

Мембранное выделение гелия из природного газа

В.В. Горбунов, В.А. Перфилов

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград

Аннотация: В данной статье проанализированы существующие способы получения гелия на нефтегазоконденсатных месторождениях Российской Федерации. Рассмотрены перспективы применения мембранной технологии для получения гелия из природного газа, основываясь на сравнительной оценке использования различных методов извлечения гелия. С учетом различной проницаемости метана и гелия показана возможность использования различных видов мембранных установок для получения гелия. В качестве мембранных элементов наибольший эффект получен от использования искусственных полимерных волокон ацетатцеллюлозы, а также кварцевого стекла. Указанные материалы мембран обладают химической устойчивостью, в том числе к кислым газам, которые присутствуют в составе природного газа, а также высокой устойчивостью к температурным амплитудам.

Ключевые слова: гелий, мембранная технология, природный газ, газоконденсатное месторождение, полимерные волокна ацетатцеллюлозы.

Гелий – второй по распространенности из элементов во вселенной после водорода, является продуктом термоядерной реакции, протекающей в звездах. Был открыт в 1868 году в хромосфере солнца путем спектрального анализа солнечной короны, поэтому гелий еще называют «солнечным» газом (от греческого *gelios* – Солнце). В отличие от космоса, гелий довольно редкий элемент на земле. Процентное содержание в воздухе составляет всего 0,0005% от общего объема. В толще земной коры гелий выделяется при распаде радиоактивных минералов, таких, как клевеит и др., молекулы гелия захватываются молекулами природного газа и накапливаются в подземных пузырях [1]. Поэтому основная добыча гелия осуществляется на нефтегазоконденсатных (НГКМ) и газоконденсатных (ГКМ) месторождениях из природного и попутного газов. Процентное соотношение гелия варьируется от месторождения и условно делится на бедное (0,02% - 0,05% от общего объема природного газа), богатое (0,05% - 0,3%), весьма богатое (0,3% - 1%), уникально богатое (более 1%).

Гелий - это очень легкий, нетоксичный и ценный газ с температурой кипения ($-268,94\text{ C}^0$), химически инертен, а также с очень высокой электропроводимостью и теплопроводностью. Благодаря его уникальным свойствам, гелий применяют во многих сферах жизнедеятельности человека: металлургия, медицина, атомная энергетика, геология, военные и космические программы [2].

Львиная доля запасов гелия на Земле приходится на Россию и США (65 %). Причем на данный момент США лидирует по количеству запасенного и производимого гелия (месторождения Аризоны, Канзаса и Техаса). В России производство гелия осуществляется только на Оренбургском ГКМ, сырьем для добычи которого является природный газ с содержанием «солнечного» газа 0,05% от общего объема. Однако в ходе открытия на дальнем востоке Сибири (табл. 1) месторождений богатых гелием (Ковыктинское ГКМ, Чаяндинское ГКМ) и с частичной выработкой и обеднением месторождений США чаша весов по объемам производства товарного гелия может в скором времени склониться в пользу России.

Таблица 1

Открытые месторождения гелия в России

Месторождения	Запасы гелия по категориям $ABC_1 + C_2$, млн m^3	Состав газа, об. %			
		Метан	C_{2+}	Азот	Гелий
Собинское НГКМ	907	67,5	6,4	25,3	0,57
Дулисьминское НГКМ	205	84,1	9,0	6,8	0,16
Ковыктинское ГКМ	5062	92,3	5,7	1,5	0,26–0,28
Верхневиллючанское НГМ	280	84,5	7,5	7,5	0,13–0,17
Тас-Юряхское НГКМ	459	84,4	7,0	8,1	0,38
Среднеботуобинское НГКМ	664	83,8	6,9	8,0	0,2–0,67
Чаяндинское НГКМ ¹	1400	85,6	6,9	8,2	0,43
Чаяндинское НГКМ ²	5790	н/д	н/д	н/д	0,65

1 — газовая шапка, 2 — основная залежь.

