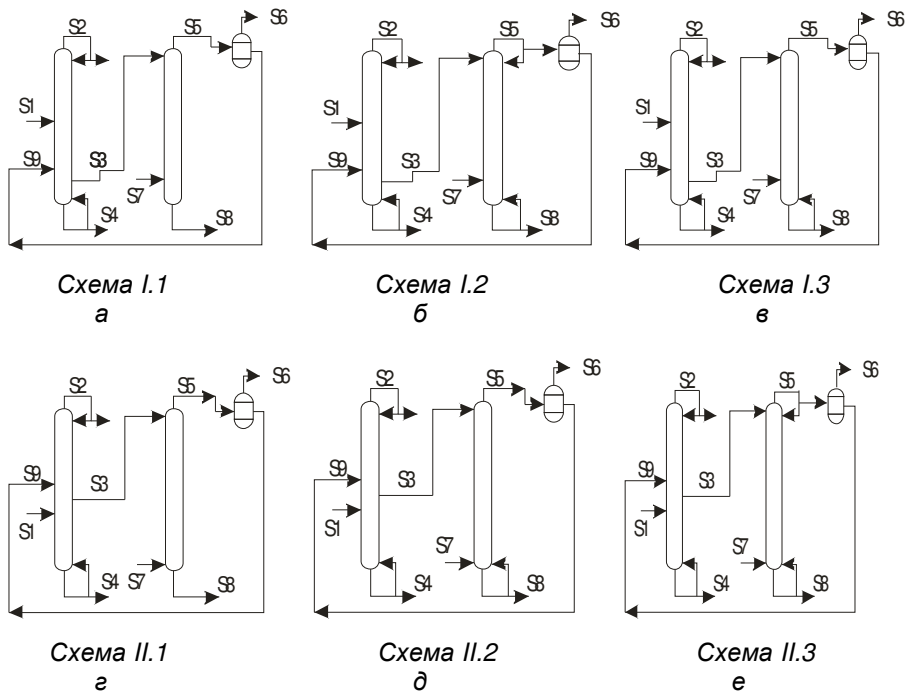


Рис.5 – Возможные варианты разделения трехкомпонентной смеси вода – метанол – ДЭГ с применением последовательности «ректификация + десорбция»

Обозначения:

- S1 исходный ВМР
- S2 95% метанол
- S3 боковой отбор
- S4 5% р-р ДЭГ
- S5 паро-газовая смесь
- S6 сырой газ отдувки (метан) на утилизацию
- S7 газ отдувки (метан)
- S8 очищенная вода
- S9 рецикл

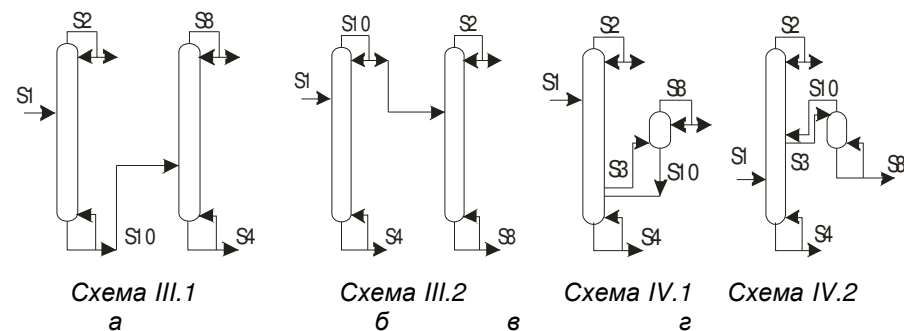


Рис. 6 – Возможные варианты разделения ректификацией трехкомпонентной смеси вода – метанол – ДЭГ

Обозначения:

S1 – S8 те же, что на рис. 5,
S10 вода с примесью метанола и ДЭГ на дальнейшее разделение

Из экономических соображений массообменный блок опытной установки был создан как универсальный, позволяющий реализовать оба варианта процесса («ректификация + ректификация» и «ректификация + десорбция (отдувка)» в минимальном количестве узлов и агрегатов. Проведенный анализ конструктивных параметров массообменных аппаратов показал, что обе схемы требуют наличия в первом массообменном аппарате 12 теоретических тарелок разделения, включая дефлегматор и куб. Значит, первая колонна может быть использована в обоих вариантах. В ходе выполненных экспериментов была определена схема организации процесса и параметры работы массообменного блока, при соблюдении которых происходит разделение метанола и ДЭГ с получением в кубовом остатке практически безметанольный раствор диэтиленгликоля в первой колонне. Также в виде конечных продуктов получается концентрированный метанол и вода с содержанием метанола ниже предела обнаружения (<0,001 % масс.) применяемых в ходе выполнения исследования методов анализа.

