

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ГЕЛИЕМ

*Д.П. Копша, С.А. Сиротин, В.Н. Никифоров, А.П. Бахметьев
(ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)*

В настоящее время крупные российские корпорации, добывающие углеводородное сырье, особое внимание уделяют расширению сырьевой базы и повышению экономической эффективности за счет увеличения глубины переработки добываемого сырья. Большинство компаний, владеющих лицензиями на добычу углеводородов в регионах Восточной Сибири и Дальнего Востока (ВСДВ) Российской Федерации, столкнулись с проблемой выделения и хранения гелия. Поскольку большинство крупных месторождений данного региона содержит гелий в промышленных объемах, а также принимая во внимание особую важность гелия для высокотехнологичных и наукоемких отраслей экономики, рассматриваются возможности организации производств товарного гелия и гелиевых хранилищ.

В промышленных масштабах выделение гелия осуществляется за счет конденсации сопутствующих компонентов природного газа, что является капиталоемким и энергоемким процессом. В отечественной газовой отрасли во второй половине XX столетия были проведены многочисленные экспериментальные и расчетные исследования низкотемпературных процессов выделения гелия из природного газа. Однако эти исследования были ориентированы на переработку бедных гелиеносных газов и прежде всего – на газ Оренбургского месторождения.

Гелиеносные газы ВСДВ значительно отличаются от газа Оренбургского месторождения по составу, содержанию гелия, азота и водорода. Кроме того, современные и наиболее крупные и экономичные производства гелия в мире организуются на заводах по производству сжиженного природного газа. В этой связи технические решения, применяемые для выделения и очистки гелия, будут также отличаться от решений, применяемых на Оренбургском гелиевом заводе. Поэтому возникает необходимость в совершенствовании расчетных методов моделирования фазового равновесия многокомпонентных газовых смесей, содержащих гелий.

Предметом данной статьи является исследование фазового равновесия многокомпонентных газовых смесей, содержащих гелий, азот и метан. Выбор компонентов сделан, исходя из цели исследования процессов получения гелиевого концентрата и очистки его от азота. В работе выполнены анализ зарубежных и российских данных по растворимости гелия и фазовому равновесию вышеуказанных смесей с гелием, а также сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования фазовых равновесий с использованием специализированных моделирующих программ.

Описание основных процессов получения гелиевого концентрата и тонкой очистки гелия

Основной технологический процесс переработки гелиеносного газа на ГПЗ, как правило, заканчивается получением товарного газа, фракции $C_{2+в}$, азотной фракции и промежуточного продукта – гелиевого концентрата (ГК), который получается на последних стадиях криогенного процесса в колонне – конденсаторе азота. Обычно ГК содержит гелий, азот, водород, следы метана и инертных газов. Содержание компонентов в ГК может значительно различаться и зависеть от состава исходного газа, процесса и целей его получения: гелия может содержаться от 50 до 80, водорода – до 8–20, азота – до 40, метана – до 1 % об., а также следы других инертных газов.

Очистка ГК производится на установках тонкой очистки гелия, основные технологические стадии которой приведены на рис. 1.

Для удаления водорода и следов метана из гелиевого концентрата используется каталитическое окисление данных компонентов. Продукты окисления удаляются во влагоотделителях и адсорберах. Полученная смесь содержит гелий, азот и следы неона. Далее на стадии очистки от азота из гелиевого концентрата конденсируется азот. Азотные конденсаторы охлаждаются азотом, сконденсированным

из гелиевого концентрата и кипящим под вакуумом. Оставшийся в гелиевом концентрате азот (1–3 % в зависимости от выбранных условий конденсации) адсорбируется в угольных адсорберах при температуре кипящего жидкого азота.

