



Российское
Газовое
Общество

10 лет

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
РОССИЙСКОГО ГАЗОВОГО ОБЩЕСТВА

Союз организаций нефтегазовой отрасли «Российское газовое общество»

8

ГЕОЛОГИЯ

О формировании газоносных провинций Сибири

18

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Оценка состава добываемого природного газа

26, 36

НЕФТЕГАЗОПРОВОДЫ

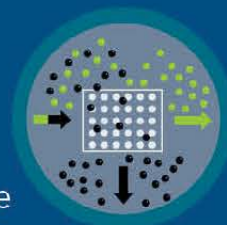
Минимальные расстояния в ЗОУИТ. Оценка риска

Напряженно-деформированное состояние многослойной полипропиленовой армированной трубы

44-171

РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Мембранное газоразделение, получение гелия, водорода, удаление кислых газов
- Опыт промышленного освоения. Мембранные установки на объектах НГК, Чаяндинском и Киринских месторождениях
- Разработка и производство отечественных мембран и мембранных элементов различных видов



По материалам Научно-практической конференции «Перспективы развития технологий разделения газов с использованием российских мембран» «Научного журнала Российского газового общества» и ООО «Газпром проектирование» в рамках XII Петербургского международного газового форума, Санкт-Петербург, 2 ноября 2023

1(43) 2024



www.gazo.ru





Российское
Газовое
Общество



СОЮЗ ОРГАНИЗАЦИЙ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ «РОССИЙСКОЕ ГАЗОВОЕ ОБЩЕСТВО»

Absun Zolal Khavarmianeh Company, Иран	«Газпром газораспределение Смоленск» АО	«Имеральд» ООО
Asia Behin Barq Co., Иран	«Газпром газораспределение Ставрополь» АО	«ИРЗ ТЭК» ООО
BARON Energy Technology Developer Group, Иран	«Газпром газораспределение Тамбов» АО	«Иркутская нефтяная компания» ООО
Beijing Ray Power Environmental Protection Technology Co, Ltd. (Китай)	«Газпром газораспределение Тверь» АО	«КРИОГАЗ-Челябинск» ООО
CHN-RUN (CHN-RUN Group Limited)	«Газпром газораспределение Тула» АО	«Леманс» ООО
IPS-KAVOSH, Иран	«Газпром газораспределение Уфа» ПАО	«Мехмаш» ПП ООО
Iranian Industrial Equipment Manufacturers Association SATSA, Иран	«Газпром газораспределение» АО	«Минерально-химическая компания «ЕвроХим» АО
Houpu Clean Energy Co., Ltd Management Aban air cooler Shiraz Co, Иран	«Газпром добыча Краснодар» ООО	«МИРТЕК» ООО
Management Energy Gostaran Rastak, Иран	«Газпром добыча Надым» ООО	«МИРТЕК-КАСКАД» ООО
Rojin Sanat Pars Engineering Company, Иран	«Газпром добыча Ноябрьск» ООО	«Мосгаз» АО
«ROSTEC MENA» Компания свободной экономической зоны	«Газпром добыча Оренбург» ООО	«Мособлгаз» АО
Sulzer Chemtech AG	«Газпром добыча Уренгой» ООО	«Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ» ООО
Wickr d.o.o. (Сербия)	«Газпром добыча Ямбург» ООО	«Научно-исследовательский институт современных телекоммуникационных технологий» АО
Администрация муниципального образования город Новый Уренгой	«Газпром межрегионгаз Белгород» ООО	«Национальная газомоторная ассоциация» Ассоциации организаций в области газомоторного топлива
Администрация муниципального образования Надымский район	«Газпром межрегионгаз Брянск» ООО	«НД» ООО
«АК-БУР Сервис» ООО	«Газпром межрегионгаз Владимир» ООО	«НефтеГазИнвест» ООО
«Альфа Транс Альянс» ООО	«Газпром межрегионгаз Волгоград» ООО	«Нефтяная компания «ЛУКОЙЛ» ООО
«А-ПРО» Адвокатское бюро Москва	«Газпром межрегионгаз Казань» АО	«Нефтяная компания «Роснефть» ПАО
Астраханский государственный политехнический колледж ГБПОУ АО	«Газпром межрегионгаз Калуга» ООО	«НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» ООО
«АУ «Правосознание» СРО СОЮЗ	«Газпром межрегионгаз Кемерово» ООО	«ОМВ Раша Апстрим ГмбХ» (Австрия) Представительство
«Ачимгаз» АО	«Газпром межрегионгаз Краснодар» ООО	«Оператор товарных поставок ТЭК» ООО
«Битривер» УК ООО	«Газпром межрегионгаз Липецк» ООО	«Премиум Энерджи» ООО
«Бузулукский строительный колледж» ГАПОУ	«Газпром межрегионгаз Москва» ООО	«Прометей» ИСК ООО
«Водпроектстрой» ООО	«Газпром межрегионгаз Новгород» АО	«ПРОММАШ ТЕСТ» ООО
«Восточно-Арктическая Нефтегазовая Корпорация» ООО	«Газпром межрегионгаз Новосибирск» ООО	«Промприбор-Р» ООО
«Газовый вектор» ООО	«Газпром межрегионгаз Рязань» ООО	«РАО Энергетические системы Востока» АО
«Газпром автоматизация» ООО	«Газпром межрегионгаз Санкт-Петербург» ООО	«РНГ Газ» ООО
«Газпром газомоторное топливо» ООО	«Газпром межрегионгаз Тверь» ООО	«Росгеология» АО
«Газпром газораспределение Белгород» АО	«Газпром межрегионгаз Тула» ООО	«Российское энергетическое агентство» ФГБУ
«Газпром газораспределение Брянск» АО	«Газпром межрегионгаз Уфа» ООО	«РОТЕК» АО
«Газпром газораспределение Владимир» АО	«Газпром межрегионгаз Ухта» ООО	«Русспройсгаз» ООО
«Газпром газораспределение Волгоград» ООО	«Газпром межрегионгаз» ООО	«Рэд Энерджи» ООО
«Газпром газораспределение Вологда» АО	«Газпром нефть шельф» ООО	«Санкт-Петербургская Международная Товарно-сырьевая Биржа» АО
«Газпром газораспределение Калуга» АО	«Газпром нефть» ПАО	«Саратовгаз» АО
«Газпром газораспределение Кострома» АО	«Газпром переработка» ООО	«СК «МИР» ООО
«Газпром газораспределение Краснодар» АО	«Газпром трансгаз Волгоград» ООО	«СОХО» ООО
«Газпром газораспределение Ленинградская область» АО	«Газпром трансгаз Екатеринбург» ООО	«СП ВИС-МОС» ООО
«Газпром газораспределение Липецк» АО	«Газпром трансгаз Казань» ООО	«Средневожская газовая компания» ООО
«Газпром газораспределение Москва» ООО	«Газпром трансгаз Краснодар» ООО	«ССПЭБ» ООО
«Газпром газораспределение Нижний Новгород» ПАО	«Газпром трансгаз Москва» ООО	«Стильинжиниринг» ООО
«Газпром газораспределение Оренбург» АО	«Газпром трансгаз Нижний Новгород» ООО	«Страховое общество газовой промышленности «СОГАЗ» АО
«Газпром газораспределение Ростов-на-Дону» ПАО	«Газпром трансгаз Самара» ООО	«СтройНафтаСервис-М» ТОО
	«Газпром трансгаз Саратов» ООО	«Сургутнефтегаз» ПАО
	«Газпром трансгаз Ставрополь» ООО	«Татнефть» им. В. Д. Шашина ПАО
	«Газпром трансгаз Сургут» ООО	«Трансгаз» ООО
	«Газпром трансгаз Томск» ООО	«Техно» ООО
	«Газпром трансгаз Уфа» ООО	«ТРИО-СЕРВИС» ООО
	«Газпром трансгаз Ухта» ООО	«ФНГ Хандель унд Фертриб ГмбХ» Представительство
	«Газпром трансгаз Югорск» ООО	«Химмаш-Аппарат» ООО
	«Газпром экспорт» ООО	«Центрэнергохолдинг» ПАО
	«ГАЗПРОМ» ПАО	«Эгида» ООО
	«Газхолодтехника» ООО	«Электронная торговая площадка ГПБ» ООО
	«Гефест Групп» ООО	«Юнипер Глобал Коммодитиз СЕ» Представительство
	«Гипрониогаз» АО	
	«ГРАД» Московская Коллегия Адвокатов	



Уважаемые читатели!

С гордостью приветствую вас на страницах «Научного журнала Российского газового общества», который уже 10 лет является неотъемлемой частью профессионального сообщества ученых, специалистов, коллективов, работающих в газовой отрасли. С момента своего основания в 2014 году журнал стремился быть вестником новейших научных и технологических достижений, просвещать читателей, информируя о передовых идеях и опыте коллег, об инновациях и технологиях одной из важнейших для России отраслей.

Прошедшее десятилетие было наполнено значимыми событиями и достижениями в газовой промышленности. И наш журнал стал свидетелем и участником этого процесса, освещая развитие таких областей, как геология, поиски и разведка, разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений, технологии бурения скважин, методы защиты от коррозии, процессы и аппараты химических технологий, инновации в области топлива, строительство и эксплуатация нефтегазопроводов и хранилищ и т. д.

Важным этапом в становлении и развитии журнала было участие и научное наследие бывшего Главного редактора, выдающегося советского и российского ученого академика А. Э. Конторовича. Его преданность науке и стремление к передаче знаний вдохновляли нас и продолжают служить образцом для дальнейшей работы.

Мы гордимся тем, что наш журнал стал платформой для ученых и специалистов, где они могут делиться своими идеями, открытиями и исследованиями. В русле обширной деятельности Российского газового общества (РГО) журнал уделяет особое внимание развитию научных дискуссий и принимает активное участие в популяризации научных знаний среди широкой аудитории.

РГО играет значительную роль в развитии газовой отрасли России и поддержке научных исследований. Как учредитель и издатель журнала, РГО активно развивает его деятельность, понимая важность изданий для научного сообщества и промышленности в целом. Научные журналы выполняют функцию незаменимого инструмента для распространения новейших исследований и достижений в различных областях. В случае газовой промышленности такие издания являются основным источником информации о передовых технологических разработках, а также о современных научных подходах к вопросам, стоящим перед отраслью, способствуют привлечению внимания к важным темам и проблемам, требующим решения.

Наш журнал предоставляет широкую площадку для ученых и специалистов, где они могут публиковать свои исследования, обмениваться опытом и находить новые пути совершенствования отрасли. Это способствует научному диалогу, стимулирует инновации и обогащает знания в области геологии, бурения, химических технологий и других аспектов газовой промышленности.

Хочу пожелать нашим читателям – работникам газовой отрасли, ученым и молодым специалистам – настойчивости и успехов в научных стремлениях и технологических прорывах. Пусть каждый находит на страницах журнала не только источник знаний, но и вдохновение для своих исследований и достижений. Мы призываем вас к постоянному стремлению к высоким целям и научным стандартам. Журнал – ваш надежный партнер и помощник на пути к научным открытиям и инновациям.