Таким образом, технологическая схема комплексной очистки и разделения ВМР сложного состава включает в себя последовательно соединенные:

- блок электроэрозионной очистки, состоящий из специального реактора, генератора импульсных напряжений, отстойника, фильтра и вспомогательного оборудования
- массообменный блок, состоящий из комплекса «ректификационная колонна + ректификационная колонна» либо «ректификационная колонна + колонна-десорбер» и вспомогательного оборудования

В третьей главе приведены результаты моделирования реальных режимов работы массообменного блока опытной установки. Сопоставительный анализ качества описания паро-жидкостного равновесия (ПЖР) в рассматриваемой многокомпонентной системе с неконденсируемыми газами показал, что наилучшей моделью является уравнение состояния Соава-Редлиха-Квонга (SRK) в модификации Панагиотопулоса-Рейда. Все расчеты проводились с помощью программно-ориентированного лицензионного комплекса PRO/II with Provision corp. SimSci. Для расчета параметров уравнения SRK в модификации Панагиотопулоса-Рейда для пяти бинарных пар использовалась база данных PRO/II. Для остальных бинарных составляющих ПЖР рассчитывалось по идеальной модели. Расчетным путем определялись параметры продуктовых потоков (состав и температура), которые сравнивались с данными, полученными опытным путем для идентичного режима. При моделировании различных режимов работы ректификационной колонны и колонны-десорбера опытной установки средняя относительная погрешность описания составов продуктовых потоков составила не более 0,74%, относительная ошибка описания температуры не превысила 4,56%. Таким образом, используемые модели парожидкостного равновесия и алгоритмы расчета колонн адекватно описывают экспериментальные данные.

В четвертой главе приведены результаты вычислительного эксперимента. Обоснован выбор оптимального технического решения для реализации в промышленном масштабе. Как уже упоминалось ранее, реальными объектами для изучения, сбора первичных материалов и исходных данных для настоящего исследования являлись установки регенерации метанола на газодобывающих промыслах ООО «Газпром добыча Ямбург». Сравнительный опыт применения насадочных и тарельчатых колонн в установках регенерации метанола в условиях наличия солей в регенерируемом ВМР даже на уровне концентраций порядка 1 г/л показывает, что эффективность работы тарельчатых колонн менее зависима от образования отложений на массообменных элементах. Тарельчатые колонны имеют больший межобслуживаемый ресурс по сравнению с колоннами насадочного типа с регулярной насадкой. Поэтому, для расчета промышленных колонных аппаратов в составе установок регенерации метанола, было решено использовать ректификационные колонны тарельчатого типа. Расчет колонн всех технологических схем произведен в проектно-проверочном варианте. При этом задается число реальных тарелок (задаем тарелки как клапанные, КПД = 0,6, гидравлическое сопротивление 0,007 кг/см², расстояние между тарелками 0,4 м), положение тарелки питания, расход и состав исходной смеси, давление по верху колонны. В питающем потоке задаются:

- количество питания 8 м³/час,
- концентрация метанола 15 % масс.,
- концентрация ДЭГ 0,3 % масс.

Основным критерием оптимизации являются энергетические затраты на разделение с учетом ограничений по составу потоков: содержание метанола в потоке дистиллята – 95 % масс., содержание ДЭГ в кубовом потоке — 5 % масс., содержания метанола и диэтиленгликоля в сточных водах в суммарной концентрации менее 10 ppm. Это общие спецификации для всех схем. При этом расчет конкретных схем обладает и некоторыми специфическими особенностями.

Первой проанализированной схемой была последовательность I.1 (рис.5 а) с использованием предварительной отгонки в колонне с боковым отбором в паровой фазе ниже тарелки питания и с последующей десорбцией (отдувкой) метанола метаном в колонне без кипятильника и дефлегматора. Расчеты показывают, что для схемы I.1 существует минимум функции зависимости тепловой нагрузки в колонне T1 от номеров тарелки питания и бокового отбора при различных значениях температуры и давления в колонне T2. При этом значение минимума функции тепловой нагрузки в зависимости от номера тарелки питания увеличивается как с ростом давления в колонне T2 (рис. 7), так и с ростом температуры подачи метана (рис. 8). При соблюдении требуемого качества потоков энергозатраты на разделение в структуре I.1 составляют порядка 14 МВт. Такой режим работы колонны T1 в схемах типа I явно не целесообразен. Снижение энергозатрат на разделение происходит при расположении отбора выше тарелки питания в паровой фазе. Расчеты показывают, что энергозатраты падают до 4,3 МВт. Однако при сохранении требований по концентрации ДЭГ резко увеличивается концентрация метанола в боковом отборе. Практически она мало отличается от концентрации в исходной смеси и составляет около 15 %.