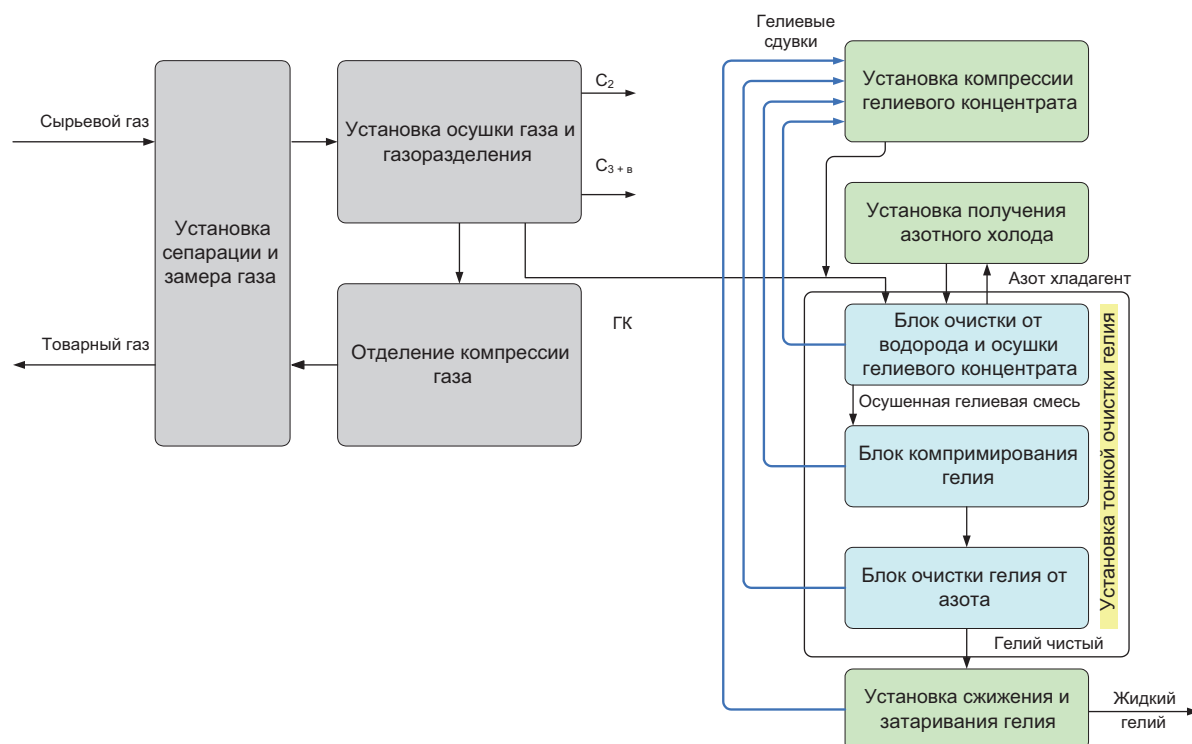


Рис. 1. Принципиальная блок-схема получения гелия [1]

Учитывая, что в основных аппаратах получения гелиевого концентрата и очистки его от азота идут процессы конденсации гелий-азот-метановой смеси, необходимо исследовать процессы взаимной растворимости сосуществующих компонентов данных смесей с целью оценки точности расчетов, производимых в специализированных программных продуктах (Aspen Hysys, Pro/II with Provision и др.).

Рядом авторов, в том числе российских, в разное время были проведены исследования растворимости гелия в азоте и в смеси метана и азота. Данные смеси с допустимой технической погрешностью характерны для процессов получения гелиевого концентрата в конденсационной колонне и на стадии очистки от азота. Так, И.Е. Никитиной и О.А. Беняминовичем [2] была исследована растворимость гелия в различных смесях: гелий–азот, гелий–азот–метан, гелий–метан–этан, гелий–метан–пропан, гелий–этан–пропан и др.

Смесь гелий–азот

Исследование фазовых равновесий смеси гелий–азот было проведено авторами [2–6]:

- в диапазоне температур от $-150,33$ до $-195,62$ °С и давлений от 10,4 до 76,8 кг/см²;
- в диапазоне температур от -150 до -208 °С и давлений от 30 до 140 кг/см²;
- в диапазоне температур от $-153,15$ до $-196,65$ °С и давлений от 13,858 до 138,377 бар;
- в диапазоне температур от $-164,15$ до $-195,15$ °С и давлений от 1,079 до 280,466 бар;
- при температуре $-195,95$ °С и диапазоне давлений от 36,197 до 68,12 бар.