С искренними пожеланиями
успехов и процветания,
Главный редактор
Александр Вячеславович ЛОБУСЕВ

10 лет НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ РОССИЙСКОГО ГАЗОВОГО ОБЩЕСТВА



По решению ВАК журнал включен
в Перечень рецензируемых научных изданий
Включен в Российский индекс научного
цитирования (РИНЦ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

- **Лобусев Александр Вячеславович** (главный редактор Редколлегии), д-р геол.-минерал. наук, профессор, проректор по исследованиям и развитию технологий ресурсной базы ТЭК, заведующий кафедрой Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина, г. Москва
- **Аксютин Олег Евгеньевич** (зам. гл. редактора Редколлегии), д.т.н., член-корреспондент РАН, заместитель председателя правления – начальник департамента ПАО «Газпром», г. Санкт-Петербург
- **Завальный Павел Николаевич** (зам. гл. редактора Редколлегии), к.т.н., президент Союза организаций нефтегазовой отрасли «Российское газовое общество», г. Москва
- **Самсонов Роман Олегович** (зам. гл. редактора Редколлегии), д.т.н., доцент Высшей школы государственного администрирования Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Москва
- **Андреев Николай Николаевич**, д.х.н., руководитель лаборатории Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва
- **Бухаркина Татьяна Владимировна**, д.х.н., профессор, профессор кафедры Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, г. Москва
- **Быков Игорь Юрьевич**, д.т.н., профессор, профессор кафедры Ухтинского государственного технического университета, г. Ухта
- **Ваганов Юрий Владимирович**, к.т.н., доцент, проректор по научной и инновационной деятельности Тюменского индустриального университета, г. Тюмень
- **Ваграмян Тигран Ашотович**, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, г. Москва
- **Васильев Геннадий Германович**, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И. М. Губкина, г. Москва
- **Вязьмин Андрей Валентинович**, д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова МИРЭА – Российского технологического университета, г. Москва
- **Глебов Михаил Борисович**, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, г. Москва
- **Голубева Ирина Александровна**, д.х.н., профессор, профессор кафедры Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И. М. Губкина, г. Москва
- **Двойников Михаил Владимирович**, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Санкт-Петербургского горного университета, г. Санкт-Петербург
- **Дзюбло Александр Дмитриевич**, д.г.-м.н., профессор, зам. зав. кафедрой Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И. М. Губкина, г. Москва
- **Дмитриевский Анатолий Николаевич**, д.г.-м.н., академик РАН, профессор, научный руководитель Института проблем нефти и газа РАН, г. Москва
- **Ермолаев Александр Иосифович**, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И. М. Губкина, г. Москва
- **Казак Александр Соломонович**, д.т.н., ученый секретарь, ООО «НИИгазэкономика», г. Москва
- **Капустин Владимир Михайлович**, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И. М. Губкина, г. Москва
- **Керимов Вагиф Юнусович**, д.г.-м.н., профессор, зав. кафедрой Геологоразведочного университета имени Серго Орджоникидзе, г. Москва
- **Кузеев Искандер Рустемович**, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа
- **Мансуров Марат Набиевич**, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник ООО «Газпром ВНИИГАЗ», профессор кафедры Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И. М. Губкина, г. Москва
- **Мурадов Александр Владимирович**, д.т.н., профессор, профессор кафедры Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И. М. Губкина
- **Оганов Гарри Сергеевич**, д.т.н., профессор, первый заместитель генерального директора ООО «Красноярскгазпром нефтегазпроект», профессор кафедры Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И. М. Губкина, г. Красноярск
- **Прищепа Олег Михайлович**, д.г.-м.н., профессор, зав. кафедрой Санкт-Петербургского горного университета, г. Санкт-Петербург
- **Рогачёв Михаил Константинович**, д.т.н., профессор, профессор кафедры Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа
- **Сызранцев Владимир Николаевич**, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Тюменского индустриального университета, г. Тюмень
- **Тимошенко Андрей Всеволодович**, д.т.н., профессор, проректор по учебной работе, профессор кафедры Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова МИРЭА – Российского-технологического университета, г. Москва
- **Чертес Константин Львович**, д.т.н., профессор, профессор кафедры Самарского государственного технического университета, г. Самара
- **Якушев Владимир Станиславович**, д.г.-м.н., профессор кафедры Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И. М. Губкина, г. Москва

По решению ВАК журнал внесен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук по научным специальностям и соответствующим им отраслям науки, по которым присуждаются ученые степени

Специальности:

- 1.6.11. Геология, поиски, разведка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений (геолого-минералогические науки);
- 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (технические науки);
- 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (технические науки);
- 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки);
- 2.8.2. Технология бурения и освоения скважин (технические науки);
- 2.8.4. Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений (технические науки);
- 2.8.5. Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ (технические науки).

Журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ) и доступен на платформе www.elibrary.ru
Импакт-фактор журнала в РИНЦ: двухлетний – 0,518, пятилетний – 0,300
ISSN 2412-6497

Журнал издается с 2014 года
Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-68557 от 31.01.2017

Учредитель и издатель –

Союз организаций нефтегазовой отрасли «Российское газовое общество»
Тел. +7 (495) 660-55-80. E-mail: rgo@gazo.ru

Почтовый адрес:

119261, Москва, Ломоносовский пр-т, д. 7, корп. 5
www.gazo.ru

Выпускающая редакция

✉ journal@gazo.ru

Шеф-редактор

Петрова Наталья Витальевна

Научный редактор

Паронькин Владимир Павлович

Подписано в печать: 15.04.2024

Тираж 300 экз.

Индекс журнала в объединенном каталоге «Пресса России» – 40778

Периодичность выхода – 4 номера в год
Журнал распространяется по редакционной подписке и адресной рассылке

«Научный журнал Российского газового общества» не несет ответственности за содержание рекламных материалов. Перепечатка текстов и фотографий журнала «Научный журнал Российского газового общества» допускается только с письменного разрешения редакции. При цитировании ссылка на журнал «Научный журнал Российского газового общества» обязательна.

СОДЕРЖАНИЕ

ГЕОЛОГИЯ

В. В. Рыбальченко

Роль геодинамических факторов в формировании газоносных провинций Сибири 8

РАЗРАБОТКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А. А. Савина, Д. А. Рычков, А. Ю. Фарисеев, И. О. Малышев

Статистический анализ данных о содержании отдельных компонентов как метод получения вероятностной оценки состава добываемого природного газа 18

НЕФТЕГАЗОПРОВОДЫ

Е. О. Карманов, Г. Г. Васильев

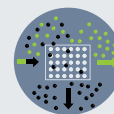
Возможные алгоритмы оценки риска при изменении минимальных расстояний между зданиями, сооружениями и магистральными газопроводами в зонах с особыми условиями использования территорий 26

А. А. Толмачев, А. А. Толмачев

Разработка математической модели напряженно-деформированного состояния многослойной полипропиленовой армированной трубы 36

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РОССИЙСКИХ МЕМБРАН

По материалам Научно-практической конференции «Научного журнала РГО» и ООО «Газпром проектирование» в рамках ПМГФ, 2 ноября 2023



Технологии переработки нефти и газа

В. А. Вагарин

Научные основы мембранного газоразделения и выявление ниш по использованию мембранных технологий на объектах ПАО «Газпром» 44

В. А. Вагарин, Н. Н. Кисленко

Перспективные проекты с использованием мембранных технологий на промышленных объектах ПАО «Газпром» 52

В. А. Вагарин, А. Ю. Пырков

Сопоставительный анализ мембранной и аминовой очистки газа группы Кириных месторождений от диоксида углерода 64

В. В. Павленко, А. В. Кононов

Опыт создания и эксплуатации УМВГК на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении 76

П. Е. Емельянов, С. Н. Кисленко

Разработка инновационной технологии получения товарного гелия с использованием мембран 84

Ю. Н. Беспалко, Н. Ф. Еремеев, А. В. Краснов, Е. М. Садовская,

Л. Н. Боброва, М. А. Михайленко, М. В. Коробейников, В. А. Садыков

Получение водорода из этанола в каталитическом мембранном реакторе 92

Е. А. Грушевенко, П. О. Токарев, И. Л. Борисов, Т. С. Анохина, С. Д. Баженов

Мембранные контакторы газ-жидкость для разделения смеси этилен/этан на основе олефин-селективных гидрофобных и гидрофильных композиционных мембран 100

Мембраны и мембранная технология

С. Д. Баженов, А. Ю. Алентьев, М. Г. Шалыгин, И. Л. Борисов, Т. С. Анохина

Мембранное газоразделение: современное состояние и перспективы 108

И. В. Воротынцева, Н. С. Цивковский, А. Н. Степакова, А. А. Атласкин,

Е. А. Степанова, А. Н. Петухов

Мембранная, газогидратная и гибридная технологии для разделения газовых сред нефтегазовой и химической промышленности Российской Федерации 122

Г. Г. Каграманов, А. В. Лойко, В. Н. Гуркин, А. М. Бланко-Педрехон

Научные и инженерные принципы разработки мембран и мембранных систем разделения газов и жидкостей: проблемы и пути их решения 132

Э. Ф. Вознесенский, Ф. С. Шарифуллин, А. В. Кононов, И. А. Ридель,

Я. О. Желонкин, Д. В. Винник

Плазмохимическая регенерация и модификация газоразделительных полволоконных полимерных мембран 140

А. А. Свитцов, Н. Н. Кисленко, С. Тхурейн, П. Е. Емельянов

Реагентно-мембранное разделение многокомпонентных водных растворов 148

М. А. Гулянский, С. В. Потехин, А. А. Котенко, Д. М. Амирханов

Газоразделительные мембраны НПК «Грасис»: ассортимент, области применения, опыт применения и перспективы 154

В. Г. Дзюбенко, А. К. Бородастов, А. А. Карасев

Опыт применения рулонных мембранных элементов с модифицированной мембраной российского производства 162

СОБЫТИЯ

События научной жизни 172

EDITORIAL BOARD

- **Alexander V. Lobusev** (*editor-in-chief of the Editorial Board*), D.Sc. in geology and mineralogy, professor, vice-rector for research and development of technologies for the resource base of the fuel and energy complex, head of department of Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow.
- **Oleg E. Aksyutin** (*Deputy Editor-in-Chief of the Editorial Board*), D.Sc. in Engineering, Associate member of RAS, Deputy Chairman of Management Committee – Head of the Department, Gazprom PAO, St.-Petersburg
- **Pavel N. Zavalnyi** (*Deputy Editor-in-Chief of the Editorial Board*), PhD, President of the Union of Oil and Gas Industry Organizations "Russian Gas Society", Moscow
- **Roman O. Samsonov** (*Deputy Editor-in-Chief of the Editorial Board*), D.Sc. in Engineering, associate professor of the higher school of public administration of Lomonosov Moscow state university, Moscow
- **Nickolay N. Andreev**, D.Sc. in Chemistry, laboratory manager, A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow
- **Tatiana V. Bukharkina**, D.Sc. in Chemistry, Professor, Professor of Department, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow
- **Igor Y. Bykov**, D.Sc. in Engineering, Professor, Professor of Department, Ukhta State Technical University, Ukhta
- **Yury Y. Vaganov**, PhD, Assistant Professor, vice-rector for scientific and innovation activities, Tyumen Industrial University, Tyumen
- **Tigran A. Vagramyan**, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow
- **Gennady G. Vasilyev**, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow
- **Andrey V. Vyazmin**, D.Sc. in Physics and Mathematics, Professor, Head of Department, Lomonosov Fine Chemical Technologies Institute of the Russian Technological University (MIREA), Moscow
- **Mikhail B. Glebov**, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow
- **Irina A. Golubeva**, D.Sc. in Chemistry, Professor, Professor of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow
- **Mikhail V. Dvoynikov**, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, St.-Petersburg Mining University, St.-Petersburg
- **Alexander D. Dzyublo**, D.Sc. in Geology and Mineralogy, Professor, Deputy Head of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow
- **Anatolij N. Dmitrievskij**, D.Sc. in Geology and Mineralogy, Academician of RAS, Professor, Academic Director of the Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow
- **Alexander I. Ermolayev**, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow
- **Alexander S. Kazak**, D.Sc. in Engineering, Scientific Secretary, NIIgazekonomika LLC, Moscow
- **Vladimir M. Kapustin**, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow
- **Vagif Y. Kerimov**, D.Sc. in Geology and Mineralogy, Professor, Head of Department, Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Prospecting University, Moscow
- **Iskander R. Kuzeev**, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Ufa State Oil Technological University, Ufa
- **Marat N. Mansurov**, D.Sc. in Engineering, Professor, chief researcher of GazpromVNIIGAZ, Professor of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow
- **Alexander V. Muradov**, D.Sc. in Engineering, Professor, Professor of Department Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow
- **Garry S. Oganov**, D.Sc. in Engineering, Professor, First Director General, Krasnoyarskgazprom neftegazproekt LLC, Professor of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Krasnoyarsk
- **Oleg M. Prischepa**, D.Sc. in Geology and Mineralogy, Professor, Head of Department, St.-Petersburg Mining University, St.-Petersburg
- **Mikhail K. Rogachev**, D.Sc. in Engineering, Professor, Professor of Department, Ufa State Oil Technological University, Ufa
- **Vladimir N. Syzrantsev**, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Tyumen Industrial University, Tyumen
- **Andrey V. Timoshenko**, D.Sc. in Engineering, Professor, Vice-Rector for Academic Affairs, Professor of Department, Lomonosov Fine Chemical Technologies Institute of the Russian Technological University (MIREA), Moscow
- **Konstantin L. Tchertes**, D.Sc. in Engineering, Professor, Professor of Department, Samara State Technical University, Samara
- **Vladimir S. Yakushev**, D.Sc. in Geology and Mineralogy, Professor of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