Таким образом, проведенные расчеты позволяют сделать вывод, что в целом все схемы группы I, включающие в свой состав колонну с боковым отбором в паровой фазе, не могут обеспечить нужного качества продуктов при «разумных затратах».

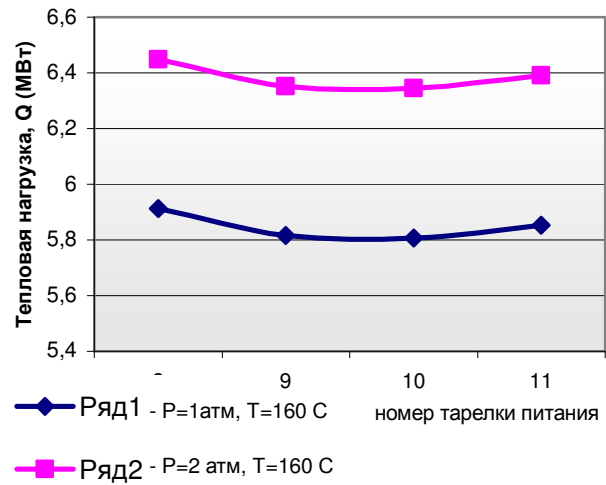


Рис. 7 – Зависимость тепловой нагрузки T1 от давления в колонне T2 при температуре подачи метана 160 C, N_{Б0} – 19

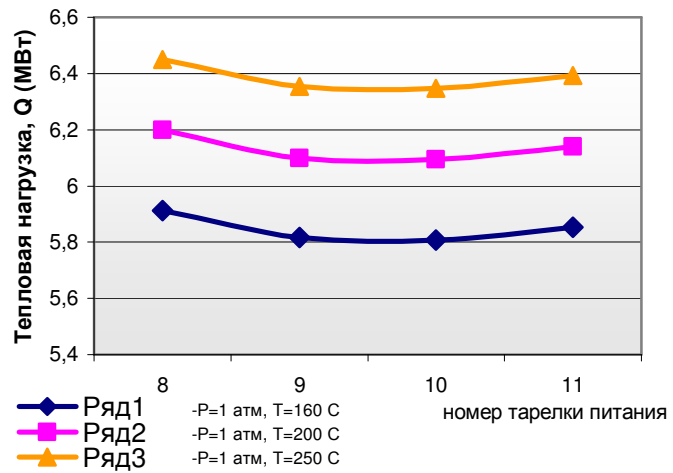
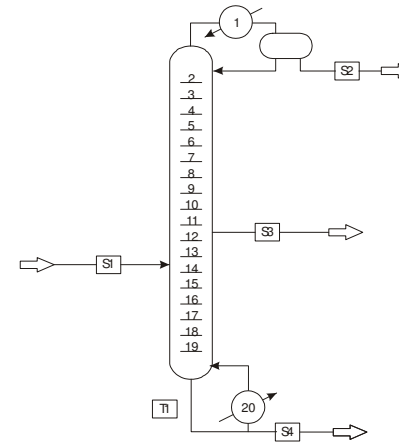


Рис. 8 – Зависимость тепловой нагрузки T1 от температуры газа отдувки (метана) при давлении 1 атм. в колонне T2, N_{Б0} – 19

С учетом литературных данных был рассмотрен другой вариант организации процесса в колонне Т1. А именно – с отбором бокового выше зоны питания в жидкой фазе. На рис. 9 представлена схема колонны



с боковым отбором в жидкой фазе выше зоны питания. На рисунке 10 изображена диаграмма зависимости тепловой нагрузки от положения тарелки питания и тарелки бокового отбора в колонне Т1. Видно, что существует достаточно обширная зона минимального значения тепловой нагрузки. Однако с учетом ограничений на концентрацию метанола в кубе потребовалось провести дополнительную оптимизацию.

Рис. 9 – Колонна с боковым отбором в жидкой фазе выше зоны питания

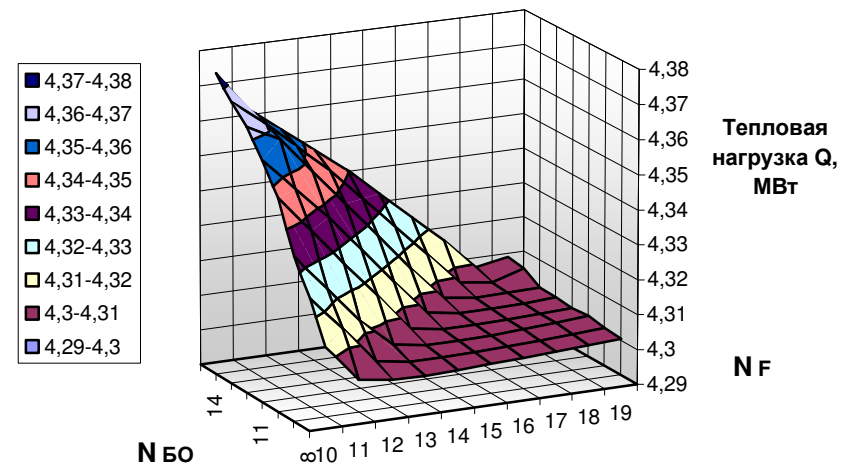


Рис. 10 – Объемная диаграмма зависимости тепловой нагрузки от положения тарелки питания и бокового отбора в колонне Т1 с боковым отбором в жидкой фазе выше зоны питания