При наборе пиковой мощности уровня добычи природного газа этих месторождений, расчетные объемы добываемого гелия превысят 200 млн. м³ в год, что выше мирового уровня потребления данного газа в настоящее время (180 млн. м³ в год по смоделированному прогнозу возрастания до 250–300 млн. м³ в год к 2030 году).

Основные способы получения гелия

Абсорбция гелия на соединениях, содержащих фтор – это одна из стадий глубокой очистки гелия, данная технология не дает в результате полную очистку. Для более глубокой очистки применяют абсорбцию с использованием активированного угля. Именно такую доочистку используют на единственном производстве гелия в Оренбурге [3]. Сорбционные процессы используются не только для очистки, но для осушки газа. Минусом процесса очистки гелия этим методом является то, что для организации данного процесса необходимо обеспечить адсорбцию всего объема природного газа, что приводит к громоздкости технологических установок адсорберов и, как следствие, увеличение затрат на создание таких типов установок. Также при реакции окисления водорода, содержащегося в газе, выделяется значительное количество тепла, поэтому перед абсорбцией необходимо еще отсепарировать водород.

Гидратообразование – весьма ресурсо- и энергозатратный метод получения гелия из природного газа. Метод основан на том, что гелий, в отличие от остальных составных элементов добываемого газа не способен образовывать гидраты при пониженной температуре и повышенном давлении. Для его осуществления требуется большое количество воды, поэтому способ не популярен и в данное время не используется.

Криогенный – самый распространенный метод для извлечения гелия в наше время. Широко используется в мире и в России на Оренбургском гелиевом заводе, принадлежащем ООО «Газпром переработка» для

получения гелиевого концентрата (60% - 80% гелия от общей массы концентрата) [4]. Предварительно подготовленный газ охлаждают до точки конденсации метана, в то время как «солнечный» газ остается в неизменном состоянии благодаря своей крайне низкой температуре кипения в $-268,94\text{ C}^0$. Далее концентрат отправляется в ректификационные колонны и затем, в зависимости от технологической реализации процесса на тонкую очистку. При всех затратах на физическое осуществление такого метода на выходе, как товарный продукт, получается не только гелий, но и сжиженное углеводородное топливо, жидкий и газообразный кислород и другие продукты [5].

Мембранный метод выделения гелия. Такой метод, весьма инновационный для России, может создать конкуренцию для криогенного. Разделение газов здесь основано на разнице в скорости проникновения молекул разделяемых продуктов через фильтр-мембрану и в настоящее время широко используется для получения азота из воздуха, а также для осушки попутных газов [6]. Возможность результативного использования мембранных установок для целей получения гелия связана с различной степенью проницаемости метана и гелия и подтверждена компанией «UOP». В качестве мембранных элементов используются ацетатцеллюлоза (искусственные полимерные волокна, получаемые из триацетата целлюлозы) или кварцевое стекло, которое обладает отличными качествами, такими, как химическая устойчивость, в том числе и к кислым газам, которые присутствуют в составе газа сырца, а также высокой устойчивостью к температурным амплитудам (рис. 1).