В [4] также были проведены исследования термобарических свойств данной смеси в диапазонах температур от $-151,75$ до $-195,55$ °С и давлений от 145,478 до 827,364 бар.

Смесь гелий–метан

Фазовое равновесие смеси гелий–метан было исследовано авторами [2, 7–9]:

- для диапазона температур от $-81,15$ до $-179,15$ °С и давлений от 68,878 до 261,895 бар;

- для диапазона температур от $-82,25$ до $-149,15$ °С и давлений от 2,537 до 69,154 бар;
- для диапазона температур от $-88,32$ до $-178,18$ °С и давлений от 4,813 до 205,281 бар;
- для диапазона температур от -90 до -160 °С и давлений от 41 до 200 кг/см². (Необходимо отметить, что исследования, проведенные И.Е. Никитиной и О.А. Беньяминовичем [2], характеризуются широким диапазоном давлений до 200 кг/см², что особенно важно для анализа процессов получения гелиевого концентрата и его очистки от азота.)

Многокомпонентные смеси (гелий–азот–метан, гелий–метан–этан, гелий–азот–метан–этан)

В настоящее время в открытых зарубежных источниках практически отсутствует информация об исследованиях многокомпонентных (трех и более) смесей, содержащих гелий. В России в различное время были проведены исследования растворимости гелия во многокомпонентных смесях. Так, И.Е. Никитина, О.А. Беньяминович и др. исследовали фазовые равновесия систем гелий–азот–метан, гелий–метан–этан, гелий–азот–метан–этан.

В работе [2] проводились исследования вышеуказанных многокомпонентных систем для диапазона температур от -130 до -160 °С и давлений от 10 до 100 кг/см².

Погрешность экспериментальных данных оценена методами, изложенными в [10]. Максимальная относительная погрешность эксперимента определяется суммой погрешностей измерений, которые могут дать отклонение от истинных значений в одну и ту же сторону. Вероятные источники таких погрешностей в исследованных экспериментах:

- измерение температуры;
- измерение давления;
- отбор проб и анализ состава фаз.

Усредненная по температуре максимальная относительная погрешность анализа компонентов бинарных систем, содержащих гелий (по материалам [2]) представлена в табл. 1.

Таблица 1

Усредненная максимальная относительная погрешность определения компонентов бинарных систем, содержащих гелий, %

Системы	Жидкость	Пар	
	гелий	гелий	тяжелые компоненты
Гелий–метан	4,5	2,8	2,9
Гелий–азот	3,5	3,0	3,0

Величины максимальной относительной погрешности эксперимента при определении составов равновесных фаз бинарных систем, содержащих гелий (по материалам [2]) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Максимальная относительная погрешность определения состава равновесных фаз бинарных систем, содержащих гелий

Системы	Жидкость	Пар	
	гелий	гелий	тяжелые компоненты
	δX_{\max} , %	δY_{\max} , %	δY_{\max} , %
Гелий–метан	5,65	3,95	4,05
Гелий–азот	4,65	4,15	4,15

Обобщенные результаты экспериментальных данных приведены на диаграммах «давление–состав» и «температура–состав» (рис. 2–9) для жидкой и паровой фаз.

Обобщение экспериментальных данных

Экспериментальные результаты исследования фазовых равновесий систем гелий–метан и гелий–азот, опубликованные в различное время, проанализированы и сопоставлены с результатами российских исследователей.

Сопоставление результатов исследования системы гелий–метан с опубликованными данными [6, 8, 11 и др.] показало хорошее совпадение их как с наиболее полными данными работ [7–9], так и

с данными [5]. Как правило, относительные отклонения не превышают 5–7 % от содержания гелия в жидкости, что укладывается в погрешность эксперимента. Согласованность экспериментальных данных в паровой области значительно лучше.

На рис. 2 и 3 представлены обобщенные диаграммы растворимости гелия в жидком метане и содержания гелия в равновесной паровой фазе при различных температурах и давлениях.