Варьируя флегмовое число и величину бокового отбора, было определено оптимальное расположение тарелок питания и отбора, обеспечивающие минимальные тепловые нагрузки (табл. 1) с соблюдением ограничений по концентрации метанола в кубовом продукте (табл. 2).

Таблица 1 – Оптимальные параметры работы колонны Т1 с боковым отбором в жидкой фазе выше тарелки питания

Колонна	Давление верха, кг/см ²	Т верха, °С	Т низа, °С	Число тарелок	N _F /N _{Б0}	R	Тепловые нагрузки, МВт		Диаметр м
							Q _{конд.}	Q _{кип.}	
Т1	1,0	65,0	104,1	20	13/11	11,2	-4.24	4.31	1,5

Видно, что заданные спецификации выполняются при существенно более низких нагрузках на кипятильники колонны Т1, чем при отборе в паровой фазе. В оптимальном режиме нагрузка составляет 4,3 МВт при диаметре аппарата 1,5 м и числе реальных тарелок 20.

Таблица 2 – Зависимость концентрации метанола в кубе от положения тарелки питания в колонне Т1 с боковым отбором в жидкой фазе выше тарелки питания

N _F	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
C _{MeOH} (% масс.)	1,03* 10 ⁻⁰⁶	4,51* 10 ⁻⁰⁶	1,97* 10 ⁻⁰⁵	8,59* 10 ⁻⁰⁵	4,0* 10 ⁻⁰⁴	1,6* 10 ⁻⁰³	7,1* 10 ⁻⁰³	3,08* 10 ⁻⁰²	0,14	0,65

Таким образом, при любых вариантах организации отдувки, именно схема, включающая Т1 с боковым отбором в жидкой фазе выше точки питания, обеспечивает наименьшие энергозатраты и заданное качество продуктов. Поэтому был сделан переход к схемам типа II, путем добавления к разработанному аппарату Т1 различных по организации процессов десорбции или ректификации. Рассмотрим схему II.1 со сложной колонной Т1 и десорбером (рис. 5 г). Предусмотрено применение в качестве десорбирующего агента природного газа. Была проведена оптимизация работы схемы по энергозатратам. В качестве варьируемых параметров принята температура и расход газа отдувки. Число реальных тарелок в колонне Т2 – 15. С увеличением температуры газа отдувки со 160 до 240 °С требуемое количество десорбента сокращается с 11725 до 8503 кг/ч, при этом возрастает величина рециркуляционного потока (S9) с 841 до 1371 кг/ч. Энергозатраты в колонне Т1 практически не зависят от количества рецикла и находятся на уровне 4,35 МВт. Оптимальные параметры работы для схемы II-1 приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Оптимальные технологические и конструктивные параметры работы колонн схемы II.1. Температура подачи метана 200 °С, расход метана 9377,4 кг/ч.

Колонна	Т верх, °С	Давление верха, кг/см ²	Т низа, °С	Число тарелок	N _F /N _{Б0}	R	Тепловые нагрузки*, МВт		Диа метр , м
							Q _{конд.}	Q _{кип.}	
T1	65,0	1,0	104,1	20	10,14/12	11,1	-4,194	4,346	1,5
T2	54,4	1,0	51,5	15	1 и 15	—	—	—	1,7

* без учета подогрева природного газа (1,163 МВт)

С учетом тепла, затрачиваемого на подогрев природного газа, суммарная тепловая нагрузка для схемы II-1 составляет 5,51 МВт. Другие варианты организации процесса десорбции (подвод тепла посредством установки на колонну T2 подогревателя–кипяtilьника – схема II-2, оснащение колонны T2 кипяtilьником и дефлегматором – схема II-3) имеют худшие показатели по величине тепловой нагрузки по сравнению со схемой II-1. В оптимальном варианте они составляют 6,14 МВт и 6,29 МВт соответственно. Рассматривалась также схема II-3а, отличающаяся от схемы II-3 отсутствием отдувки метаном и представляющая собой чисто ректификационную последовательность. Тепловая нагрузка для схемы II-3а равна 6,36 МВт. Расчетное исследование показало, что в случае комбинации сложной колонны с боковым отбором и десорбера необходимое качество получаемой «продуктовой» воды достигается только при расположении бокового отбора выше зоны питания. Боковой поток отбирается в жидкой фазе. Этими свойствами обладают схемы класса II. Однако эти технологические решения значительно отличаются друг от друга по энергозатратам и конструкционным параметрам колонн (табл. 4).