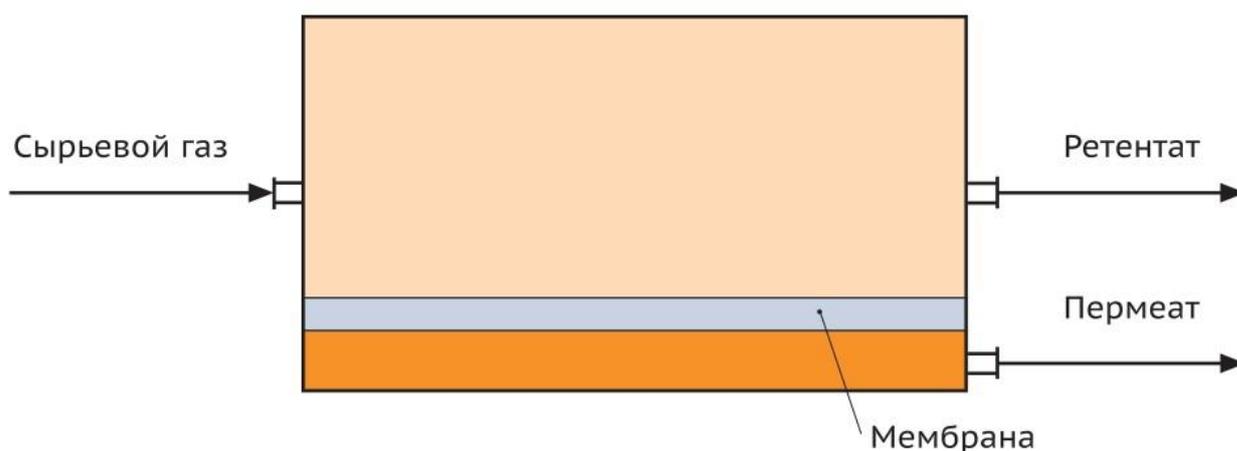


Рис. 1 Газораспределение внутри мембранного фильтра (источник: grasys.ru/).

Газ-сырец под давлением поступает в модуль мембранного фильтра, где относительно мембранного элемента разделяется на два потока: ретентат и пермеат. В итоге пермеатом будет отфильтрованный гелий с более низким давлением, чем ретентат- газ не прошедший мембранный заслон. Обычно ретентат отправляется далее на второй цикл фильтрации.

Относительно недавно в г. Дубна Московской области компанией АО «Грасис» было открыто первое в России производство полволоконных полимерных газоразделительных мембранных модулей для получения концентрата гелия из природного газа и подготовки природного и попутного нефтяного газа. Совместно с ООО «Газпром» была испытана первая экспериментальная установка на мощностях ООО «Газпром добыча Краснодар». Мембранный модуль позволил снизить содержание гелия в товарном газе в 10-100 раз, и увеличить его отношение в концентрате гелия в 30-40 раз. Результаты данного эксперимента послужили для создания установки для получения гелия на месторождениях Восточной Сибири (рис. 2 и 3).

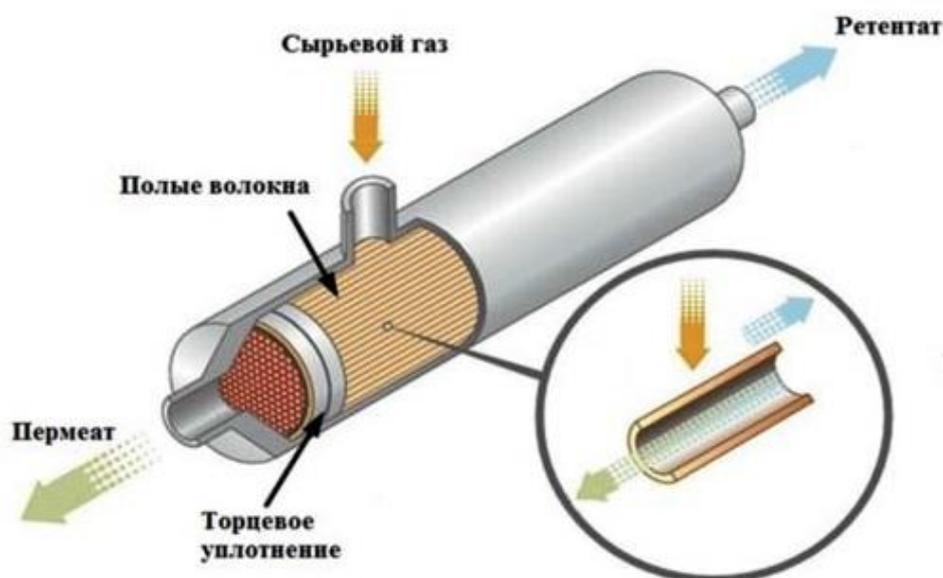


Рис. 2. Конструкция полволоконного (полимерного) мембранного модуля (источник: grasys.ru/).

