

УДК 533.2, 621.5.012.3

ПРИЧИНЫ НЕШТАТНОЙ ОСТАНОВКИ ПРОИЗВОДСТВА СПГ

Жданова А.В., студент гр. ТЭб-231, II курс
Богомолов А.Р., д.т.н., профессор,
Темникова Е.Ю., к.т.н., доцент
Кузбасский государственный технический
университет имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

Сжиженный природный газ (СПГ) применяется в качестве топлива для пассажирского и грузового автомобильного, железнодорожного и водного транспорта. СПГ получают на заводах СПГ путем его сжатия, охлаждения и дросселирования.

На некотором заводе по производству СПГ в России, недавно построенному и введённом в эксплуатацию, возникла проблема, связанная с забиванием компрессора сжатия газа. А именно производство работает 72 ч, затем происходит нештатная остановка оборудования.

По паспорту в состав природного газа, который поставляется на завод СПГ, входят типичные компоненты, представленные в табл. 1. При останове оборудования были проведены аналитические исследования на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» проб газа из блока удаления тяжелых углеводородов. Отборы проб 1, 2, 3 производились через 20, 200 и 300 мин от начала запуска. Результаты анализа показали наличие таких компонентов, как бензол и толуол (см. табл. 1).

Таблица 1

Компонент	Состав по паспорту, % (моль.)	Состав отбора, % (моль.)					
		Дата 19.03.2025			Дата 20.03.2025		
		1	2	3	1	2	3
метан	90,54	93,54	92,94	92,92	92,80	93,06	93,03
этан	4,85	4,01	4,08	4,13	4,42	4,05	4,10
пропан	1,89	1,58	1,74	1,83	1,98	1,73	1,81
изо-бутан	0,352	0,253	0,318	0,330	0,267	0,308	0,306
норм-бутан	0,246	0,311	0,409	0,408	0,286	0,399	0,373
изо-пентан	0,104	0,063	0,153	0,092	0,0384	0,138	0,088
норм-пентан	0,066	0,048	0,147	0,086	0,0299	0,135	0,081
нео-пентан	< 0,005	0,0011	0,0019	0,0014	0,0005	0,0019	0,0014
н-гексан	-	0,000144	0,000879	0,0016	0,000134	0,000817	0,0025
бензол	-	0,000078	0,000493	0,0041	0,00015	0,000634	0,0016
н-гептан	-	0,00010	0,000188	0,000177	0,00008	0,0000864	0,0000453
толуол	-	0,00011	0,00017	0,00025	0,00071	0,00010	0,00019
н-октан	-	0,0001	0,00023	0,00017	0,00013	0,00006	0,00008
гексаны + высшие углеводороды	0,072	0,0012	0,002	0,0063	0,0012	0,0017	0,0044
диоксид углерода	1,52	0,0000857	0,0001035	0,0001222	0,0000985	0,0000638	0,0000675
азот	0,182	0,193	0,196	0,187	0,177	0,178	0,191
кислород	< 0,005	0,0062	0,0072	0,0056	0,0036	0,0029	0,0094
водород	< 0,005	0,0002046	0,0001845	0,000137	0,0001179	0,000097	0,0001008
гелий	< 0,005	0,0005	0,0004608	0,0004251	0,0004340	0,0002577	0,0004025

Задачей данной работы является определение фазового состояния компонентов газа: толуола и бензола – при режимных параметрах процесса.

Известно, что для нахождения агрегатного состояния (фазы), в котором находится вещество, применяют различные фазовые диаграммы и в частности pT -диаграмму. В диаграмме однофазные области отделены кривыми фазового равновесия, расположение которых определяется индивидуальными свойствами вещества. К основным кривым фазового равновесия относят кривые парообразования, сублимации и плавления [1]. Кривая парообразования ограничена тройной и критической точками. Тройная точка – точка на фазовой диаграмме, где в равновесии находятся три фазы вещества.

Кривая сублимации как и парообразования для всех веществ имеет положительный наклон ($dp/dT > 0$), в отличие от кривой плавления – наклон может быть различен [1].