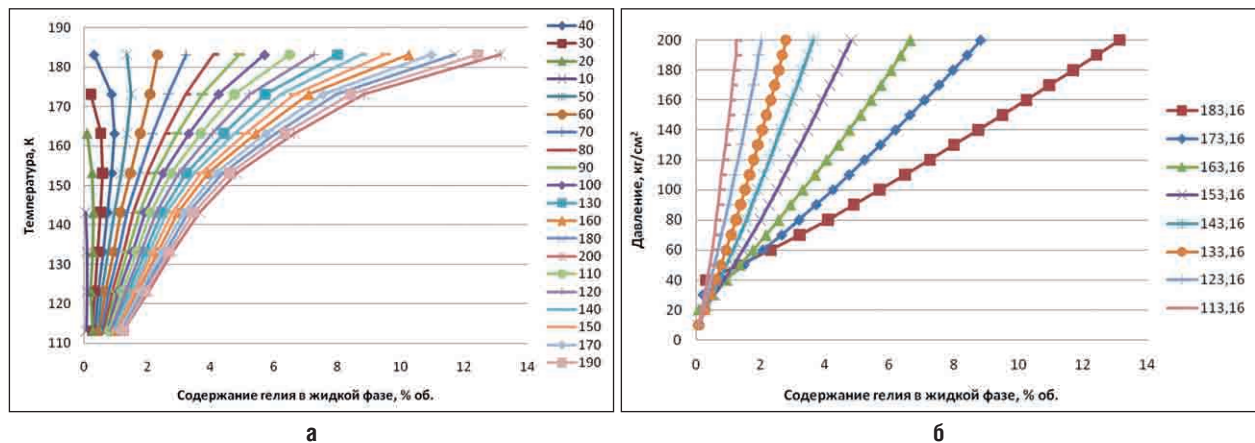


Рис. 2. Растворимость гелия в жидкой фазе (метан) в зависимости от температуры (а) и давления (б)

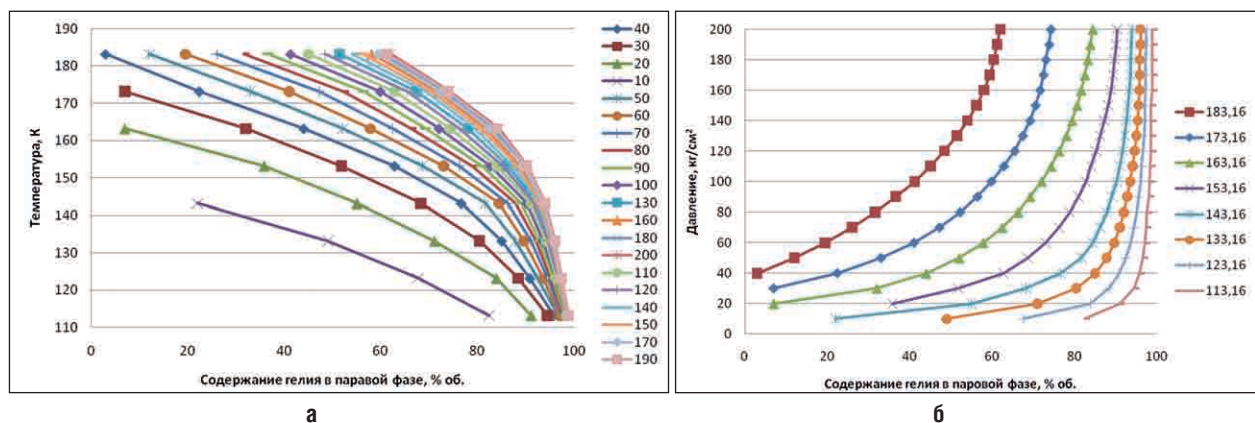


Рис. 3. Растворимость гелия в паровой фазе (метан) в зависимости от температуры (а) и давления (б)

Сравнение результатов экспериментов в системе гелий–азот показало, что относительное отклонение полученных результатов от данных [3] (температура –153,16 °С) составляет для жидкой фазы 1,5 %, для паровой фазы – 3,2 %; относительное отклонение (температура –150,33 °С) составляет для жидкой фазы 1,2 %, для паровой фазы – 8 %. Полученные отклонения укладываются в ошибку эксперимента. Для температуры –195,62 °С совпадение полученных результатов с данными авторов [3, 5, 6 и др.] значительно лучше.