Таблица 4 – Сопоставительные данные для схем класса II (рис.5)

Схема	Наличие аппаратов			Отдувоч- ный агент	Расход агента, кг/ч	ΣQ _{вип.} , МВт	Диаметры, м	
	СК	Кипяти- льник T2	Дефлег- матор T2				T1	T2
II.1	+	–	–	CH ₄	9377	4,35	1,5	1,7
II.2	+	+	–	CH ₄	429,5	6,14	1,5	1,0
II.3	+	+	+	CH ₄	429,5	6,27	1,5	1,0
II.3а*	+	+	+	Нет	0	6,36	1,5	1,0

* организация процесса аналогична схеме III.3, отличается отсутствием отдувки

При этом высота аппаратов изменяется незначительно, поскольку число ступеней контакта во всех вариантах фиксировано. Основным недостатком схемы II.1 является наличие больших объемов сырого природного газа с низким давлением. Варианты II.2, II.3 подразумевают применение значительно меньших объемов природного газа - метана для процесса отдувки. Однако за счет необходимости поддержания в десорбере T2 режима кипения, они характеризуются более высокими энергозатратами. Эти варианты близки по энергозатратам. Близок к ним по энергозатратам и вариант II.3а. Это вполне объяснимо, поскольку во всех случаях II.2 – II.3а мы имеем дело с несколько различными методами проведения дистилляции и ректификации. Колонна T2 в варианте II.2 работает в режиме непрерывной дистилляции в токе инертного газа. Колонна T2 в варианте II.3 работает в режиме ректификации в токе инертного газа. Колонна T2 в варианте II.3а работает в режиме простой ректификации. Поскольку перегонка и ректификация с инертным газом являются аналогом этих процессов при пониженном давлении (вакууме), то собственно разница в энергозатратах (до 3,67%) определяется разной организацией одного и того же процесса.

Таким образом, подводя итог сопоставлению схем I и II классов, включающих десорбцию газом, можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальной для реализации на практике является схема II.1, включающая в себя сложную колонну с боковым отбором в жидкой фазе (20 реальных тарелок) и колонну-десорбер без кипятильника и дефлегматора (15 реальных тарелок).

Наряду со схемами «ректификация+десорбция» были подвергнуты оптимизации и анализу четыре варианта организации процесса очистки водных промстоков от метанола и ДЭГ только ректификацией. Для оптимизации работы этих схем было проведено исследование, направленное на выявление необходимого числа ступеней разделения, флегмового числа, определения зоны питания. Схема III.1 (рис. 6 а) работает с последовательным выделением метанола и воды в виде дистиллятов. Оптимизация зон ввода питания в колонны схемы III.1 показала, что минимальные энергозатраты в кубе колонны T1 достигаются при подаче сырьевого потока на 8-ю тарелку. Диаметры обеих колонн относительно не велики и равны 1,3 м. Суммарные энергозатраты в кубах колонн T1 и T2 составляют 7,25 МВт. Эта величина существенно выше, чем для схем, рассмотренных выше и предусматривающих отдувку остаточного метанола природным газом. Схема III.2 (рис. 6 б) также состоит из двух простых ректификационных колонн, но работает с выделением раствора ДЭГ в качестве кубового продукта колонны T1, очищенной воды как кубового продукта колонны T2. Анализ возможности получения продуктов заданного качества показал, что колонна T1 должна иметь 6 тарелок, а T2 – 20 тарелок. Как и ранее число тарелок включает в себя и кипятильник и дефлегматор. Наиболее эффективными режимами с точки зрения расположения зоны питания являются варианты, когда питание в T1 подают на 5-ю тарелку, а в T2 на 8-ю тарелку. В целом, схема имеет высокие

энергозатраты, которые превышают даже значения, полученные для схемы III.1 (7,37 против 7,25 МВт).

На следующем этапе исследования, с целью снижения затрат на разделение были предложены комплексы ректификации смеси метанол-вода-диэтиленгликоль с частично связанными тепловыми и материальными потоками и проведен анализ их эффективности. Прообразами этих комплексов явились схемы III.1 и III.2. Сложная колонна схемы IV.1 (рис. 6 в) имеет боковую укрепляющую секцию, расположенную ниже зоны питания. В отличие от последовательностей из простых колонн, в которых отсутствует обратная связь, комплекс IV.1 требует оптимизации и по зоне отбора в боковую секцию, и по количеству бокового отбора. Проведенное исследование показало, что достичь минимальных значений выбранного критерия (энергозатрат на разделение) можно при нескольких комбинациях расположения тарелок питания и бокового отбора (рис. 11). Однако при этом не для всей этой области обеспечивается требуемое качество продуктовых потоков. Оптимум (5,86 МВт), с учетом ограничений, достигается при подаче питания на 5 или 6-ю тарелку и боковым отбором в паровой фазе с 18 тарелки в количестве 6100 кг/ч.