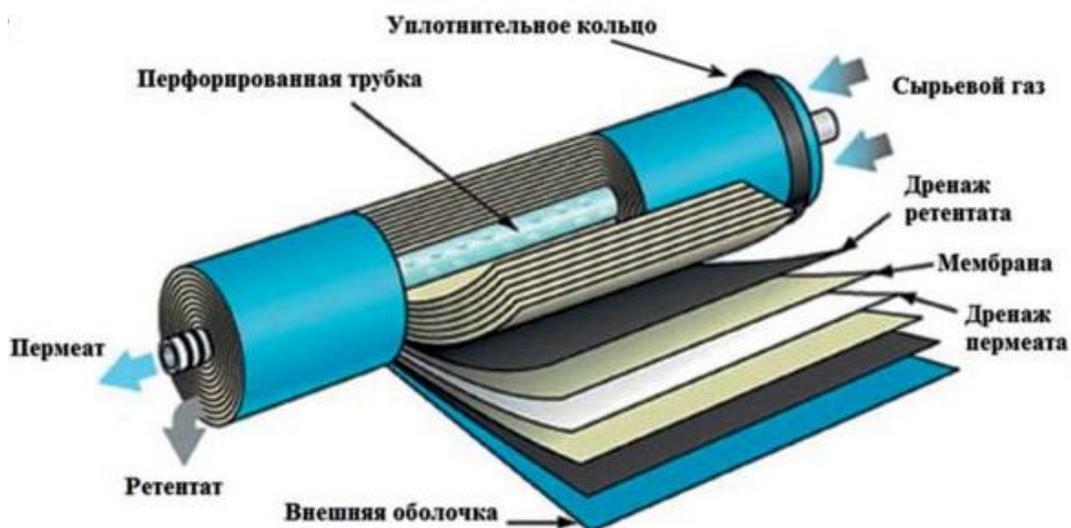


Рис. 3. Конструкция рулонного мембранного модуля (источник: grasys.ru/).

Очевидные положительные способы данного метода заключаются в компактности и довольно простоте технологических схем относительно того же самого криогенного метода. Вкупе с тем, что в России налажено производство мембранных картриджей, он делает мембранную инновационную технологию весьма привлекательной. Отдельно следует

отметить, что обслуживание и развертка получения гелия мембранными технологиями требует малого количества привлекаемых человеческих и экономических ресурсов.

Выбор технологической схемы мембранной установки

Для определения подходящей схемы реализации мембранной установки, согласующейся так же с экономическими и другими аспектами, необходимо более детально проработать несколько распространенных, стандартных моделей мембранного газораспределения. Ниже рассмотрены: одноступенчатая схема, двухступенчатая схема, двухступенчатая схема с рециклом гелия и схема с тремя ступенями очистки [7] (рис. 4).