Таким образом, хорошее совпадение экспериментальных данных авторов [2] с ранее опубликованными подтверждает надежность экспериментальных данных.

В основу построения диаграммы «давление–состав» для жидкой и паровой фаз положены экспериментальные данные, имеющие хорошую согласованность со сведениями других авторов, представленных работами [3, 6 и др.].

На рис. 5 и 6 приведены обобщенные диаграммы растворимости гелия в жидком азоте и содержания гелия в равновесной паровой фазе при различных температурах и давлениях.

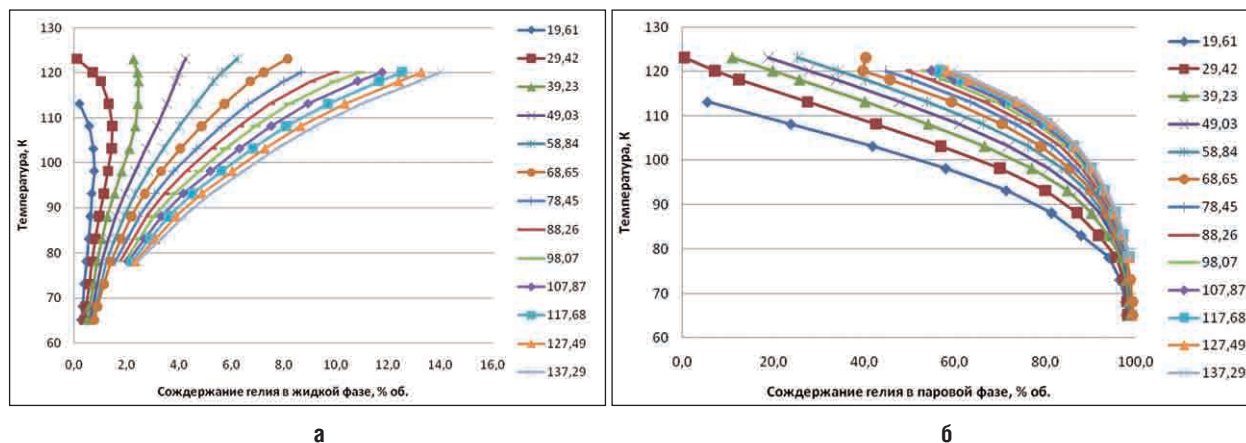


Рис. 5. Растворимость гелия в жидкой фазе (азот) (а) и в паровой фазе (азот) (б) в зависимости от температуры

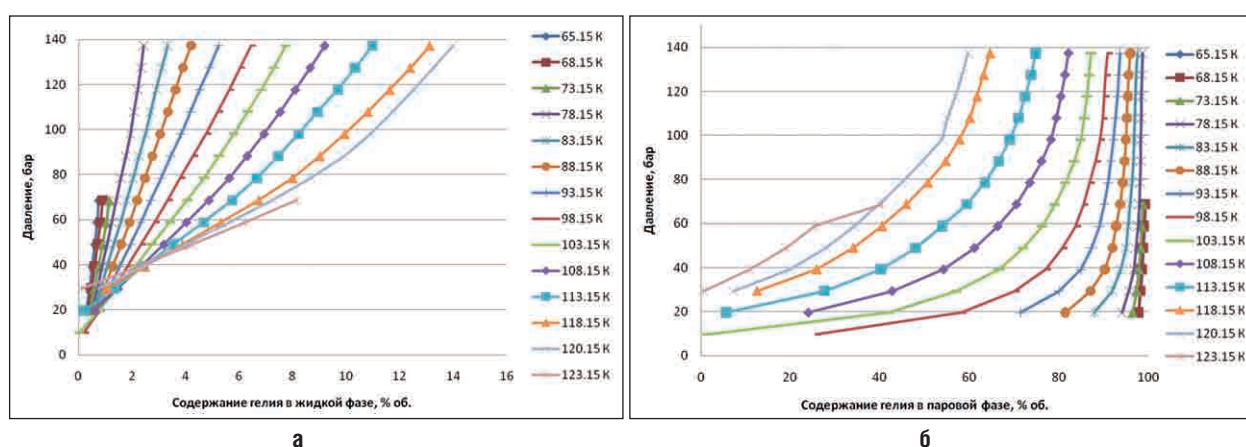


Рис. 6. Растворимость гелия в жидкой фазе (азот) (а) и в паровой фазе (азот) (б) в зависимости от давления