The journal is included in the List of peer-reviewed scientific publications, in which there must be published the main scientific results of PhD and Dr. of science dissertations in the corresponding science fields, for which the following scientific degrees are awarded

Scientific areas:

- 1.6.11. Geology, prospecting, exploration and exploitation of oil and gas fields (geological and mineralogical sciences);
- 2.6.9. Technology of electrochemical processes and protection against corrosion (technical sciences);
- 2.6.12. Chemical technology of fuel and high-energy substances (technical sciences);
- 2.6.13. Processes and apparatus of chemical technologies (technical sciences);
- 2.8.2. Technology of drilling and development of wells (technical sciences);
- 2.8.4. Development and operation of oil and gas fields (technical sciences);
- 2.8.5. Construction and operation of oil and gas pipelines, bases and storage facilities (technical sciences);

The journal is included in the Russian Science Citation Index (RSCI) and available on www.elibrary.ru

The journal impact factor by RSCI: two-year IF 0,518, five-year IF 0,300

ISSN 2412-6497

Published since 2014

Certificate of registration of mass media information (Periodical Edition) No. ФС77-68557 dated 31.01.2017

The founder and the publisher:

The Union of Oil and Gas Industry Organizations "Russian Gas Society"

Phone: +7 (495) 660-55-80. E-mail: rgo@gazo.ru

Postal address:

7/5, Lomonosovsky Prospekt, Moscow, 119261
www.gazo.ru

Editorial office

✉ journal@gazo.ru

Managing editor

Natalya V. Petrova

Science editor

Vladimir P. Paronkin

Issued to print: 15.04.2024

Circulation: 300 copies

Index in the Joint Catalogue

"Press of Russia" – 40778

Periodicity – 4 issues per year

Distribution by subscription and mailing list

The Scientific Journal of the Russian Gas Society bears no responsibility for the content of promotional materials and advertising.

To reprint texts and photos of the Scientific Journal of the Russian Gas Society the written permission shall be obtained from the Founder and the Publisher.

References to publications in the Scientific Journal of the Russian Gas Society is obligatory when quoting.

CONTENT

GEOLOGY

V. V. Rybalchenko

Geodynamics and gas content of the Siberian subsurface 8

FIELD DEVELOPMENT

A. A. Savina, D. A. Rychkov, A. Yu. Fariseev, I. O. Malyshev

Statistical analysis of data on the content of individual components as a method for obtaining a probabilistic assessment of the composition of extracted natural gas 18

OIL AND GAS PIPELINES

E. O. Karmanov, G. G. Vasiliev

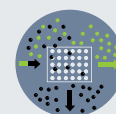
Possible risk assessment algorithms for changing the minimum distances between buildings, structures and main gas pipelines in areas with special conditions of use of territories 26

A. A. Tolmachev, A. A. Tolmachev

Development of a mathematical model of the stress-strain state of a multilayer polypropylene reinforced pipe 36

DEVELOPMENT PROSPECTS OF GAS SEPARATION TECHNOLOGIES USING RUSSIAN-MADE MEMBRANES

By reports of the Scientific and practical conference of the Scientific Journal of the Russian Gas Society and Gazprom proektirovanie within the framework of the St. Petersburg International Gas Forum, 2 November 2023



Refining and processing technologies

V. A. Vagarin

Scientific basis for membrane gas separation and identification of fields for membrane technology usage at Gazprom PJSC facilities 44

V. A. Vagarin, N. N. Kislenko

Promising projects using membrane technologies at industrial facilities of PJSC Gazprom 52

V. A. Vagarin, A. Y. Pyrkov

Feasibility study of membrane and amine plants for Kirinskoe gas field sweetening 64

V. V. Pavlenko, A. V. Kononov

Launch and experience of UMGK at the Chayandinskoe oil and gas condensate field 76

P. E. Emelyanov, S. N. Kislenko

Development of innovative membrane technology for commercial helium production 84

Yu. N. Bespalko, N. F. Ereemeev, A. V. Krasnov, E. M. Sadovskaya,

L. N. Bobrova, M. A. Mikhailenko, M. V. Korobeynikov, V. A. Sadykov
Hydrogen production from ethanol in a catalytic membrane reactor 92

E. A. Grushevenko, P. O. Tokarev, I. L. Borisov, T. S. Anokhina, S. D. Bazhenov

Gas-liquid membrane contactors based on olefin-selective hydrophobic and hydrophilic composite membranes for the separation of ethylene/ethane mixtures 100

Membrane technology

S. D. Bazhenov, A. Yu. Alentiev, M. G. Shalygin, I. L. Borisov, T. S. Anokhina

Membrane gas separation: state-of-the-art and perspectives 108

I. V. Vorotyntsev, N. S. Tsivkovsky, A. N. Stepakova, A.

A. Atlaskin, E. A. Stepanova, A. N. Petukhov
Membrane, gas hydrate and hybrid technologies for separation of gas media of oil and gas and chemical industry of the Russian Federation 122

G. G. Kagramanov, A. V. Loiko, V. N. Gurkin, A. M. Blanko-Pedrekxon

Scientific and engineering principles for the development of membranes and membrane systems for gas and liquid separation: problems and solutions 132

E. F. Voznesensky, F. S. Sharifullin, A. V. Kononov, I.

A. Ridel, Ya. O. Zhelonkin, D. V. Vinnik
Plasma-chemical regeneration and modification of gas separation hollow fiber polymer membranes 140

A. A. Svitsov, N. N. Kislenko, S. Thurain, P. E. Emelyanov

Reagent-membrane separation of multicomponent aqueous solutions 148

M. A. Gulyanskiy, S. V. Potekhin, A. A. Kotenko, D. M. Amirkhanov

R&P Co. Grasy gas separation membranes: available range, application scope, case record and future expectations 154

V. G. Dzyubenko, A. K. Borodastov, A. A. Karasev

Operating experience of spiral-wound membrane elements with a modified membrane of Russian production 162

EVENTS

Events in the scientific community 172

Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 8–17

Научная статья
УДК 550.8.553.98
EDN GX SPEU

РОЛЬ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ФОРМИРОВАНИИ ГАЗОНОСНЫХ ПРОВИНЦИЙ СИБИРИ

Вадим Викторович Рыбальченко
ПАО «Газпром», Санкт-Петербург, Россия
v.rybalchenko@adm.gazprom.ru

Аннотация. Геодинамика в разной степени влияет на периодические необратимые структурные трансформации платформенных структур и локальных поднятий, на многоэтапные процессы формирования, переформирования и разрушения залежей углеводородов. С этих позиций выполнен геолого-ресурсный анализ энергетического усиления процессов формирования тектонических структур, эволюции формирования и пространственного размещения месторождений различного фазового состояния в условиях тектонического покоя, встречных геодинами-

ческих напряжений и в зонах сочленения окраинных частей платформенных областей со складчато-надвиговыми дислокациями на примере арктической (заполярной) части Западно-Сибирской нефтегазональной мегапровинции и южной части Восточно-Сибирской нефтегазональной мегапровинции. На основе результатов анализа современная фазовая зональность углеводородов явилась основанием для нефтегазогеологического районирования и направленных поисков газовых, нефтегазовых и нефтяных месторождений в пределах рассмотренных территорий.

Ключевые слова: геодинамика, структура, поднятие, месторождение, газ, газоконденсат, нефть, формирование залежей

Для цитирования: Рыбальченко В. В. Роль геодинамических факторов в формировании газоносных провинций Сибири // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 8–17. EDN GX SPEU.

.....

Original article
UDC 550.8.553.98
EDN GX SPEU

GEODYNAMICS AND GAS CONTENT OF THE SIBERIAN SUBSURFACE

Vadim V. Rybalchenko

PJSC "Gazprom", St. Petersburg, Russia
v.rybalchenko@adm.gazprom.ru

Abstract. Geodynamics affects to varying degrees periodic irreversible structural transformations of platform structures and local uplifts, multi-stage processes of formation, reshaping and destruction of hydrocarbon deposits. From these positions, a geological and resource analysis of the energy amplification of the processes of formation of tectonic structures, the evolution of the formation and spatial placement of

deposits of various phase states under conditions of tectonic rest, counter geodynamic stresses and in the zones of articulation of marginal parts of platform areas with folded-thrust dislocations is performed. Based on the results of the performed analysis, the modern phase zonality of the hydrocarbon was the basis for oil and gas geological zoning and directed searches for gas, oil and gas and oil fields within the considered territories.

Keywords: geodynamics, structure, uplift, deposit, gas, gas condensate, oil, formation of deposits, hydrocarbons, mining-folded structures, displacement, dislocations

For citation: Rybalchenko V. V. Geodynamics and gas content of the Siberian subsurface. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):8-17. (In Russ.). EDN GX SPEU.

Введение

Энергетическое усиление процессов формирования, переформирования и разрушения залежей углеводородов (УВ) в недрах осадочных бассейнов возможно за счет геодинамических (тектонодинамических) явлений [1–3]. Практически все обсуждаемые геодинамические концепции базируются на том, что земная кора характеризуется фрактальностью, демонстрирующей субгоризонтальную вертикальную расчлененность и разломно-блоковую структуру разномассштабных пластин. Поэтому напряженное состояние горных пород почти повсеместно определяется негидростатическим геодинамическим полем давлений тектонического генезиса [1–7].

В перечне подходов к решению данной важнейшей для страны задачи выбрана и детально рассмотрена малоизученная проблема оценки влияния геодинамики на онтогенез скоплений газа и нефти в зависимости от интенсивности сжимающих тангенциальных напряжений со стороны складчатых систем. Важнейший показатель этого влияния – геодинамический

фактор структурообразования, катагенеза органического вещества (ОВ) и эпигенеза пород при пониженном геотермическом режиме недр – раскрывает последовательность процессов формирования скоплений УВ различного фазового состояния в материнских толщах в зонах с активным проявлением сжатия и тектонического покоя [1].

В работе рассматриваются вопросы структурообразования и влияние современных и палеотектонических тангенциальных движений (напряжений) на нефтегазообразование и пространственное размещение залежей УВ. При этом геодинамические сжимающие напряжения рассматриваются в качестве одного из основных источников энергии для тектонических и геохимических процессов. Данные напряжения имеют место в осадочных нефтегазоносных бассейнах различного ранга, приуроченных к активным горно-складчатым сооружениям, в которых в данной работе изучены условия образования структур сжатия и их связь с фазовым состоянием залежей УВ. Одностороннее или встречное сжатие пород сопро-

воздается тектоническими дислокациями, свидетельствующими о бывших, современных и, вероятно, будущих тектонических подвижках, изучение которых приобретает практическое значение в связи с их прямой связью с формированием месторождений нефти и газа [1–4]. Данное явление рассмотрено на примере разноранговых структур арктической области западной и южной части Восточной Сибири.