Для бензола и толуола необходимо построить pT -диаграмму, для этого нужны параметры тройной и критической точек:

- бензол:

тройная точка: $t_{\text{тр.б}} = 5,4^\circ\text{C}$, $p_{\text{тр.б}} = 4,83 \text{ кПа} = 36,2 \text{ мм рт. ст.}$ [2];

критическая точка: $t_{\text{кр.б}} = 289^\circ\text{C}$, $p_{\text{кр.б}} = 4890 \text{ кПа} = 36678 \text{ мм рт. ст.}$ [3];

- толуол:

тройная точка: $t_{\text{тр.т}} = -94,99^\circ\text{C}$, [4], $p_{\text{тр.т}} = \text{нет данных}$;

критическая точка: $t_{\text{кр.т}} = 319^\circ\text{C}$, $p_{\text{кр.т}} = 4109 \text{ кПа} = 30820 \text{ мм рт. ст.}$ [4].

В случае газовых смесей для определения температуры фазового состояния компонента используют его парциальное давление, которое равно давлению насыщения.

Природный газ есть смесь газов, которые не вступают в химические реакции друг с другом. Такая смесь подчиняется основным газовым законам и уравнениям состояния и прежде всего закону Дальтона, определяющему связь между парциальным давлением компонента и общим давлением смеси.

По закону Дальтона, зная давление смеси p и объемные (мольные) концентрации компонентов r_i , можно найти парциальные давления p_i этих компонентов

$$p_i = pr_i.$$

Режимные параметры – температура и давление равны $t_p = -50^\circ\text{C}$, $p_p = 46 \text{ атм}$, при которых находится смесь – природный газ при отборах.

Исходя из общего давления и состава газа в отборах, найдем парциальные давления бензола и толуола (табл. 2).

Таблица 2

Компонент	Парциальные давления, мм рт. ст.					
	Дата 19.03.2025			Дата 20.03.2025		
	1	2	3	1	2	3
бензол	0,272688	0,1723528	1,43336	0,05244	0,2216464	0,55936
толуол	0,038456	0,059432	0,0874	0,248216	0,03496	0,066424

На рис. 1 и 2 представлена фазовая pT -диаграмма бензола, на которую нанесли значения параметров тройной точки бензола и параметров отборов. Следует отметить, что достоверно удалось изобразить только кривые сублимации и парообразования, а кривая плавления была изображена схематически [2, 3]. По данным исследований кривая плавления бензола также имеет положительный наклон ($dp/dT > 0$) [5]. Из диаграммы видно, что точки с параметрами отборов попадают в зону твердой фазы.

Можно сделать вывод, что при прохождении через оборудование природного газа при режимных параметрах работы бензол превращается в твердое вещество и прилипает к поверхностям, накапливаясь там, что впоследствии приводит к ухудшению работы компрессора – забиванию.