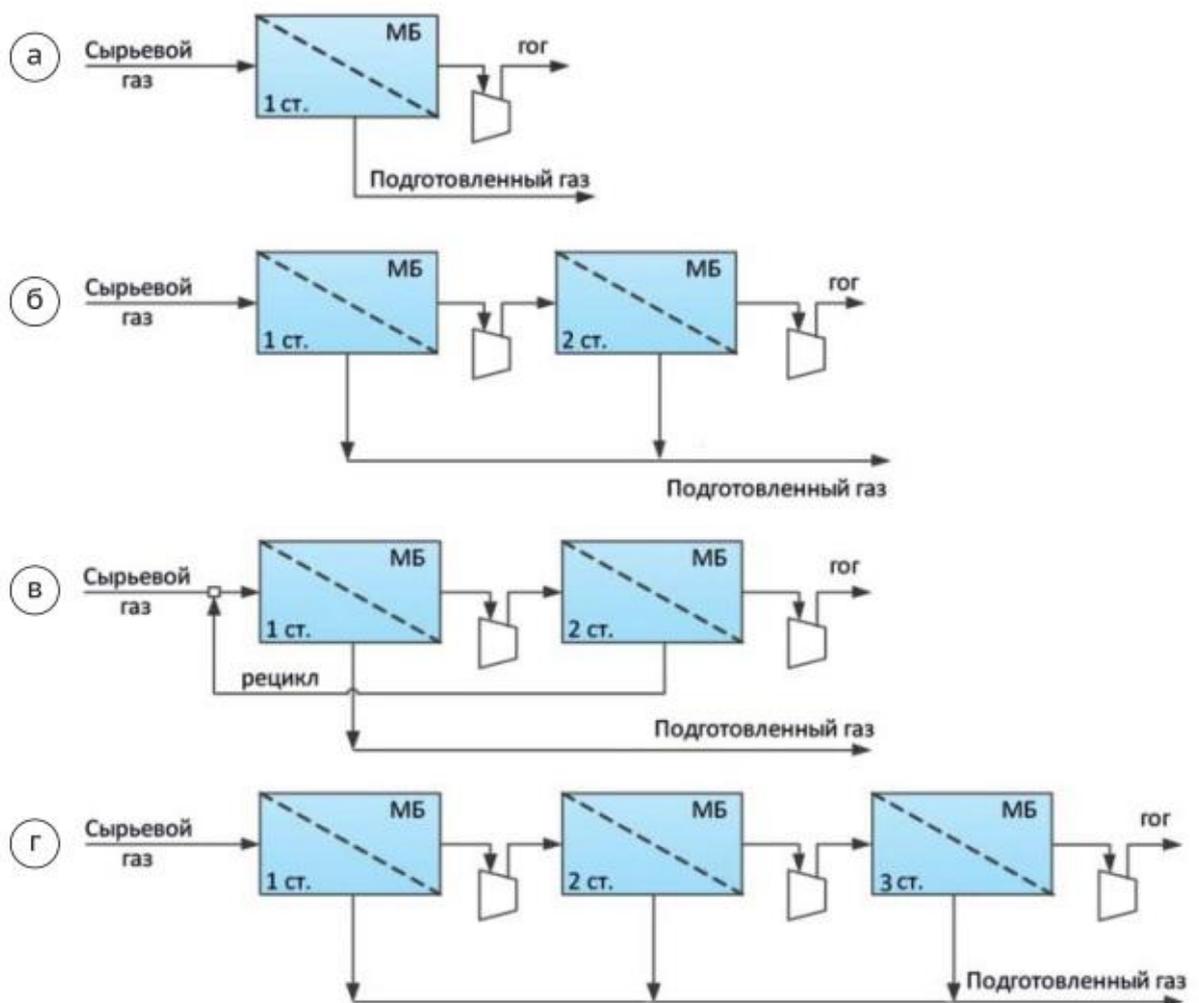


Рис. 4. Принципиальные схемы мембранных установок: а – одноступенчатая линейная, б – двухступенчатая линейная, в – двухступенчатая схема с рециклом гелия, г – трехступенчатая линейная (источник: igs-generon.ru/helium-recovery.htm).

Явное преимущество одноступенчатой схемы (рис. 4а) - это отсутствие требования дополнительного дожимного оборудования, что положительно сказывается на экономической и эксплуатационной оценке метода. Однако данный метод отличается низкой эффективностью при разделении газов. Для одноступенчатой установки «чистота» ретентата на выходе не сможет превысить 95 %, а содержание гелия в пермеате не сможет превысить 10-11 %.

Для двухступенчатой мембранной установки газораспределения без рецикла (рис. 4б) необходим дожим пермеата первой ступени. Причем для дожима необходимо использовать центробежный безмаслянный компрессорный агрегат, который исключает загрязнение мембраны второй ступени. Также для достижения данного результата можно использовать угольные фильтры и фильтры механических примесей, которые устанавливаются по последовательной схеме. При принятии решения по установке угольных и других фильтров необходимо учитывать, что это повлечет за собой дополнительные работы по их обслуживанию.