Существенный вклад в изучение геологического строения, истории развития и нефтегазоносности региона, в пределах которого расположена территория работ, внесли К. А. Аникиев, В. К. Александров, Г. К. Боярских, Ю. В. Брадучан, А. М. Брехунцов, Н. Б. Васильевич, В. И. Ермаков, В. П. Гаврилов, Ф. Г. Гурари, Т. Т. Казанцев, М. А. Камалетдинов, А. Э. Конторович, А. В. Лобусев, М. А. Лобусев, С. Г. Неручев, И. И. Нестеров, Е. А. Рогозина, В. А. Рыбальченко, В. А. Скоробага-

тов, В. С. Старосельцев, А. В. Ступакова, А. А. Трофимук и многие другие.

Формирование газоносных провинций Арктическая (заполярная) часть Западно-Сибирской нефтегазоносной мегапровинции (ЗНМП), в пределах которой встречные геодинамические движения (на расстоянии 1500 км) Полярного Урала (Щучинский выступ) и Таймыра (Таймырский выступ) в кайнозойское время привели к значительным изменениям структуры осадочного чехла – формы и амплитуды структурных элементов, проявлению дизъюнктивной тектоники в мезозойском комплексе отложений. Наряду с этим геодинамический фактор катагенеза способствовал интенсификации и ускорению процессов преобразования ОВ, проявляясь в виде дополнительных источников энергии за счет напряжений сжатия.

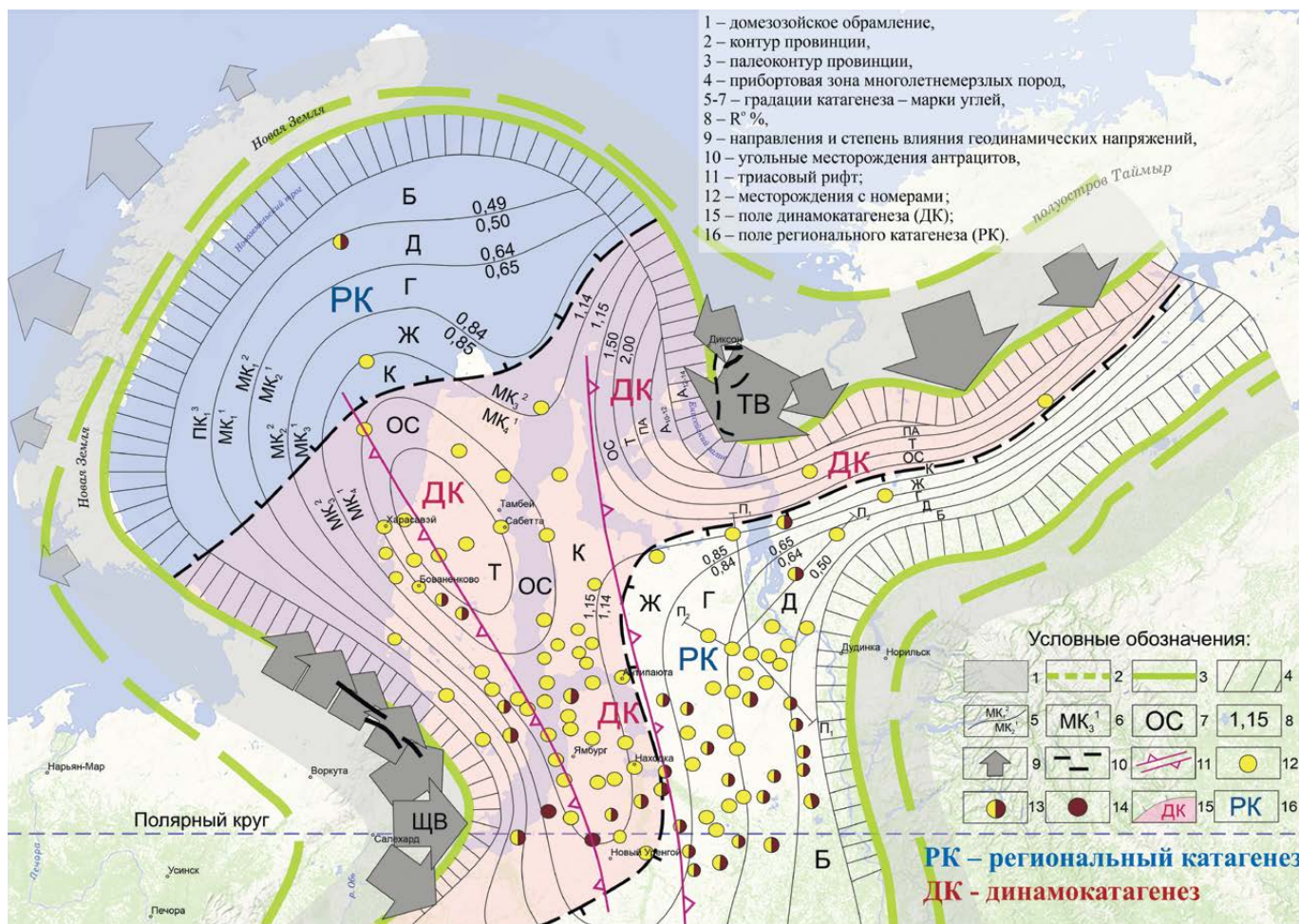


Рисунок 1 – Дифференцированное проявление типов и интенсивности катагенетических процессов в подошве меловых отложений (М. А. Лобусев, 2020): 1 – домезозойское обрамление; 2 – палеограница Арктического региона ЗНМП; 3 – современная граница Арктического региона ЗНМП; 4 – прибортовая зона многолетнемерзлых пород; 5 – изореспленды и граничащие градации катагенеза; 6 – градации катагенеза; 7 – марки углей:

Б – бурые, Д – длиннопламенные, Г – газовые, Ж – жирные, К – коксующиеся, ОС – отощенно-спекающиеся, Т – тощие, ПА – полуантрациты, А10-11 – антрациты; 8 – граничные значения, R_{ovt} ; 9 – направления и степень влияния геодинамических напряжений со стороны Северо-Уральской и Таймырской складчатых систем; 10 – угольные месторождения антрацитов и суперантрацитов; 11 – контуры Обского триасового палеоокеана, триасовый грабен (рифт); 12 – месторождения: газовые (12), нефтегазовые (нефтегазоконденсатные) (13), нефтяные (14); 15 – поле динамокатагенеза (ДК); 16 – поле регионального катагенеза (РК)

Исключительная газоносность осадочного чехла Арктического региона обусловлена двухэтапными процессами генерации, миграции и аккумуляции УВ. На первом этапе, как и на всей территории Западной Сибири, формировались залежи преимущественно нефтяного ряда (градации катагенеза МК₁–МК₂) [1–4]. Умеренный катагенез сохранился в зонах относительного тектонического покоя (региональный катагенез) (рисунки 1, 2). На втором этапе за счет влияния геодинамических процессов в Арктическом регионе устанавливаются более жесткие условия преобразования ОВ (градации катагенеза МК₄–МК₂) (рисунок 1, см. с. 10) большей части отложений, что привело к масштабным процессам газогенерации, расформированию нефтяных залежей и повсеместной газоаккумуляции.

Наряду с формированием сложных структур зонам деформации (коллизии) свойственны проявления высокоградиентного преобразования пород (катагенез и метаморфизм) и процессы ускоренного нефтеобразования и переформирования скоплений УВ. Реальный вклад геодинамического воздействия со стороны складчатых систем (структурных выступов) в данный суммарный эффект катагенеза иллюстрируется на рисунках 1 и 2.

В результате на втором этапе юрские отложения с любым типом ОВ в наиболее погруженных частях оказались в главных и второстепенных зонах газообразования, где в створе сжимающих напряжений ОВ достигло градаций катагенеза МК₃–МК₄ (в подошвенной части), углы падения пород стали круче, амплитуда разрывов увеличилась, что открыло широкие возможности для вертикальной и ступенчатой миграции и перетоков УВ в вышележащие отложения. На путях миграции в ловушки непрерывно поступают УВ (рисунок 3, см. с. 12).

Из сверхзрелой зоны генерации с аномально высоким пластовым давлением (АВПД) струйные потоки углеводородного газа (УВГ) по мере продвижения по разнопротяженным путям миграции, включая и встречаемые ловушки в разной степени, растворили в объемах газа и газоконденсата нефть ранней генерации в различных соотношениях. Сначала это происходило в зоне генерации, создавая углеводородные мультисистемы, а затем на путях струйной миграции по мере их продвижения по трассе миграционного потока. Интенсивная реализация газоматеринского потенциала юрских отложений (прежде всего, субугленосных нижнесреднеюрских) обеспечила заполнение разноразмерных ловушек (до гигантских включительно) УВГ и привела к формированию газовых и газоконденсатных месторождений второй генерации и тем самым к переформированию нефтяных залежей и в целом к доминированию газовой компоненты суммарных УВ по всему разрезу отложений (соотношение ресурсов природного газа и конденсата к нефти 94:6) [1, 3, 8].

Интенсивная вертикальная (по зонам дробления пород разрывных нарушений) и ступенчатая латерально-вертикальная миграция УВ из активных зон газогенерации обеспечивают преимущественную

и исключительную газоносность всего разреза отложений в регионе к северу от Полярного круга, ведущую роль УВГ, мигрирующих из зон генерации в газоматеринских нижнесреднеюрских породах, на смещение вверх зон накопления углеводородных скоплений с преобладанием в них свободного газа (рисунок 4, см. с. 12) [1, 3, 9].

В результате в пределах Арктического региона Западной Сибири установлены области преимущественного (Уренгойская концентрация) и исключительного (Ямальская концентрация) газонакопления по наличию семи газовых супергигантов, включая крупнейшее из них (Уренгойское), по начальным запасам газа (более 60 трлн м³) и другим показателям [1–3].

Выделенные области стали базовой основой концепции выделения газоносной провинции в пределах Арктического региона Западной Сибири. В концепции раскрыта природа ее появления путем изучения условий формирования и пространственного размещения газовых и газоконденсатных месторождений в Арктическом регионе Западной Сибири.