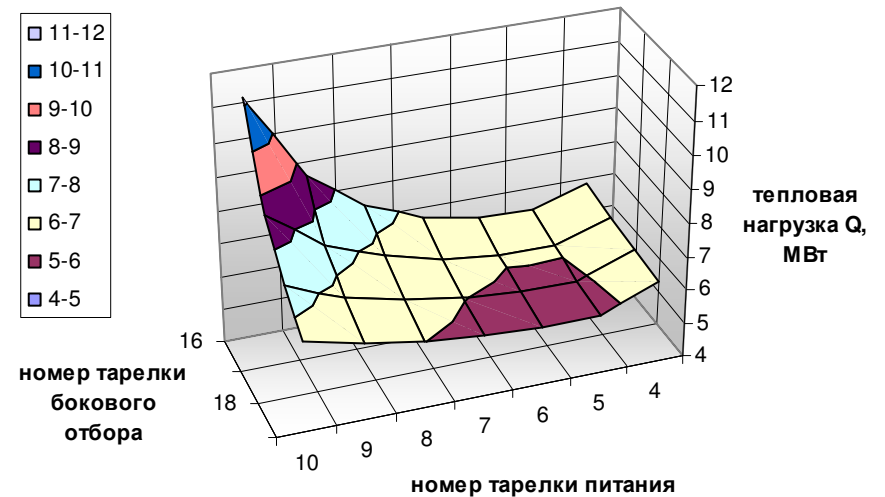


Рис. 11 – Объемная диаграмма зависимости тепловой нагрузки от положения тарелки питания и отбора в боковую секцию (при фиксированном количестве бокового отбора в 6100 кг/час)

В табл. 5 представлены оптимальные параметры работы схемы IV.1.

Таблица 5 – Оптимальные технологические и конструктивные параметры работы колонны (ОК) с боковой укрепляющей секцией (БС) схемы IV.1

Колонна	Давление верха, кг/см ²	Т верха, °С	Т низа, °С	Число тарелок*	N _F /N _{Б0}	R	Тепловые нагрузки, МВт		Диаметр, м
							Q _{конд.}	Q _{кип.}	
ОК	1,0	65,0	104,1	20	6/18	3,8	-1,93	5,86	1,5
БС	1,0	99,1	99,8	6	—	0,02	-3,86	—	1,3

Аналогичное исследование было проведено и для схемы IV.2 (рис.6 г), но этот вариант оказался более энергоемким, чем комплекс IV.1 (Q_{кип} = 6,13 МВт). При этом он менее энергоемок, чем любая схема ректификации из простых колонн. Сопоставительные результаты по ректификационным схемам III, IV представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Сопоставительные данные для схем класса III и IV (рис. 6)

Схема	Диаметры, м			ΣQ _{кип.} , МВт
	T1	T2	БС	
III.1	1,3	1,3	—	7,23
III.2	1,3	1,3	—	7,37
IV.1	1,5	—	1,3	5,86
IV.2	1,8	—	1,0	6,14

Видно, что технологическая схема IV.1, представляющая собой сложную колонну с боковой укрепляющей секцией, расположенной ниже зоны питания, обладает минимальными затратами на очистку водных промстоков. Отмечу, что этот вариант является предпочтительным и по отношению к вариантам II.2 – II.4, поскольку не требует специальных мероприятий по рециркуляции воднометанольного потока и утилизации сырого абгаза.

Таким образом, анализ разделения смеси метанол-вода-диэтиленгликоль в ректификационных последовательностях и комплексах позволяют рекомендовать для дальнейшей проработки вариант IV.1, представляющий собой сложную колонну с боковой укрепляющей секцией, которая расположена ниже зоны питания.

Так как состав исходного питания значительно влияет как на оптимальную структуру установки, так и на параметры работы индивидуальных аппаратов, было предпринято исследование, в котором изменяли состав питания по ДЭГ и метанолу, и оценивали их влияние на энергопотребление схем. Концентрация ДЭГ принята на уровне минимальной и максимальной за время наблюдения на УКПГ-1С ЗГНКМ

(соответственно 0,07% и 0,62% масс.) Максимальная концентрация метанола была задана на уровне 15 % масс. (при этом значении выполнялись работы на экспериментальной установке), минимальная – на уровне 4,1% (это уровень, при котором закачка в поглощающий горизонт уже не допустима). Также рассмотрен усредненный состав питания. В качестве объектов было рассмотрено только две схемы - II.1 и IV.1, поскольку именно эти варианты ранее показали свою энергетическую эффективность.

