

представители ароматических кислородсодержащих соединений были идентифицированы ранее в составе масляных компонентов ОВ дмитриевского ГС [1].

Таким образом, впервые показано, что через сульфидные мостики в молекулах асфальтенов и смол растворимого ОВ дмитриевского ГС связаны насыщенные и ароматические УВ и ГОС. Показано, что набор «серосвязанных» соединений в молекулах асфальтенов шире, чем набор «серосвязанных» соединений в молекулах смол. Полученные результаты расширяют представления о составе ОВ и имеют значение при выборе направлений комплексной переработки ГС.

Литература

1. Коваленко Е.Ю., Король И.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Состав растворимого органического вещества горючего сланца Дмитриевского месторождения Кузбасса // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – Томск, 2017. – Т. 328. – № 12. – С. 94–104.
2. Чешкова Т.В., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 4) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – Томск, 2017. – Т. 328 – № 8. – С. 6–15.
3. Curiale J.A., Curtis J.B. Organic geochemical applications to the exploration for source-rock reservoirs – A review // Journal of Unconventional Oil and Gas Resources. – 2016. – V. 13. – P. 1–31.
4. Demirbas A. Conversion of oil shale to liquid hydrocarbons // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. – 2016. – V. 38. – № 18. – P. 2698–2703.
5. Peng P., Morales Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages // Energy and Fuels. - 1997. - V. 11. - P. 1171 - 1187.
6. Wood D.A., Hazra B. Characterization of organic-rich shales for petroleum exploration & exploitation: A review-Part 2: Geochemistry, thermal maturity, isotopes and biomarkers // Journal of Earth Science – 2017. – V. 28. – № 5. – P. 758-778.

РАЗРАБОТКА УСТАНОВКИ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННОГО ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ВАНКОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Б.В. Пушнов

Научный руководитель - доцент И.М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Сырой углеводородный газ содержит конденсат, воду с растворенными в ней солями, вызывающие коррозию, образование гидратов и конденсатных пробок, препятствующих нормальной транспортировке газа. В связи с этим важнейшим процессом обеспечения безгидратного и безконденсатного режима транспортирования газа является его осушка абсорбционным способом.

Основной проблемой эксплуатации установок абсорбционной осушки газа является загрязнение абсорбента солями, высококипящими тяжелыми углеводородами, продуктами коррозии и термического разложения гликоля, компрессорным маслом [1]. Применение загрязненного гликоля снижает качество осушки газа, увеличивает потери гликоля из-за вспенивания, скорость коррозии трубопроводов и оборудования, что приводит к увеличению эксплуатационных затрат [2].

По своему происхождению компоненты, загрязняющие триэтиленгликоль, можно разделить на примеси, попадающие в установку осушки вместе с газом (частицы глины и песка, соли, тяжелые углеводороды, компрессорное масло) и образующие шлак черного цвета, и продукты разложения и окисления триэтиленгликоля, возникающие в процессе эксплуатации [1]. Отсюда следует, что примеси можно предупреждать путем использования сепараторов с высокой степенью разделения фаз, а также фильтров тонкой очистки насыщенного гликоля [5]. Однако, как показывает производственный опыт, их применение недостаточно для предотвращения загрязнения гликоля.

В процессе регенерации гликоли подвергаются воздействию высоких температур. При достижении определенной температуры, меньшей температуры кипения чистых растворов, гликоли вследствие термической нестабильности начинают разлагаться [3]. В связи с этим из гликоля не могут быть полностью выделены высококипящие тяжелые углеводороды в процессе регенерации. Их накопление в гликоле приводит к образованию эмульсии, осаждаемой в виде пленки на поверхности жаровых труб испарителя блока регенерации. Под действием высоких температур происходит разложение пленки. Образующиеся при этом кислоты вызывают коррозию оборудования, а продукты коррозии, накапливаясь в гликоле, усугубляют вышеописанные процессы [3].

Шлам, образующийся из продуктов разложения гликоля и тяжелых углеводородов, может забивать теплообменники, внутренние устройства абсорберов и фильтров. Забивание контактных элементов абсорберов приводит не только к их износу, но и к ухудшению массообмена между газом и гликолем, уменьшению перепада давления на установке, снижению общей эффективности процесса осушки. Кроме того, уменьшение проходного сечения внутренних устройств абсорбера из-за их забивания приводит к увеличению скорости газового потока, что, в свою очередь, способствует вспениванию гликоля и его потерям из технологической системы.

Накопление солей существенно снижает коррозионную стойкость технологического оборудования. Соли откладываются на жаровых трубах испарителей установок регенерации гликоля, в рекуперативных теплообменниках, на фильтрах [4].

Изменения в триэтиленгликоле отчетливо проявляются уже через непродолжительный период эксплуатации. Вначале бесцветный, гликоль приобретает коричневую окраску, а спустя примерно 1000 часов становится темно-черным. Черный шлам начинает образовываться через 200–300 часов. После этого гликоль все

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

больше и больше мутнеет, его консистенция заметно меняется. Спустя приблизительно 2500 часов наступает образование геля и наблюдается повышение вязкости [6].

С целью экономии ресурсов и сокращения загрязнения окружающей среды необходимо сократить до минимума расход гликоля. Для сокращения эксплуатационных затрат, а также загрязнения окружающей среды необходимо продление срока службы гликоля путем его комплексной очистки.