В условиях сжатия и коробления слоев появилось подавляющее число складчатых зон, валов, приразломных складок на суше и в Карском море, а в результате тангенциальных напряжений обеспечивался значительный прирост амплитуд валообразных и локальных поднятий – от 100 до 500 м (Г. Н. Гогоненков, В. И. Ермаков, В. А. Скоробогатов, А. В. Хабаров и др.), рост амплитуды разрывных нарушений, по которым осуществляется вертикальная и ступенчатая (латерально-вертикальная) миграция газа (В. И. Ермаков, В. А. Скоробогатов, Н. Н. Соловьев, Г. Н. Гогоненков, А. И. Тимурзиев, М. А. Лобусев, А. В. Лобусев, А. В. Бочкарев, Р. М. Бембель и др.). Главная особенность сжатия пород в Арктическом регионе – исчезновение сводовых структур, которые превратились в крупные мегавалы и более мелкие валообразные структуры

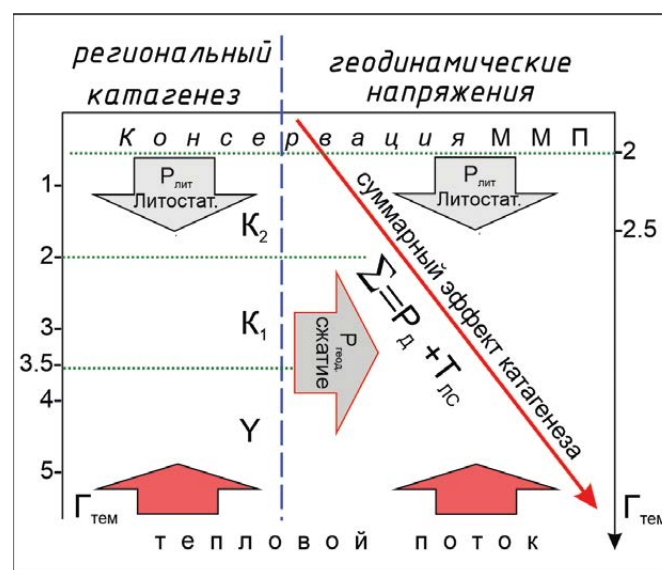


Рисунок 2 – Модель проявления суммарного эффекта регионального и геодинамического факторов катагенеза (М. А. Лобусев, 2020)

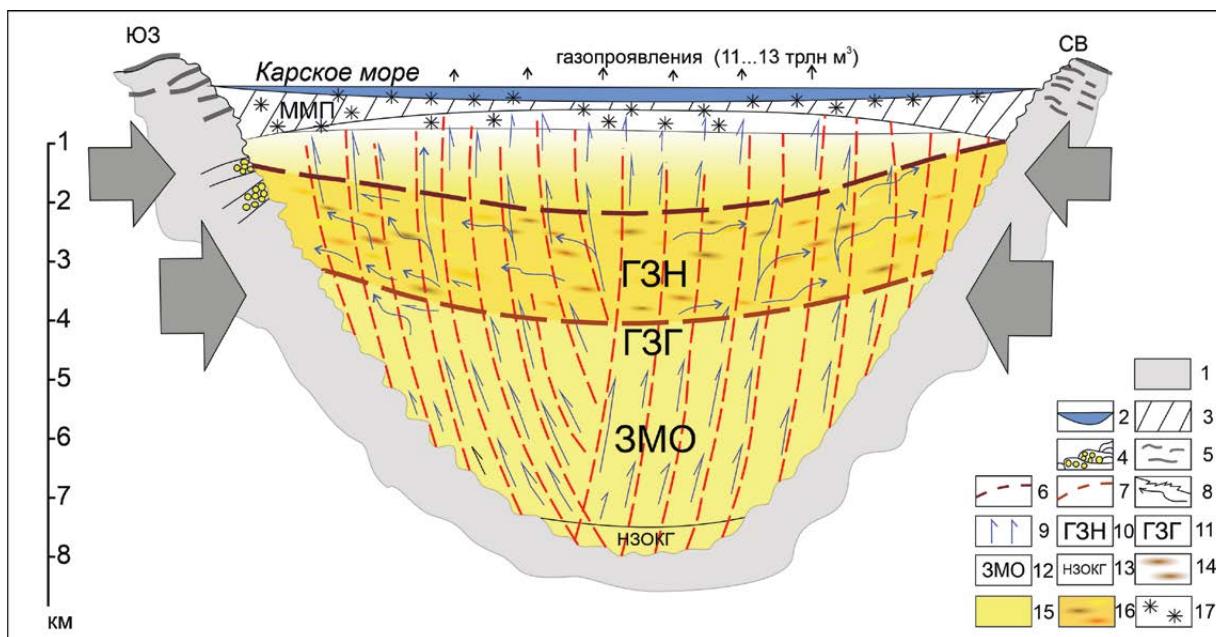


Рисунок 3 – Принципиальная схема юрско-меловой генерационно-миграционно-аккумуляционной системы формирования залежей УВ северных окраин ЗНМП (М. А. Лобусев, 2020):

1 – домезозойские отложения; 2 – акватория Карского моря; 3 – зона развития многолетнемерзлых пород; 4 – газовые скопления в коре выветривания палеозоя; 5 – выходы на поверхность антрацитов углей и графита; 6 – верхняя граница нефтегазообразования; 7 – верхняя граница газообразования; 8 – область ступенчатой (вертикально-латеральной) миграции; 9 – направление вертикальной миграции УВ; 10 – главная зона нефтеобразования (ГЗН); 11 – главная зона газообразования (ГЗГ); 12 – зона метанообразования (ЗМО); 13 – нижняя зона образования кислых газов (НЗОКГ); 14 – скопления нефти в стороне от современных путей миграции УВГ; 15 – область образования и формирования залежей газа (конденсата); 16 – область образования и переформирования нефтяных залежей; 17 – многолетнемерзлые породы

и антиклинали, тогда как к югу от Полярного круга в условиях тектонического покоя сводовые (в том числе крупные) сооружения сохранились.

Южная часть Восточно-Сибирской НГМП (ВНМП).

Влияние геодинамики (тектонодинамики) на формирование скоплений газа и нефти находит подтверждение в Восточно-Сибирской НМП. В результате сжимающих напряжений со стороны складчатых систем в южной части рассматриваемой территории состоялись периодические необратимые структурные трансформации

платформенных структур, образовались высокоамплитудные складки, проявились многоэтапные процессы формирования, переформирования и разрушения залежей УВ (рисунок 5, см. с. 13). Фазовая зональность УВ может стать основанием для нефтегазоносного районирования территории южной части ВНМП и направленных поисков газовых, нефтегазовых и нефтяных месторождений. Важнейшим направлением геологоразведочных работ в этой части мегапровинции является обеспечение сырьевой базой «Силы Сибири» – первой крупнейшей межрегиональной системы дальней транспортировки газа на востоке России [4, 10].

По осадочному выполнению рассматриваемый регион – один из древнейших мегабассейнов мира, характеризующийся сложным структурно-тектоническим строением и историей развития в рифей-вендское и послекембрийское время. Основные черты геологического строения и нефтегазоносности рассматриваемой территории можно определить [5]: по наибольшей площади распространения криптозойского осадочного чехла; по промышленной нефтегазоносности древних толщ (рифей-венд); по наличию мощного карбонатно-соленосного флюидоупора (250–500 м) в разрезе нижнего и среднего кембрия; по широкому диапазону градаций преобразования органических веществ от раннего протокатагенеза (бурых углей) до суперантрацитов и графитов – высшей стадии термотрансформации ОВ; по высокой плотности дизъюнктивной тектоники в объеме оса-

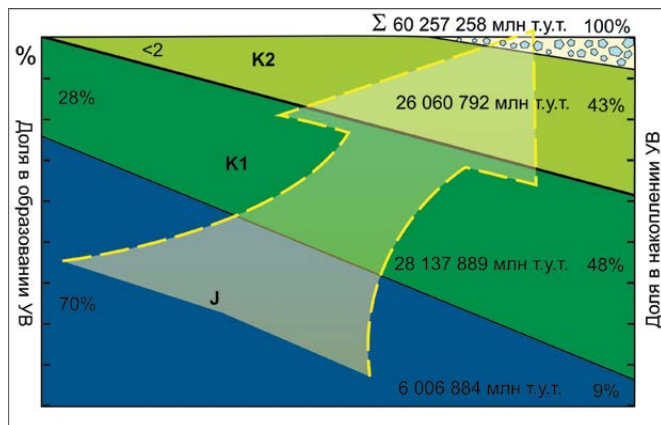


Рисунок 4 – Соотношение генерационных и аккумуляционных характеристик основных стратиграфических подразделений Арктической газоносной провинции (М. А. Лобусев, 2020)

дочного чехла и по значительному влиянию разломов на все звенья онтогенеза УВ в недрах.

Геодинамика и нефтегазоносность юга платформы. Рельеф рассматриваемой южной части Восточно-Сибирской НМП сформировался под влиянием надвигания на платформу горных массивов Восточного Саяна и горных образований забайкальских складчатых систем. Платформа в этой части под прямым углом вклинивается в южные окончания указанных горно-складчатых сооружений (острый край приходится на юг Ангаро-Ленской ступени) в результате движения складчатых систем в сторону платформы. Прямой угол платформы в пределах южной части Ангаро-Ленской ступени образуется в результате движения орогенов: со стороны Восточных Саян в направлении на северо-восток, а со стороны Байкало-Патомской складчатой системы – на северо-запад. Породы ступени оказались, таким образом, в тисках (структурных клещах) Саяно-Байкальского складчатого пояса (рисунки 1–3).

Формирование структурного плана и скоплений УВ. Встречные движения горно-складчатых сооружений в пределы южной части Восточно-Сибирской НМП постепенно сокращают размеры мегаплатформы в зонах сопряжения, меняют рельеф, стратиграфический набор осадков и особенности строения основных структурных элементов территории (оживлением старых и появлением новых дизъюнктивных нарушений, увеличением амплитуды разноразмерных локальных поднятий и т. д.). Многократное тектоническое воздействие горно-складчатых сооружений на южную краевую часть платформы в течение нескольких тектонических эпох криптозоэя и фанерозоя (от рифейского и венд-раннепалеозойского до кайнозойского) привело в конечном итоге к глубокой современной денудации отложений, размывам/отсутствию осадконакопления в конце рифея и среднем палеозое, к современному структурно-тектоническому облику структурного плана региона (**рисунок 5**) [7, 10, 12].

Процессы тангенциального сжатия в большинстве случаев сопровождались тепловыми аномалиями – термомаксимумами, наиболее крупный из которых приходится на наиболее геодинамически напряженную Ангаро-Ленскую ступень, пребывающую в тисках (с юго-запада и юго-востока) горно-складчатых сооружений [12]. Такие же термомаксимумы отмечены в пределах Ангарского кряжа: Катангской седловины и Тайшетского выступа. При этом допускается (по аналогии с арктической частью Западной Сибири), что подобные аномалии являются отражением сжимающих напряжений и сопровождаются вдоль их внешних границ зонами разломов, которые формируют и контролируют в пределах тектонических блоков скопления УВ (**рисунки 6, 7**, см. с. 14). Наряду с тепловыми аномалиями развиты фоновые и аномально повышенные поля пластовых давлений (K_a = от 1,25 до 1,76) в венд-рифейском и венд-нижнекембрийском комплексах отложений, прежде всего в краевых частях бассейна, как результат баланса разнонаправленных текущих геодинамических процессов [12].