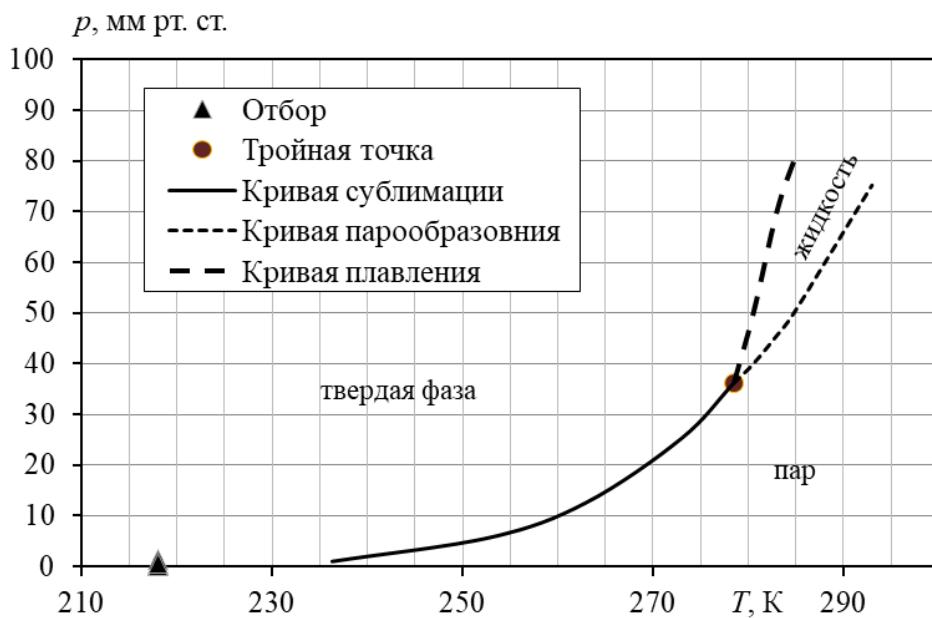


Рис. 1. Фазовая pT -диаграмма бензола

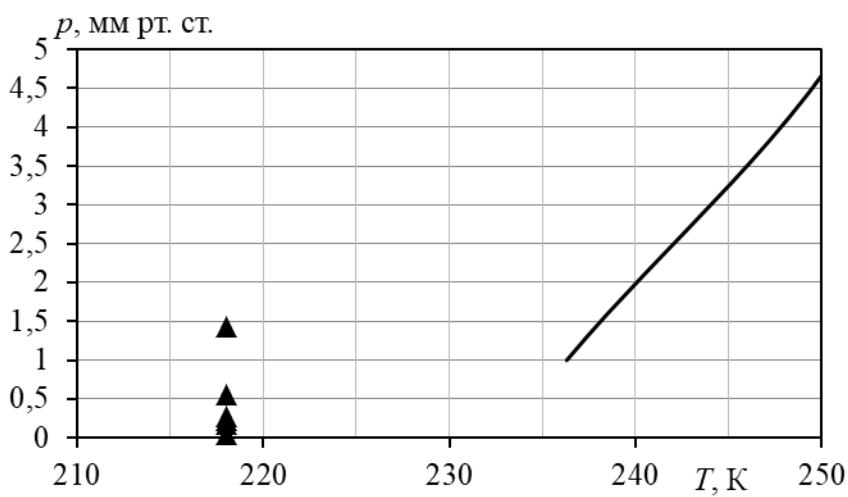


Рис. 2. Увеличенная часть фазовой pT -диаграммы бензола

На рис. 3. представлена фазовая pT -диаграмма толуола. Достоверно удалось нанести кривую парообразования, кривая плавления изображена схематично, кривая сублимации не изображена, так как находится в области

очень низких давлений. Из рис.3 видно, что точки с параметрами отборов попадают в зону парообразной и жидкой фаз, то есть толуол при режимных параметрах находится в состоянии пара или жидкости, т.е. можно предположить, что толуол не влияет на забивание компрессора.