Для схемы II.1 минимальными затратами на разделение в 4,14 МВт характеризуется вариант с максимальными концентрациями и ДЭГ, и метанола в исходной смеси. Напротив, максимальные затраты - 4,91 МВт характерны для разделения наиболее разбавленных растворов (0,07% ДЭГ и 4,1 % метанола). Общий разброс по энергетике на очистку 8 м³ промстоков составляет 18,6 % по отношению к минимальному энергопотреблению. Дополнительные затраты на подогрев метана до 200 °С составляют 1,12 – 1,27 МВт в зависимости от его расхода.

Для схемы IV.1 минимальными затратами на разделение в 5,5 МВт также характеризуется вариант с максимальными концентрациями ДЭГ и метанола в исходной смеси. Наибольшие энергозатраты – 6,71 МВт требуются при разделении растворов с низкими концентрациями загрязнителей, что выше значений аналогичного разделения для варианта II.1 (4,91+1,27= 6,18 МВт). Относительная разница в энергопотреблении между схемами II.1 и IV.1 по максимальным значениям составляет 8,58%, по минимальным значениям 4,56%. Очевидно, что во всем исследованном диапазоне концентраций вариант IV.1 несколько более энергоемок, чем II.1. Однако этот недостаток полностью компенсируется высокой устойчивостью работы схемы IV.1 при изменении составов питания, отсутствием необходимости утилизации больших объемов сырого метанол-содержащего природного газа. Таким образом, анализ вариантов IV.1 и II.1 на устойчивость работы при изменении исходных составов питания показал, что обе эти технологии вполне работоспособны.

Далее был проведен анализ полученных результатов и выбор оптимального технического решения для реализации на практике. Для удаления основной части водонерастворимых и эмульгированных примесей из поступающего на разделение воднометанольного раствора сложного состава с дальнейшим осветлением полученной суспензии предполагается использовать последовательность «РЭД – отстойник – фильтр». Выделение метанола из предварительно очищенного воднометанольного раствора производить массообменными методами.

В заключение следует отметить, что на основании выполненных исследований возможно создание функциональной комплексной опытно-промышленной технологической установки, имеющей в своем составе систему очистки от примесей «реактор электроэрозионного диспергирования – отстойник-фильтр», массообменный модуль и дополненную блоком огневого обезвреживания жидких отходов и системой

утилизации твердых отходов. Возможны два принципиальных варианта реализации, отличающиеся организацией работы массообменного модуля: на основе последовательности «ректификация + ректификация» (блок – схема на рис.12) и последовательности «ректификация + десорбция» (рис.13)

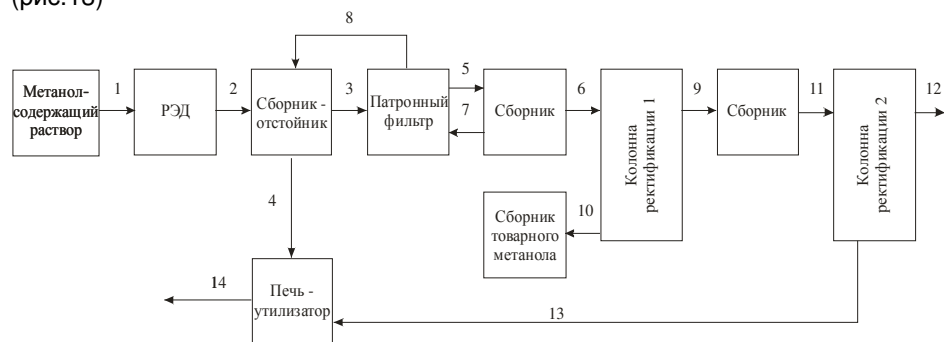


Рис. 12 – Блок-схема опытно-промышленной установки (доочистка от метанола ректификацией)

1 – метанолсодержащий раствор; 2 – суспензия после РЭД; 3 – осветленная суспензия, 4 – шлам на сжигание; 5, 6 – очищенная жидкость; 7 – промывка фильтра; 8 – промывные воды; 9, 11 –раствор ДЭГ; 10 – товарный метанол; 12 – очищенная вода; 13 – раствор ДЭГ 4–6% на утилизацию; 14 – отожженный шлам.