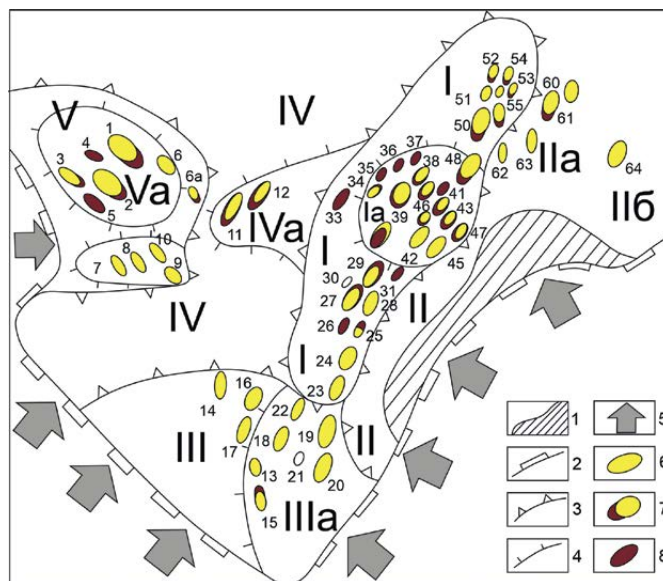


Рисунок 5 – Основные тектонические элементы и месторождения южной части ВНСМП:

I – Непско-Ботобинская антеклиза; Ia – Непский свод;
 II – Предпатомский прогиб; IIa – Нойуско-Джербинская впадина; IIб – Березовская впадина; III – Ангаро-Ленская ступень; IIIa – Братский выступ; IV – Присяяно-Енисейская синеклиза, IVa – Катангская седловина; V – Байкитская антеклиза, Va – Камовский свод. Границы: 1 – зона надвигов; 2 – ВСНП; 3 – крупных тектонических элементов, 4 – структур II порядка; 5 направление сжимающих напряжений; месторождения: 6 – газовые и газоконденсатные, 7 – нефтегазовые, 8 – нефтяные; номера месторождений: 1 – Куюмбинское, 2 – Юрубчено-Тохомское, 3 – Оморинское, 4 – Борзевское, 5 – Камовское, 6 – Шушукское, 6а – Ново-Юдуконское, 7 – Имбинское, 8 – Агалеевское, 9 – Беряамбинское, 10 – Абаканское, 10а – Восточно-Имбинское, 11 – Собинское, 12 – Пайгинское, 13 – Абайское, 14 – Братское, 15 – Атовское, 16 – Ангаро-Илимское, 17 – Левобережное, 18 – Ангаро-Ленское, 19 – Ковыктинское, 20 – Чиканское, 21 – Заславское, 22 – Знаменское, 23 – Нарьягинское, 24 – Тутурское, 25 – Марковское, 26 – Северо-Марковское, 27 – Ярактинское, 28 – Дулисьминское, 29 – Аянское, 30 – Западно-Аянское, 31 – Пилюдинское, 32 – Даниловское, 33 – Санарское, 34 – им. Н. Лисовского, 35 – им. Б. Сиявского, 36 – им. Савостьянова, 37 – Северо-Вакунайское, 38 – Вакунайское, 39 – Верхнечонское, 40 – Тымпучиканское, 41 – Верхнепеледуйское, 42 – Пеледуйское, 43 – Талаканское, 44 – Северо-Талаканское, 45 – Южно-Талаканское, 46 – Алинское, 47 – Восточно-Алинское, 48 – Чаяндинское, 49 – Чайкинское, 50 – Среднеботобинское, 51 – Тас-Юряхское, 52 – Бес-Юряхское, 53 – Мирнинское, 54 – Маччобинское, 55 – Иреляхское, 56 – Нелбинское, 57 – Северо-Нелбинское, 58 – Станяхское, 59 – Иктехское, 60 – Верхневилучанское, 61 – Вилуюско-Джербинское, 62 – Хотого-Мурбайское, 63 – Отраднинское, 64 – Бысахтахское [4]

Приведенные аномалии являются отражением сжимающих напряжений и сопровождаются локализованными вдоль их внешних границ флюидопр-

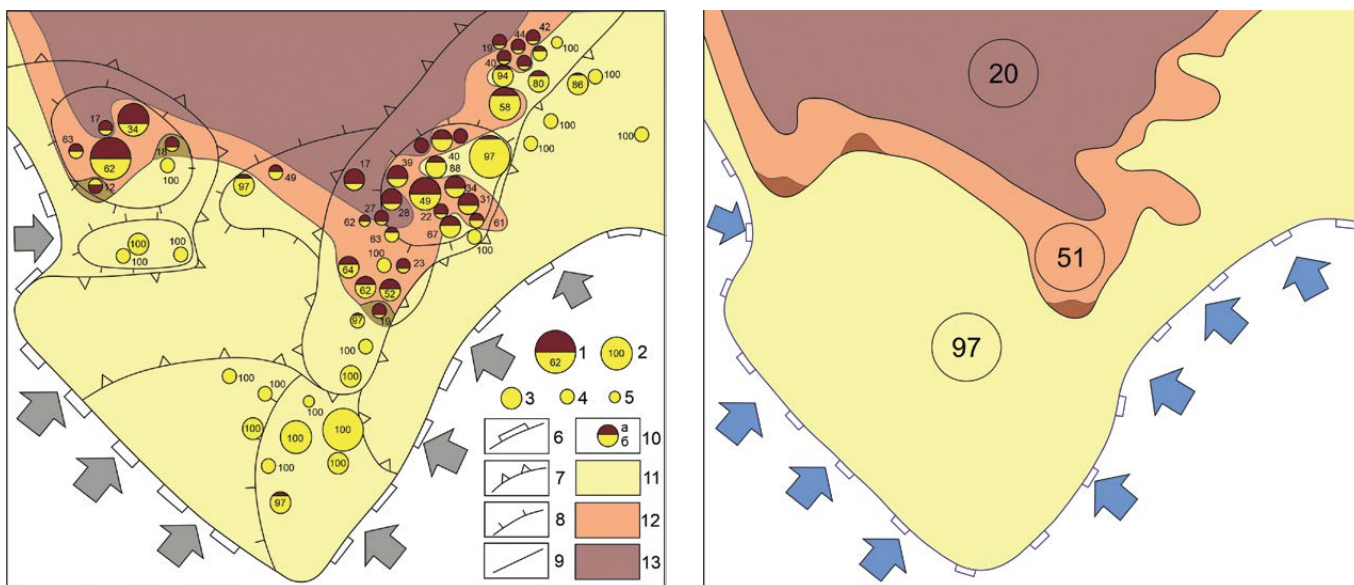


Рисунок 6 (слева) – Пространственное размещение месторождений различного фазового состояния (размер круга и цифры внутри и рядом соответствуют доле запасов газа НМП):

1 – супергиганты (запасы свыше 1 трлн м³); 2 – уникальные (от 300 млрд м³ до 1 трлн м³); 3 – крупные (30–300 млрд м³); 4 – средние (5–30 млрд м³); 5 – мелкие (менее 5 млрд м³); 6 – граница Восточно-Сибирской НМП; 7 – граница структурных элементов 1-го порядка; 8 – то же 2-го порядка; 9 – граница зон преимущественного накопления УВ различного фазового состояния; 10 – доля (%) нефти (а) и газа (б) в круге; 11 – зона преимущественного газонакопления; 12 – зона накопления газо(конденсата)+нефти – переходная зона; 13 – зона нефтенакпления.

Рисунок 7 (справа) – Доля газа в суммарных начальных запасах УВ в выделенных зонах преимущественного накопления УВ южной части ВНМП

водящими зонами разломов, которые формируют и контролируют в пределах тектонических блоков накопление и сохранность скоплений УВ. В кратковременные периоды сейсмической активности (раскрытия тектонических трещин) в таких зонах происходят масштабные перераспределения высоконапорных флюидов (газоконденсата, воды) с нижних на верхние уровни разреза отложений.

На первом этапе формирования залежей УВ зоны их генерации в погруженных частях бассейна пребывали в рифее и венде и продолжались в кембрии, а формирование зон накопления приобрело массовый характер в то время, когда над резервуарами образовались мощные галитовые флюидоупоры. Одним из основных очагов генерации УВ для большей части юга Сибирской мегаплатформы была область Байкало-Патомского палеопроггиба, где все первичные ловушки его внутренней части были заполнены нефтью и газом уже к концу кембрия. В результате устойчивого высокого и повышенного прогрева осадочного чехла, активных процессов генерации УВ и последующей палео- и современной разгрузки непрерывно поступающих флюидов на неотектоническом этапе эволюции региона происходило масштабное разрушение и переформирование первичных залежей УВ первого (нефтяного) этапа их образования. Это подтверждают многочисленные выходы битумов, мальт, асфальтитов по всему разрезу осадочного чехла от нижнего палеозоя до триаса. Данный вывод согласуется также с оценкой весомой (возможно, главной) роли мезозойско-кайнозойского геодинамического

этапа в истории формирования Лено-Ангарской ступени. Двусторонние (нередко сопряженные встречные) сжимающие напряжения оказали решающее влияние на формирование высокоамплитудных складок, из которых выделяется Ковыктинское поднятие, а также интенсивное преобразование всего разреза отложений до антрацитовых стадий в подошве осадочного чехла по направлению к складчатой системе. Как видим, нефтегазоносность рассматриваемой территории зависит от многих факторов. Но главным показателем, по нашему мнению, является степень преобразованности ОВ. Бурые угли Иркутского бассейна с приближением к складчатому сооружению Саян переходят в каменные угли (фактический марочный состав вплоть до коксовых) с расчетным в рассеянном органическом веществе (РОВ) уровнем катагенеза до позднего апокатагенеза в подсолевых отложениях [4, 9, 11–14].

Наряду с увеличением амплитуды антиклинальных структур и степени их нарушенности разрывной тектоникой в целом геодинамические процессы в соответствующих условиях ускоряли в материнских отложениях рифея, венда и кембрия процессы нефтегазообразования, формирования и переформирования залежей УВ. Дополнительным источником энергии в данном случае являются напряжения сжатия, которые совместно с тепловым фактором обеспечивают существование длительно действующего очага внутрирезервуарных газообразных источников образования УВ. В таких условиях достигнутый расширенный катагенез пород, особенно в краевых

частях платформы, приближенных к складчатым зонам, обеспечивает исключительную генерацию и накопление углеводородных газов в продуктивных отложениях, а в ловушках – их формирование (газ и газоконденсат), переформирование (мультисистемы разной степени переходного состояния: например, газовые шапки и нефтяные оторочки) и разрушение (нефтяные скопления вне путей миграции). При этом газ на путях сложной ступенчатой миграции и в ловушках растворил в себе первичную нефть (рисунки 6, 7) [3–5, 7, 10, 14].

В Предпатомском прогибе произошло сдавливание отложений в автохтоне и их коробление в аллохтоне, что в целом отразилось на резком снижении емкостно-фильтрационных свойств пород. Непско-Ботубинский мегавал стал крупной антеклизой, оказавшись вместе с южным его продолжением (Братский выступ) в центральной части Иркутского амфитеатра основным упором для тангенциальных сжимающих напряжений с востока. В результате эта часть платформы стала крупной областью сбора и формирования скоплений УВ различного фазового состояния и размера (количества) в ловушках различного морфологического типа.

Геодинамические напряжения приводят к энергетическому усилению таких процессов, как многочисленные перестройки структурных планов, появление структуры двухъярусного строения и непрерывное пополнение и переформирование скоплений УВ вдоль рассмотренного непосредственного сочленения юго-восточных активизированных окраин Восточно-Сибирской древней платформы с Байкало-Патомским нагорьем.

В такой зоне установлено: последовательное сокращение площади бассейна после надвигания складчатых систем на край платформы по сравнению с ее размерами до складкообразования; ортогональное положение складок по отношению к направлению сжимающих напряжений и сложное строение дисплекатов (комбинации пликативных и дизъюнктивных форм); преимущественное развитие надвигов, взбросов, сдвигов и детачмента в надвинутой части аллохтона и сбросов, сдвигов в автохтоне; реальный вклад геодинамического воздействия со стороны складчатых систем в суммарный эффект преобразования ОВ (повышенные значения отражательной способности витринита (ОСВ) и ускоренного нефтегазообразования, завершающегося газогенерацией); уменьшение пористости и увеличение плотности пород по направлению к надвигам. Разрывные нарушения на месторождениях в таких зонах являются структуроформирующим фактором, при этом наиболее интенсивная трещиноватость фиксируется в сводовых частях локальных структур и вблизи тектонических нарушений. Кроме того, разломно-блоковое строение структур характерно для всего разреза отложений на фоне значительного приращения амплитуды складок и разрывных нарушений (их плотность и интенсивность в аллохтоне существенно выше) [6].

Энергия геодинамических процессов является важным фактором эволюции нефтегазоносных складчатых и примыкающих систем поднадвиговых зон осадочных бассейнов, обеспечивает формирование в аллохтоне мелких газовых скоплений, а автохтоне – от мелких до уникальных нефтяных и газовых месторождений.