Двухступенчатая схема без рецикла позволяет увеличивать выход подготовленного газа до 98,8 %, а содержание гелия в пермеате второй ступени, до 42 %.

Если рассматривать двухступенчатую схему с рециклом, то здесь используется возврат ретентата второй ступени обратно на вход первой ступени (рис. 4в). Схема газораспределения с рециклом позволяет получать подготовленный газ на выходе до 99 %, а гелиевый пермеат до 54 %. К отрицательным сторонам технологической схемы относится то, что наличие рецикла ведет к увеличению пермеата на первой ступени, и тем самым, к

необходимости увеличения мощности межступенчатого компрессорного оборудования. Использование данной схемы приводит к весьма сложной системе регулирования газораспределения, снижается общая стабильность работы установки. Также возможное накопление углекислого газа и азота в линии рецикла негативно отразится на работе газораспределительной установки.

Если рассмотреть трехступенчатую мембранную установку (рис. 4г), то здесь на третью ступень будет поступать газ, содержащий в себе большое количество легкопроницаемых компонентов с пермеата второй ступени (порядка 42 % гелия, 7 % водорода, 10 % углекислого газа). Достаточно большое количество легкопроницаемых газов относительно метана значительно уменьшит эффективность газораспределения третьей ступени и процент отбора в пермеат третьей ступени составит 70 %. Причем концентрация гелия на выходе будет составлять порядка 67-70 %, а увеличение содержания гелия выше 50 %, направляемое на долгосрочное хранение обратно в пласт, потребует специализированного компрессорного оборудования и запорной арматуры. Также велик шанс потери гелия при последующем компримировании и закачке в пласт на долгосрочное хранение [8].

В итоге, исходя из целей, можно выделить два варианта развития событий:

- 1). При цели получения товарного гелия, где гелиевый концентрат после предварительной мембранной очистки уходит на глубокую очистку (как правило, с помощью абсорбирующих процессов), выбор может пасть на трехступенчатую и двухступенчатую с рециклом, так как на выходе эти решения дают более концентрированный гелием пермеат.

2). При постановке цели последующего долгосрочного хранения гелиевого концентрата в геологических формациях с закачкой его обратно в пласт, как в варианте месторождений Восточной Сибири, выбор падает на двухступенчатую модель без рецикла, так как схема характеризуется простотой эксплуатации и устойчивостью, тем более в условиях месторождений и возможных отклонений в составе добываемого газа [9].

На Ковыктинском месторождении уже прошли работы по приемке и испытаниям первой мембранной системы по разделению гелия из природного газа [10]. По техническим характеристикам установка ОМПУ-100 поддерживает работу при значениях входного давления 3,5 МПа и 9,8 МПа и способна производить, соответственно, от 30 до 130 млн. м³ гелия в год (рис. 5).



Рис. 5. Мембранные модули ОМПУ-100 (источник: irkutsk-dobycha.gazprom.ru/).

По результатам работы установки, совместно с проектными институтами и компанией – разработчиком оборудования позволили собрать универсальные

блоки мембранного газораспределения, более точно проработать коллаборацию компрессорного и мембранного оборудования. В ходе апробирования выяснилось, что половолоконные картриджи более экономически эффективны по сравнению с рулонными.

Выводы. Мембранная технология извлечения гелия позволяет получать ценнейший газ для инновационных отраслей промышленности непосредственно на месторождениях. За счет меньших затрат на установку и обслуживание технологии отечественных заводов - изготовителей, а также невысокой требовательности технологии в человеческих ресурсах, ее использование предпочтительней относительно других способов выделения товарного гелия и гелиевого концентрата. При успешном ее внедрении на газоконденсатных месторождениях Восточной Сибири, богатых «солнечным» газом, Россия вполне может выйти на первую строчку по производству для нужд страны и импорту странам – покупателям.