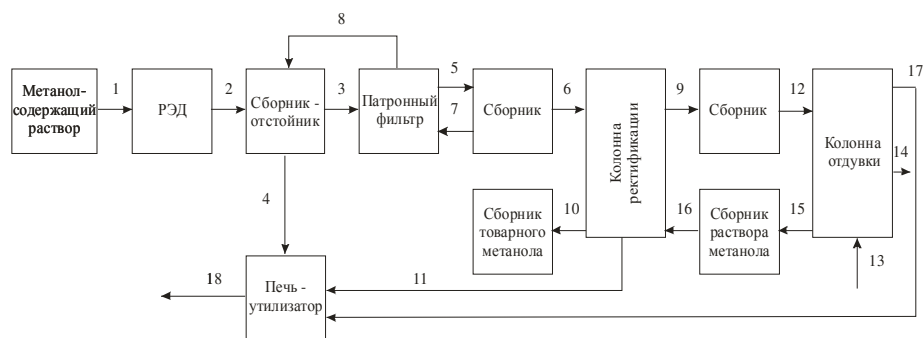


Рис. 13 – Блок-схема опытно-промышленной установки (доочистка от метанола десорбцией)

1 – метанолсодержащий раствор; 2 – суспензия после РЭД; 3 – осветленная суспензия, 4 – шлам на сжигание; 5, 6 – очищенная жидкость; 7 – промывка фильтра; 8 – промывные воды; 9, 12 –раствор метанола 1–3%; 10 – товарный метанол; 11 – раствор ДЭГ на утилизацию; 13 – воздух или метан; 14 – очищенная вода; 15, 16 – раствор метанола; 17 – воздух или метан на утилизацию; 18 – отожженный шлам

Оба процесса достаточно устойчивы в широком интервале изменения составов питания. Окончательное решение по выбору варианта возможно принять на этапе проектной проработки исходя из условий конкретной площадки. Безусловной утилизации требует только 4 – 6% раствор ДЭГ в воде. Количество этого раствора зависит от концентрации ДЭГ в исходном сырье и в среднем составляет 470 кг/ч. Этот поток может быть подвергнут огневому обезвреживанию, либо утилизирован по другой схеме (например совместно с хозяйственно-бытовыми стоками).

Выводы

На основании проделанной работы можно сформулировать ряд выводов:

1. Анализ работы существующих установок регенерации метанола показал, что увеличение эффективности их работы возможно как за счет увеличения степени очистки в первую очередь от нерастворимых и эмульгированных примесей, так и за счет повышения эффективности работы массообменной системы разделения.
2. Впервые показано, что после обработки загрязненных водно-метанольных растворов путем пропусканием жидкости через зернистый слой железных гранул в реакторе электроэрозионного диспергирования (РЭД) происходит очистка от нерастворимых, эмульгированных примесей углеводов с сохранением практически неизменных концентраций метанола и нежелательной примеси - диэтиленгликоля (ДЭГ).
3. Показано, что технологическая последовательность «РЭД-отстойник-фильтр» позволяет отделить и извлечь в связанном виде (продукты электроэрозии железа + углеводороды = шлам) 95% и более процентов исходных углеводов.
4. Так как низкая концентрация ДЭГ в разделяемой системе «метанол-вода-ДЭГ» не позволяет качественно разделить смесь в трехотборной колонне необходимо применение массообменных комплексов класса «ректификация + десорбция» или «ректификация + ректификация».
5. Из 10 синтезированных схем выявлено по одной схеме каждого класса, обладающих минимальными энергетическими затратами. Выбор варианта для практической реализации требует экономической проработки и учета условий конкретной площадки.
6. Разработана гибкая схема усовершенствованного процесса регенерации метанола, которая увеличивает эффективность работы установок, позволяет организовать замкнутый цикл водопотребления и значительно сократить объем промстоков, направляемых на утилизацию

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. *Андреев, О.П.* Новая технология переработки метанолсодержащих вод техногенного происхождения / О.П. Андреев, А.К. Арабский, А.Л. Бублей и др. // Газовая промышленность. – 2004. – №10. – С.44-47.
2. *Тимошенко, А.В.* Повышение эффективности регенерации метанола на газодобывающих предприятиях / А.В. Тимошенко, Е.А. Анохина, А.Л. Бублей и др. // Химическая промышленность сегодня. – 2008. – №9. – С. 37-40.
3. *Андреев, О.П.* Опытно-промышленная установка производства метанола для ГНКМ как прототип перспективной технологии промышленного использования низконапорного газа / О.П. Андреев, А.Г. Бан, А.Л. Бублей // Проблемы и перспективы комплексного использования низконапорного газа в устойчивом развитии социальной сферы газодобывающих регионов: Материалы Всеросс. науч.-практич. конф. (Надым, март 2003 г.). – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2003. – С. 202-213.

Сдано в печать 14.10.2009 г.

Формат 60×90/16.
Тираж 100 экз. Заказ № _____
Издательство «Тривант»