Большая часть месторождений и недр в южной части Восточной Сибири в зоне влияния сочленения платформы со складчатой областью осложнены разрывными нарушениями с различной направленностью, протяженностью, амплитудой и проявлением трещиноватости. При этом залежи приобретают сложное приразломное или тектонически экранированное строение в разломно-блоковой структуре месторождений. Разновозрастные породы Байкало-Патомской пассивной континентальной окраины палео- и современного прогиба (поднадвиговая и принадвиговая зоны), испытывавшие неравномерное сжатие, остаются основным длительно действующим очагом внутрирезервуарных источников УВ, способствующих формированию многопластовых месторождений в пределах сопредельных Непско-Ботубинской и Ангаро-Ленской областей на первом доскладчатом (нефть) и втором постскладчатом (газ, газоконденсат) этапах. Влияние геодинамики в данном случае на все процессы онтогенеза месторождений УВ в юго-восточной части территории ВНМП (Предпатомский прогиб) было неоднозначным в зависимости от интенсивности тангенциальных сжимающих напряжений со стороны орогенов: разрушительным в аллохтонных областях и благоприятным в автохтонах. В пределах аллохтона сосредоточены мелкие, но высокодебитные газовые месторождения, тогда как в пределах автохтона формируются наряду с небольшими по запасам относительно крупные и преимущественно газовые и газоконденсатные месторождения [5].

По результатам анализа вышеприведенных факторов установлена зональность накопления нефти и газа, которая может служить основанием для нефтегазогеологического районирования территории южной части ВНМП с выделением следующих нефтегазоносных областей: газоносная, нефтегазоносная (переходная), нефтеносная, которые становятся объектами направленных поисков газовых (газоконденсатных), нефтегазовых (нефтегазоконденсатных) и нефтяных месторождений (таблица 1, см. с. 16).

Зональность территории по фазовому состоянию залежей. Газовая и газоконденсатная зона, доля запасов газа 65–100 % (1-я зона). В газовую и газоконденсатную зону входят месторождения в пределах всех структурных элементов (полностью или частично) платформенного клина на юге ВНМП на стыке с Саяно-Байкальской складчатой системой (рисунки 2, 3).

Практически весь разрез отложений в этой зоне генерирует газообразные УВ, которые на сложных ступенчатых (вертикально-латеральных) путях миграции достигают вскрытых бурением ловушек. Отсюда по всему разрезу отложений встречено подавляющее количество

Таблица 1 – Извлекаемые начальные запасы нефти, природного газа и конденсата (тыс. тонн условного топлива) и соотношение запасов нефти и природного газа + конденсата по зонам преимущественного накопления УВ в южной части ВНМП

Зоны преимущественного накопления УВ	Свободный + растворенный газ	Конденсат	Нефть	Газ + конденсат	Газ + конденсат + нефть	% газа к нефти
1-я зона	4 826 307	153 906	152 244	4 980 213	5 132 457	97
2-я зона	2 119 508	144 731	2 154 617	2 264 239	4 418 856	51
3-я зона	103 056	5 696	424 713	108 752	533 465	20
Всего по зонам	7 048 871	304 333	2 731 574	7 353 204	10 084 778	73

многопластовых газовых и газоконденсатных залежей (газовая среда). Общее количество газа (с конденсатом) по девяти газовым и 14 газоконденсатным месторождениям зоны – почти 5 трлн м³, что составляет 97 % от суммы всех УВ в этой зоне (таблица 1). В пределах зоны выявлены два супергиганта (Ковыктинское газоконденсатное и Чаяндинское нефтегазоконденсатное месторождения) и одно газоконденсатное месторождение с уникальными запасами газа (Ангари-Ленское). В сторону прилегающей складчатой области увеличивается плотность пород в разрезе отложений, резко возрастает их дислоцированность, ухудшаются условия сохранения скоплений нефти и газа.

Зона накопления газо(конденсата) + нефти, доля запасов газа 64–30 % (2-я или переходная зона). Во вторую сравнительно узкую переходную зону входят Байкитская антеклиза, Катангская седловина, Непско-Ботуобинская антеклиза. Спектр катагенетической преобразованности осадочных образований в относительном удалении от зоны сочленения платформы со складчатыми системами охватывает главные зоны нефте- и газообразования, что позволяет сохранить примерно равный баланс нефти и газа в зонах накопления (в суммарном количестве УВ запасы газа составляют 51 %). В пределах зоны выявлено 22 нефтегазоконденсатных и одно нефтегазовое месторождение, по абсолютному количеству начальные запасы газа с конденсатом (2,26 трлн м³) примерно адекватны начальным запасам нефти (2,15 трлн м³). В пределах зоны выявлено одно супергигантское нефтегазоконденсатное (Юрубчено-Тохомское) и три нефтегазоконденсатных месторождения с уникальными запасами нефти + газа (Верхне-чонское, Среднеботуобинское, Куюмбинское).

Зона накопления нефти + газо(конденсата), доля запасов газа 0–29 % (3-я зона). В третью зону входит территория к северу от второй зоны в пределах тех же структурных элементов. Катагенез пород осадочных образований в зоне сравнительного тектонического покоя не вышел из начальной стадии главной зоны нефтеобразования, что обеспечивает здесь преимущественное нефтенакпление в небольшом количестве (содержание нефти составляет 80 % от суммы УВ, а общее количество нефти по открытым месторождениям зоны – 0,53 млрд тонн). Так, в Канско-Ачинском угленосном бассейне развиты бурые угли, а в подсолевых отложениях – ОВ на-

чального мезокатагенеза. Удаленность территории от основных источников газообразования обеспечивает присутствие в нефти низкой доли растворенного и свободного газа, в сумме составляющих 20 % от общего количества УВ. Изученность территории низкая, отсюда малое количество выявленных месторождений. В данном случае такое положение с невысокой нефтеносностью разреза отложений является следствием отсутствия проявления дополнительного энергетического источника – геодинамического фактора, что не способствует формированию высокоамплитудных складок и уникальных по запасам нефтяных месторождений. В пределах зоны выявлены в основном средние по запасам нефти месторождения (менее 30 млн тонн). Тяжелые нефти – не прямое свидетельство их древнего возраста, а указание на потерю устойчивой связи с источниками генерации УВ.

Территория ВНМП в целом относится к преимущественно газоносному региону по установленным ресурсам (доля газа составляет 73 % от суммарного количества УВ). По результатам анализа теплового и геодинамического факторов установлена зональность накопления нефти и газа, которая может служить основанием для нефтегазогеологического районирования территории южной части ВНМП с выделением следующих нефтегазоносных областей: газоносная, нефтегазоносная (переходная), нефтеносная, которые становятся объектами направленных поисков газовых (газоконденсатных), нефтегазовых (нефтегазоконденсатных) и нефтяных месторождений.

Заключение

Геодинамические процессы в разной степени влияют на последовательное сокращение площади бассейна после надвигания складчатых систем на край платформы; разломно-блоковое строение структур, форму, морфологию складок и сложное строение дисплекатов; ускоренное преобразование ОВ и нефтегазообразование, преимущественную газоносность недр. Геодинамика в разной степени влияет на периодические необратимые многоэтапные процессы формирования, переформирования и разрушения залежей УВ. На основе результатов выполненного анализа современная фазовая зональность УВ явилась основанием для нефтегазогеологического районирования и направленных поисков газовых, нефтегазовых и нефтяных месторождений в пределах рассмотренных территорий.

Список источников

1. Лобусев М. А. Арктическая газоносная провинция Западной Сибири. Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2023. 324 с.
2. Лобусев М. А., Лобусев А. В., Бочкарев А. В., Гумерова А. Н. Роль геодинамики в формировании Арктической газоносной провинции Западной Сибири // Труды РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина. 2022. № 1. С. 21–31.
3. Лобусев М. А., Лобусев А. В., Бочкарев А. В., Антипова Ю. А., Гумерова А. Н. Критерии выделения Арктической газоносной провинции на севере Западно-Сибирского мегабассейна // Проектирование и разработка нефтегазовых месторождений. 2022. № 2. С. 40–56.
4. Бочкарев А. В., Лобусев А. В., Skorobogatov V. A., Khabibullin D. Ya. Нерешенные проблемы нефтегазовой геологии Восточной Сибири и Дальнего Востока России и пути их решения // Вести газовой науки. 2021. № 3 (48). С. 107–117.
5. Рыбальченко В. В., Лобусев А. В., Лобусев М. А., Бочкарев А. В. Строение и нефтегазоносность южной части Восточно-Сибирской нефтегазоносной мегапровинции // Газовая промышленность. 2022. № 7 (835). С. 20–28.
6. Рыбальченко В. В., Лобусев А. В., Лобусев М. А., Бочкарев А. В., Гумерова А. Н. Формирование залежей углеводородов на стыке платформы со складчатой областью // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2022. № 6 (309). С. 56–63.
7. Skorobogatov V. A., Davydova E. S. Сравнительная нефтегазовая геостатистика Западно-Сибирской и Восточно-Сибирской мегапровинций // Вести газовой науки. 2014. № 3 (19). С. 33–43.
8. Лобусев М. А., Лобусев А. В., Бочкарев А. В., Антипова Ю. А. Состояние и геолого-ресурсные предпосылки укрепления сырьевой базы Арктической газоносной провинции Западной Сибири // Территория НЕФТЕГАЗ. 2020. № 5–6. С. 20–28.
9. Лобусев М. А., Лобусев А. В., Бочкарев А. В., Антипова Ю. А. Генетические предпосылки (причины) доминирующей газоносности юрско-меловых отложений Арктической области Западно-Сибирской нефтегазоносной мегапровинции // Территория НЕФТЕГАЗ. 2020. № 11–12. С. 44–55.
10. Мигурский А. В., Носкова Е. С., Литвинова И. В., Сурнин А. И. Геодинамика формирования Нижнеангарской зоны нефтегазонакопления на юго-западе Сибирской платформы // Геология нефти и газа. 2007. № 4. С. 13–18.
11. Скузоватов М. Ю. Применение комплекса геолого-геофизических данных при прогнозе газоносности вендского терригенного комплекса Ангаро-Ленской зоны газонакопления // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2015. № 6. С. 26–33.
12. Литвинова И. В., Сурнин А. И. Температурное поле осадочного чехла Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2016. № 2.
13. Дробот Д. И., Золотов А. Н., Конторович А. Э., Корнев Б. В. Геохимические критерии нефтегазоносности отложений венда и нижнего кембрия Иркутского амфитеатра // Геология нефти и газа. 1970. № 4. С. 37–41.
14. Филиппов Ю. А. Оценка катагенеза и нефтегазогенерационных свойств органического вещества рифея и венда Байкитской и Катангской областей // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 9. С. 1362–1374.