Моделирование фазовых равновесий газовых смесей с гелием

В основу всех технологических процессов получения гелиевого концентрата и чистого гелия заложены методы расчета фазового равновесия и PVT -свойств природных углеводородных смесей по уравнению состояния.

Расчет фазового равновесия с использованием уравнений состояния основан на применении классических положений термодинамики многокомпонентных систем – равенстве летучестей компонента смеси во всех сосуществующих фазах.

Одной из важнейших задач является определение термодинамических свойств многокомпонентных смесей в газообразном, жидком и двухфазном состояниях. Существующие методы расчета термодинамических свойств смесей углеводородов с азотом и гелием, реализованные в программных продуктах Aspen Hysys, Pro/II with Provision и др., имеют ряд недостатков, из которых в первую очередь следует отметить неудовлетворительную точность, особенно в области низких температур.

В основе вышеуказанных программных продуктов, как правило, для расчета фазовых равновесий и термодинамических свойств смесей используются различные модификации кубических уравнений: Пенга-Робинсона [12] и Соава-Редлиха-Квонга [13] и их модификации.

Как было показано в [1], учитывая расхождения между расчетными и экспериментальными данными по фазовым равновесиям гелия в смесях, необходимо вносить корректировки в модель расчета фазового состояния многокомпонентной смеси, содержащей как гелий, так и метан, азот и другие инертные газы.

Учитывая полученные результаты [1], необходимо продолжить изучение данного вопроса в части применяемых моделей расчета фазовых равновесий в программных продуктах и моделирования процессов получения гелиевого концентрата из мультикомпонентных газов и очистки его от азота.

Основные положения для моделирования фазового равновесия

Для определения основных параметров смесей используется уравнение Пенга–Робинсона, как наиболее точно описывающее смеси углеводородных газов.

Уравнение состояния Пенга–Робинсона (PR) имеет вид:

$$\rho = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}, \quad (1)$$

где a , b – коэффициенты, причем коэффициент a зависит от температуры, при этом

$$a = a_c \times \alpha(T_r, \omega); \quad (2)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + m \times (1 - T_r^{0,5})]^2; \quad (3)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c};$$

m – ацентрический фактор, имеющий вид

$$m = 0,37464 + 1,54226 \times \omega - 0,26992 \times \omega^2. \quad (4)$$

Для веществ с ацентрическим фактором $\omega > 0,49$ было предложено вычислять значения m по выражению

$$m = 0,37464 + 1,408503 \times \omega - 0,16442 \times \omega^2 + 0,016666 \times \omega^3. \quad (5)$$

Выражения для расчета коэффициентов a_c и b получаются в результате использования условий в критической точке:

$$a_c = 0,457235 \times \frac{R^2 T_c^2}{\rho_c}; \quad (6)$$

$$b = 0,077796 \times \frac{RT_c}{\rho_c}. \quad (7)$$

Для расчета парожидкостного равновесия и теплофизических свойств многокомпонентных систем коэффициенты a , b фазы определяются по правилам смешения

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (1 - c_{ij}) \times y_i y_j \times (a_i a_j)^{0,5}; \quad (8)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N y_i b_i, \quad (9)$$

где N – число компонентов в смеси; c_{ij} – поправочный коэффициент парного взаимодействия, призванный интегрально учесть особенности взаимодействия молекул разного строения и размера в смеси; y_i – мольная доля i -го компонента в фазе; a_i – коэффициент a для чистого i -го компонента $a_i = a_{ci} \alpha_i$.

Как показал А.И. Брусиловский в работе [14], «настройку» уравнения Пенга–Робинсона можно проводить посредством коэффициентов парного взаимодействия. Данные коэффициенты являются зависимыми от давления и температуры. В [15] представлены рассчитанные коэффициенты парного взаимодействия различных углеводородов. Результаты работы [14] также показывают, что введение данных коэффициентов в уравнение состояния приводит к повышению точности инженерных расчетов по уравнениям состояния.