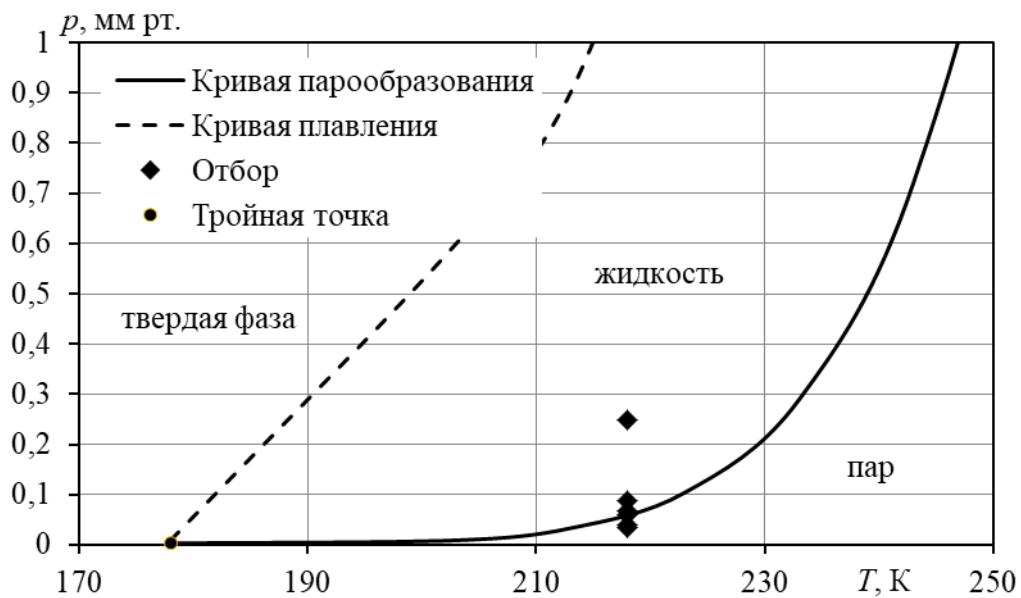


Рис. 3. Фазовая pT -диаграмма толуола

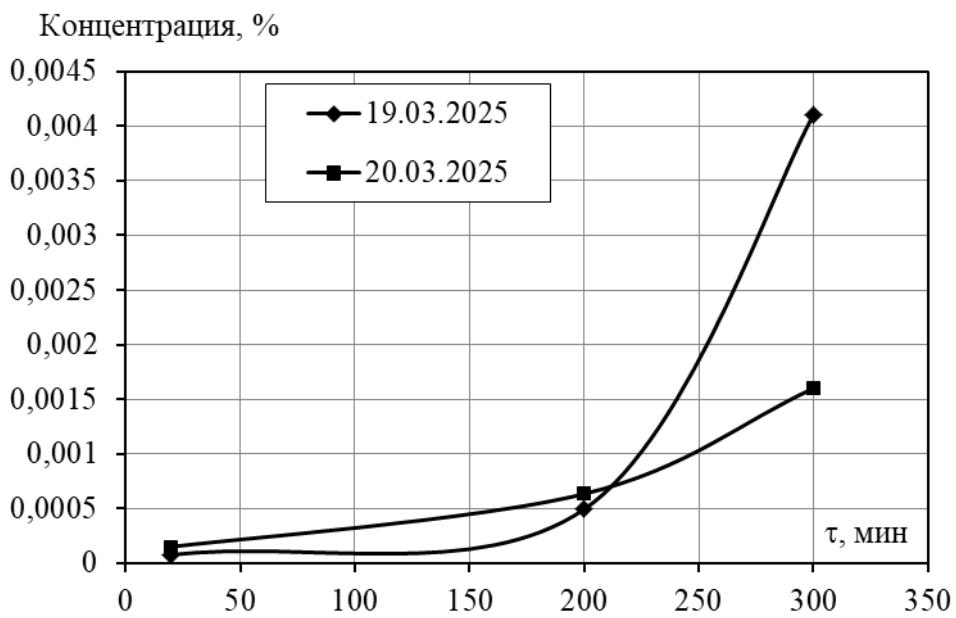


Рис. 4. Изменение концентрации бензола в пробе от времени

На рис. 4 представлена динамика изменения концентрации бензола в отобранных пробах от времени процесса для двух дней отборов (19 и 20 марта 2025 г.). Из графика (рис. 4) можно определить скорость изменения концентрации бензола – 0,0008619 и 0,0003107 % в час или повышение концентрации в 52,5 и 10,6 раз за время между 1 и 3 отбором, соответственно датам. Тогда ориентировочное значение концентрации бензола за 72 ч работы может

быть 0,06205 и 0,02237 %, соответственно (19 и 20 марта 2025 г.), за 72 ч когда происходит забивание и остановка производства СПГ.

В качестве мероприятий, устраняющих проблему, можно предложить внедрение установок по очистке природного газа от бензольных углеводородов. В качестве примера такой установки может выступить абсорбер для улавливания бензольных углеводородов каменноугольным поглотительным маслом. Данное оборудование работает при атмосферном давлении и температуре 20-30 °С. Углеводороды улавливаются в скрубберах, последовательно подключенных с соблюдением принципа противотока газа и масла [6]. Также бензольные углеводороды эффективно улавливаются при адсорбции твердыми поглотителями, в частности активированными углями. В последнее время большое развитие получили непрерывно-действующие установки с движущимся плотным или псевдоожиженным слоем адсорбента, к преимуществам которых относятся высокие скорости обрабатываемых потоков, компактность оборудования, низкие энергозатраты, возможность автоматизации процесса [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № 075-03-2024-082/2 от 15.02.2024 г. (FZES-2024-0001).

Список литературы:

1. Техническая термодинамика: Учебн. В 2-х ч., ч. 1/ Хрусталев Б.М., Несенчук А.П., Романюк В.Н. и др. – Мн.: УП «Технопринт», 2004. – 487 с.
2. Бензол (страница данных) // Альфапедия. URL: [https://alphapedia.ru/w/Benzene_\(data_page\)](https://alphapedia.ru/w/Benzene_(data_page)) (дата обращения: 25.03.2025).
3. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Варгафтик Н.Б. – 2-е изд. – М.: Издательство «Наука», 1972. – 720 с.
4. Толуол (страница данных) // Альфапедия. URL: [https://alphapedia.ru/w/Toluene_\(data_page\)](https://alphapedia.ru/w/Toluene_(data_page)) (дата обращения: 25.03.2025).
5. Фазовые превращения бензола в условиях низких температур и высоких давлений /Б. Ибрагимоглы, Чидем Канбеш, Ахмедов И.М. // Kimya problemləri. – 2015. – №. 4. – С. 367-375.
6. Исследование метода улавливания бензольных углеводородов из коксового газа / Махмудова Н.С., Ярашев М.С. // Теория и практика современной науки. — 2019. — №. 3(45). – С. 191-194.
7. Процессы и аппараты газоочистки. Учебное пособие / Ветошкин А.Г. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2006. – 201 с.