Для оценки влияния примесей на абсорбционную способность триэтиленгликоля и для разработки оптимального способа его очистки с использованием методов газовой хроматографии/масс-спектрометрии, прямого масс-спектрометрического анализа, элементного анализа, титриметрии, фотоколориметрии, рентгенофлуоресцентной спектрометрии был определен компонентный состав регенерированного абсорбента. В триэтиленгликоле выявлено наличие диэтиленгликоля, этиленгликоля, гексаэтиленгликоля, краун-эфиров, монометилвых эфиров, моноэтиловых эфиров, формальдегида, ацетальдегида, кетонов, муравьиной и уксусной кислот, метанола, этилена, ионов железа, натрия, кальция, меди, бария, сульфид-ионов, хлорид-ионов, гидроксид-ионов, взвешенных частиц оксида железа. При выборе способа очистки рабочего абсорбента учитываются полученные результаты исследований качественного состава примесей.

Из отечественных разработок наиболее полно провести комплексную очистку гликоля позволяет процесс дистилляции (выпаривания).

Предлагаемый вариант модернизации действующей установки абсорбционной осушки газа включает в себя собственную систему регенерации ТЭГа (колонну регенерации К-1 со встроенным рекуперативным теплообменником «РТЭГ–НТЭГ», печь подогрева гликоля, аппарат воздушного охлаждения паров верха колонны, рефлюксную емкость, насосы подачи НТЭГа и орошения в колонну, вакуумный насос для создания вакуума в системе, насосы отвода с установки охлажденного в рекуперативном теплообменнике РТЭГа) и блок очистки части регенерированного гликоля).

Насыщенный ТЭГ, поступающий на регенерацию, делится на два потока. Основной поток поступает непосредственно на регенерацию – в межтрубное пространство рекуперативного теплообменника, встроенного в нижнюю часть колонны регенерации К-1 для предварительного подогрева. Остальная часть потока направляется на блок очистки в качестве хладагента для конденсации паров очищенного ТЭГа и рабочей жидкости вакуум-насоса ВН-2, создающего вакуум в системе очистки (более глубокий по сравнению с вакуумом системы регенерации), после чего с более высокой температурой также поступает на регенерацию, т.е. в колонну К-1.

Основным элементом блока очистки является колонна К-2 с входящими в нее секциями: дефлегматора, массообмена и испарителя.

В качестве сырья, поступающего на очистку, используется часть горячего раствора регенерированного ТЭГа, подаваемого в колонну К-2 в испарительную секцию (под секцию массообмена).

В испарителе происходит полное испарение гликоля в условиях глубокого вакуума. Выделившиеся при этом соли и механические примеси оседают в нижней части испарителя, после чего стекают в солесборник Е. Пары ТЭГа из испарителя поднимаются вверх через массообменные тарелки, отводятся с верха колонны К-2 в колонну К-1 или конденсируются за счет охлаждения потоком холодного НТЭГа, поступающего в его межтрубное пространство.

Очищенный гликоль, имеющий более высокую по сравнению с поступающим на очистку раствором РТЭГа концентрацию, собирается на глухой тарелке, отделяющей секцию дефлегматора от массообменной, откуда часть его отбирается насосом в сборную емкость очищенного гликоля, часть может возвращаться в колонну в качестве орошения тарелок. Часть паров из вакуумного насоса ВН-2 может подаваться в испаритель колонны К-2 в качестве отпарного газа, остальные пары направляются в основную колонну регенерации К-1 в качестве сырьевого потока.

Температура в испарителе колонны очистки поддерживается за счет тепла раствора гликоля, циркулирующего через печь. Для исключения отложения солей в зоне испарения раствора предусмотрена его принудительная насосная циркуляция с обеспечением необходимых скоростей движения жидкостного потока.

Предлагаемый вариант модернизации действующей установки абсорбционной осушки газа имеет низкие капитальные затраты, не занимает больших площадей, имеет низкие энергозатраты и не требует дополнительной энергии, кроме той, что ранее потребляла собственно установка регенерации триэтиленгликоля.

Внедрение разработанной технологии в действующие установки абсорбционной осушки газа позволяет снизить эксплуатационные затраты за счет сокращения расхода триэтиленгликоля и увеличения продолжительности его эксплуатационного цикла, а также повышения надежности и эффективности оборудования установок осушки газа.

Литература

1. Жила Н. П., Ключева Э. С. Методы очистки гликолей от тяжелых углеводородов и продуктов деструкции //Обз. информ. Сер. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. М.: ВНИИГазпром. – 1990.
2. Кильчик О. В. и др. Определение загрязнителей рабочего триэтиленгликоля, применяемого на объектах ООО «Газпром добыча Ноябрьск» //Газовая промышленность. – 2014. – №. 4. – С. 99-100.
3. Кононов А. В. и др. Определение содержания примесей и загрязняющих веществ в рабочем адсорбенте рентгенофлуоресцентным методом //Газовая промышленность. – 2014. – №. 5. – С. 93-95.
4. Онищенко О. С. и др. Анализ качественного состава примесей в триэтиленгликоле на примере объектов ООО «Газпром добыча Ноябрьск» //Газовая промышленность. – 2014. – №. 8. – С. 96-98.
5. Ридель И. А. и др. Применение инновационных материалов в системах очистки гликолей //Газовая промышленность. – 2015. – №. 6. – С. 92-94.
6. Усачев М. Н., Ефимова Ю. А., Зайцев Н. К. Определение структуры примесей в триэтиленгликоле методами ЯМР и ВЭЖХ-МС/МС высокого разрешения //Тонкие химические технологии. – 2016. – Т. 11. – №. 4. – С. 35-42.