Так, в работе [15] для системы «сероокись углерода–пропан» коэффициент бинарного взаимодействия представляется линейной функцией от температуры

$$c_{ij} = -0,073 + 0,000315 \times T. \quad (10)$$

Для смеси метилмеркаптана с метанолом получена явная зависимость от состава и температуры [20]:

$$c_{ij} = -0,1625 + 0,073X + 0,0353X^2 + 0,00075 \times T. \quad (11)$$

В дальнейшем для повышения точности расчета фазового равновесия будут проведены исследования по разработке аналогичных зависимостей для систем азот–гелий, метан–гелий и других смесей с гелием.

Список литературы

1. *Копша Д.П.* Технология тонкой очистки гелия от азота и водорода для газовых месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока / Д.П. Копша // Сборник научных статей аспирантов и соискателей ООО «Газпром ВНИИГАЗ». – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – С. 133–139.
2. *Никитина И.Е.* Растворимость гелия в многокомпонентных углеводородных смесях с азотом при низких температурах и высоких давлениях / И.Е. Никитина. – М., 1973.
3. *De Vaney W.E.* Experimental Vapor-Liquid phase equilibrium data in systems Helium-Nitrogen / W.E. De Vaney, B.I. Dalton, J.C. Meeks // Journal of Chemical and Engineering Data. – 1963. – V. 8. – № 4. – P. 473.
4. *Streett W.B.* Vapor-Liquid phase equilibrium in systems Helium-Nitrogen / W.B. Streett // Chem. engr. progr. symposium series. – № 63(1967)81. – P. 37–42.
5. *Гоникберг М.Г.* Равновесие жидкость–пар в газовых системах с гелием / М.Г. Гоникберг, В.Г. Фастовский // Журнал физической химии. – 1940. – Т. 14. – Вып. 2, 8.
6. *Rodewald N.C.* Experimental Vapor-Liquid phase equilibrium data in systems Helium-Nitrogen at constant temperature / N.C. Rodewald, J.A. Davis, F. Kurata // A.I. Ch. E. Journal. – 1964. – V. 10. – № 6. – P. 937.
7. *Rhodes H.L.* Vapor-Liquid phase equilibrium in systems Helium-Methane at constant temperature / H.L. Rhodes, W.E. De Vaney, P.C. Tully // Journal of Chemical and Engineering Data. – 1971. – V. 16. – № 1. – P. 19–23.
8. *De Vaney W.E.* Vapor-Liquid phase equilibrium in systems Helium-Methane in a range temperatures from 124 K to 190.6 K / W.E. De Vaney, H.L. Rhodes, P.C. Tully // Journal of Chemical and Engineering Data. – 1971. – V.16. – № 2. – P. 158–161.
9. *Heck C.K.* Vapor-Liquid phase equilibrium in systems Helium-Methane / C.K. Heck, M.I. Hiza // A. I. Ch. E. Journal. – 1967. – V. 13. – № 3. – P. 593–599.
10. *Батунер Л.М.* Математические методы в химической технике / Л.М. Батунер, М.Е. Позин. – М.: Госхимиздат, 1960.
11. *Скрипка В.Г.* Исследование равновесия жидкость–пар в смесях гелий–метан при низких температурах / В.Г. Скрипка, И.Е. Никитина, А.Г. Сиротин // Переработка газа и газового конденсата. – М.: ВНИИЭГазпром, 1968. – № 2. – С. 32.
12. *Peng D.-Y.* A new two-constant equation of state / D.-Y. Peng, D.B. Robinson // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1976. – V. 15. – № 1. – P. 59–64.
13. *Soave G.* Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state / G. Soave // Chem. Eng. Sci. – 1972. – V. 27. – № 6. – P. 1197–1203.
14. *Брусиловский А.И.* Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: ИД Грааль, 2002.
15. *Технология переработки природного газа и конденсата. – Ч. 2. – М.: Недра, 2002.*