Литература

1. Helium. Ch. In Mineral Commodity Summaries, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. — 2004. — pp.80-81.
2. Analyses of Natural Gases, 1996–1997. Bureau of Land Management, Technical Note 404, - 2000. - pp. 30-34.
3. Голубева И.А., Родина Е.В., Можейкина В.В. Оренбургский ГПК – газоперерабатывающий и гелиевый заводы (ООО Газпром добыча Оренбург) / Нефтепереработка и Нефтехимия. 2015. №2. С. 31-44.
4. Молчанов С.А., Самакаева Т.О. Комплексная подготовка и переработка многокомпонентных природных газов на газохимических комплексах. — М.: Недра, 2013. — С. 514.
5. Вирясов А.Н., Гостинин И.А, Семенова М.А. Применение труб коррозионностойкого исполнения для обеспечения надежности

нефтегазотранспортных систем Западной Сибири// Инженерный Вестник Дона, 2013, № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1487

6. Кисленко Н.Н., Семиколенов Т.Г., Ведин В.А. Основные направления использования мембранных технологий при подготовке природного газа на объектах ОАО «Газпром» // Газовая промышленность. 2013, № 8. — С. 12–14.

7. Гостинин И.А., Вирясов А.Н., Семенова М.А. Анализ аварийных ситуаций на линейной части магистральных газопроводов // Инженерный Вестник Дона, 2013, №2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1618

8. Мнушкин И.А., Ерохин Е.В., Сыркин А.М. Выбор целесообразной технологии модульных установок выделения гелия из природного газа / Нефтегазохимия. Химические технологии и продукты. 2017. т.1. С.14-18.

9. Гулинский М.А., Докучаев Н.Л., Котенко А.А., Крашенинников Е.А. и др. Установка очистки природного газа высокого давления от гелия. Патент РФ на полезную модель № 114423. Заявл. 11.11.2011. Опубл. 27.03.2012. Бюл. № 9.

10. Черепанов В.В., Гафаров Н.А., Минликаев В.З. и др. Новые подходы к освоению гелийсодержащих месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока // Газовая промышленность. 2012, № 6. — С. 22–26.

References

1. Helium. Ch. In Mineral Commodity Summaries, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2004, pp. 80-81.

2. Analyzes of Natural Gases, 1996-1997. Bureau of Land Management, Technical Note 404, 2000, pp. 30-34.

3. Golubeva I.A., Rodina E.V., Mozhejkina V.V. Neftepererabotka i Nefteximiya, 2015, No. 2, pp. 31-44.

4. Molchanov S.A., Samakaeva T.O. Kompleksnaya podgotovka i pererabotka mnogokomponentny`x prirodny`x gazov na gazoximicheskix kompleksax [Complex preparation and processing of multicomponent natural gases at gas-chemical complexes]. M., Nedra, 2013. p. 514.

5. Viryasov A.N., Gostinin I.A., Semenova M.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2013, № 1. URL:ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1487

6. Kislenko N.N., Semikolenov T.G., Vedin V.A. Gazovaya promyshlennost'. 2013, No. 8, p. 12-14.

7. Gostinin I.A., Viryasov A.N., Semenova M.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2013, № 2. URL:ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1618

8. Mnushkin I.A., Eroxin E.V., Sy`rkin A.M. Neftegazokhimiya. Himicheskie tekhnologii i produkty, 2017, vol. 1. pp. 14-18.

9. Gulinskij M.A., Dokuchaev N.L., Kotenko A.A., Krashennnikov E.A. i dr. Ustanovka oчитки prirodnogo gaza vy`sokogo davleniya ot geliya [Installation of high-pressure natural gas purification from helium]. Patent RF na poleznuyu model` No. 114423. 11.11.2011. Opubl. 27.03.2012. Byul. No. 9.

10. Cherepanov V.V., Gafarov N.A., Minlikaev V.Z. i dr. Gazovaya promyshlennost', 2012, No. 6, pp. 22-26.