References

1. Lobusev M. A. Arctic gas-bearing province of Western Siberia. Publishing center of the Russian State University of Oil and Gas (NRU) named after I. M. Gubkin, 2023. 324 p. (In Russ.).
2. Lobusev M. A., Lobusev A. V., Bochkarev A. V., Gumerova A. N. The role of geodynamics in the formation of the Arctic gas-bearing province of Western Siberia // Proceedings of the Russian State University of Oil and Gas (NRU) named after I. M. Gubkin. 2022. No. 1. P. 21–31. (In Russ.).
3. Lobusev M. A., Lobusev A. V., Bochkarev A. V., Antipova Yu. A., Gumerova A. N. Criteria for identifying the Arctic gas-bearing province in the north of the West Siberian megabasin // Design and development of oil and gas fields. 2022. No. 2. P. 40–56. (In Russ.).
4. Bochkarev A. V., Lobusev A. V., Skorobogatov V. A., Khabibullin D. Ya. Unsolved problems of oil and gas geology of Eastern Siberia and the Far East of Russia and ways to solve them // Vesti gazovoy nauki. 2021. No. 3 (48). P. 107–117. (In Russ.).
5. Rybalchenko V. V., Lobusev A. V., Lobusev M. A., Bochkarev A. V. Structure and oil and gas content of the southern part of the East Siberian oil and gas megaprovince // Gas Industry. 2022. No. 7 (835). P. 20–28. (In Russ.).
6. Rybalchenko V. V., Lobusev A. V., Lobusev M. A., Bochkarev A. V., Gumerova A. N. Formation of hydrocarbon deposits at the junction of a platform with a folded area // Environmental protection in the oil and gas complex. 2022. No. 6 (309). P. 56–63. (In Russ.).
7. Skorobogatov V. A., Davydova E. S. Comparative oil and gas geostatistics of the West Siberian and East Siberian megaprovinces // Vesti gazovoy nauki. 2014. No. 3 (19). P. 33–43. (In Russ.).
8. Lobusev M. A., Lobusev A. V., Bochkarev A. V., Antipova Yu. A. Condition and geological and resource prerequisites for strengthening the raw material base of the Arctic gas-bearing province of Western Siberia // Territory NEFTEGAZ. 2020. No. 5–6. P. 20–28. (In Russ.).
9. Lobusev M. A., Lobusev A. V., Bochkarev A. V., Antipova Yu. A. Genetic prerequisites (reasons) for the dominant gas content of Jurassic-Cretaceous deposits of the Arctic region of the West Siberian oil and gas megaprovince // Territory NEFTEGAZ. 2020. No. 11–12. P. 44–55. (In Russ.).
10. Migursky A. V., Noskova E. S., Litvinova I. V., Surnin A. I. Geodynamics of the formation of the Lower Angara oil and gas accumulation zone in the southwest of the Siberian platform // Geology of oil and gas. 2007. No. 4. P. 13–18. (In Russ.).
11. Skuzovatov M. Yu. Application of a complex of geological and geophysical data in forecasting the gas content of the Vendian terrigenous complex of the Angara-Lena gas accumulation zone // Geology, geophysics and development of oil and gas fields. 2015. No. 6. P. 26–33. (In Russ.).
12. Litvinova I. V., Surnin A. I. Temperature field of the sedimentary cover of the Lena-Tunguska oil and gas province // Geology and mineral resources of Siberia. 2016. No. 2. (In Russ.).
13. Drobot D. I., Zolotov A. N., Kontorovich A. E., Kornev B. V. Geochemical criteria for oil and gas potential of Vendian and Lower Cambrian deposits of the Irkutsk amphitheater // Geology of oil and gas. 1970. No. 4. P. 37–41. (In Russ.).
14. Filiptsov Yu. A. Assessment of catagenesis and oil and gas generation properties of organic matter of the Riphean and Vendian of the Baikit and Katanga regions // Geology and Geophysics. 1999. V. 40. No. 9. P. 1362–1374. (In Russ.).

Информация об авторе

Вадим Викторович Рыбальченко, кандидат геолого-минералогических наук, начальник управления

Information about the author

Vadim V. Rybalchenko, candidate of geological and mineralogical sciences, head of department

Статья поступила в редакцию 12.03.2024; одобрена после рецензирования 18.03.2024; принята к публикации 19.03.2024.
The article was submitted 12.03.2023; approved after reviewing 18.03.2024; accepted for publication 19.03.2024.

Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 18–25

Научная статья
УДК 553.981:519.226
EDN VQVCTA

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ О СОДЕРЖАНИИ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТНОЙ ОЦЕНКИ СОСТАВА ДОБЫВАЕМОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

Анна Анатольевна Савина¹, Дмитрий Александрович Рычков²,
Алексей Юрьевич Фарисеев³, Игорь Олегович Малышев⁴

^{1, 2, 3, 4}ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Тюмень, Россия

^{2, 4}Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

¹a_savina@vniigaz.gazprom.ru

²d_rychkov@vniigaz.gazprom.ru

³a_fariseev@vniigaz.gazprom.ru

⁴i_malyshev@vniigaz.gazprom.ru

Аннотация. В работе описана актуальная для ранних этапов проектирования разработки месторождений задача вероятностной оценки содержания отдельных компонентов в составе добываемого газа на основе ограниченного набора исходных данных с применением статистического метода. Авторами предложен и опробован на одном из газоконденсатных месторождений подход к вероятностной оценке состава газа, сделаны выводы о его эффективности и перспективах применения.

Ключевые слова: компонентный состав, газоконденсатное месторождение, проектирование разработки, неопределенности, статистический анализ

Для цитирования: Савина А. А., Рычков Д. А., Фарисеев А. Ю., Малышев И. О. Статистический анализ данных о содержании отдельных компонентов как метод получения вероятностной оценки состава добываемого природного газа // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 18–25. EDN VQVCTA.

© Савина А. А., Рычков Д. А., Фарисеев А. Ю., Малышев И. О., 2024

© Savina A. A., Rychkov D. A., Fariseev A. Yu., Malyshev I. O., 2024

Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):18-25

Original article
UDC 553.981:519.226
EDN VQVCTA

STATISTICAL ANALYSIS OF DATA ON THE CONTENT OF INDIVIDUAL COMPONENTS AS A METHOD FOR OBTAINING A PROBABILISTIC ASSESSMENT OF THE COMPOSITION OF EXTRACTED NATURAL GAS

Anna A. Savina¹, Dmitry A. Rychkov², Alexey Yu. Fariseev³, Igor O. Malyshev⁴

^{1,2,3,4}LLC "Gazprom VNIIGAZ", Tyumen, Russia

^{2,4}Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

¹a_savina@vniigaz.gazprom.ru

²d_rychkov@vniigaz.gazprom.ru

³a_fariseev@vniigaz.gazprom.ru

⁴i_malyshev@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. The paper describes the task of probabilistic assessment of the content of individual components in the composition of the extracted gas based on a limited set of initial data using the statistical method, which is relevant for the early stages of field

development design. The authors proposed and tested an approach to the probabilistic assessment of the gas composition at one of the gas condensate fields, and drew conclusions about its effectiveness and application prospects.

Keywords: component composition, gas condensate field, development design, uncertainties, statistical analysis

For citation: Savina A. A., Rychkov D. A., Fariseev A. Yu., Malyshev I. O. Statistical analysis of data on the content of individual components as a method for obtaining a probabilistic assessment of the composition of extracted natural gas. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):18-25. (In Russ.). EDN VQVCTA.

Введение

Ранние стадии оценки добычных активов, предшествующие проектированию разработки (в том числе разного рода «технико-экономические обоснования»), зачастую характеризуются минимальными сведениями о составах добываемого газа. Причиной этого является низкая изученность объекта на момент выполнения работ и, соответственно, малое количество результатов экспериментальных исследований составов и свойств газа. Данное обстоятельство осложняет оценку потенциала товарной продукции и определение состава оборудования для промышленного обустройства место-

рождений. В работе предлагается использовать методы статистического анализа для обработки большого числа экспериментальных данных по составам флюидов, оценки характеристик выборки и использования полученных результатов для обоснованного прогноза составов новых объектов разработки или месторождений в данном регионе.

Целью работы является исследование экспериментальных данных о составах добываемого газа нового газоконденсатного месторождения с применением методов статистического анализа, получение вероятностной оценки состава добываемого газа.

Обзор

Регион Восточной Сибири играет важную роль в формировании минерально-сырьевой базы России, главным образом благодаря таким крупным газоконденсатным месторождениям, как Ковыктинское ГКМ (1,4 трлн м³ доказанных запасов СГ) и Чаяндинское НГКМ (0,9 трлн м³) [1]. Ковыктинское ГКМ является базовым для формирования Иркутского центра газодобычи, а Чаяндинское НГКМ – Якутского центра. Оба месторождения формируют ресурсную базу газопровода «Сила Сибири», который транспортирует природный газ в Китай.

Природный газ Восточной Сибири характеризуется высоким содержанием гелия, который нашел широкое применение в космонавтике, медицине, криогенной, ядерной промышленности и во многих других областях [2]. Помимо гелия, в составе природного газа присутствуют другие ценные компоненты, такие как этан, пропан, бутаны, которые в свою очередь являются сырьем для получения полимерных материалов. Ценность газа Восточной Сибири обуславливает необходимость его разделения на индивидуальные компоненты. Добываемый природный газ газоконденсатных месторождений Восточной Сибири является перспективным сырьем Амурского ГПЗ (АГПЗ), расположенного близ российско-китайской границы (г. Свободный). Проектная мощность АГПЗ по переработке природного газа – 42 млрд м³/год. Выделение из природного газа гелия, метана и этана происходит на криогенных газоразделительных установках, где также выделяют широкую фракцию легких углеводородов, которую направляют на дальнейшее разделение на газофракционирующую установку. Этан и сжиженные углеводородные газы с АГПЗ будут использоваться в качестве сырья для строящегося по соседству с АГПЗ Амурского газохимического комплекса, который в перспективе будет производить полиэтилен и полипропилен различных товарных марок.

В настоящее время АГПЗ работает не на полную проектную мощность вследствие того, что месторождения Восточной Сибири, обеспечивающие его загрузку, еще не достигли максимальных уровней добычи газа. Выход АГПЗ на проектную мощность ожидается в 2025 году [3]. Наличие в Восточной Сибири множества еще не введенных в разработку месторождений, находящихся на различных стадиях изученности, а также необходимость обеспечения столь масштабного перерабатывающего комплекса сырьем и планирования балансов переработки газа в течение длительного периода времени являются дополнительными факторами, подчеркивающими важность решения задачи прогноза составов добываемого газа на ранних стадиях изученности месторождений.

Ранние стадии проектирования месторождений характеризуются минимальными сведениями о составах добываемого газа, что связано с низкой изученностью объекта на текущий момент. В случае, когда добываемый на месторождении газ в перспективе является сырьем газоперерабатывающего и газохимического комплексов, прогнозирование содержания в составе природного газа ценных индивидуальных компонен-

тов позволит определить объем газа, необходимый для достижения требований к составу транспортируемого газа на газоперерабатывающий завод.

Для еще не введенных в разработку новых газоконденсатных месторождений характерно частичное или полное отсутствие данных о составах добываемого газа, что подразумевает неопределенность при планировании разработки. При малом количестве исследований интерес представляет также вероятностная оценка составов добываемого газа, позволяющая «обрисовать» составы газа, распределив их по вероятности 50, 10 и 90 % соответственно.

Разрабатываемое ГКМ является многоцелевой сложной системой однократного жизненного цикла с неопределенностями, что подразумевает важность оценивания рисков: возможных потерь, убытков в сравнении с прогнозируемыми величинами [4].

Неопределенность описывает ситуацию, когда существует большое количество возможных результатов, в связи с чем нельзя предсказать конечный результат.

Существует два подхода к определению конечного результата:

1. Детерминированная модель подразумевает получение единого конечного результата из совокупности входных параметров, характеризующихся неслучайными значениями.

2. Стохастическая модель рассматривает систему, в которой совокупность входных параметров представлена случайными величинами, а конечный результат представляет собой совокупность вероятных значений.

Вероятностная оценка основана на стохастическом моделировании с помощью метода Монте-Карло. Наиболее часто метод Монте-Карло встречается в нефтегазовой отрасли для оценки геологических запасов объемным методом. Данная методика применяется для обоснования пессимистических, базовых и оптимистических оценок ресурсов, которые затем используются в различных сценариях расчетов инвестпроектов. Использование вероятностного подхода позволяет учитывать влияние неопределенностей всех подсчетных параметров, участвующих в оценке, которые определяются статистическими распределениями [5].

Суть метода заключается в формировании случайных значений таких параметров, как площадь залежи, эффективные газонасыщенные толщины, коэффициент пористости породы, в заранее заданных диапазонах с помощью компьютерного моделирования [6]. Далее для сочетаний параметров, сформированных случайным образом, выполняют оценку величины геологических запасов газа. Затем приступают к статистической оценке полученной величины запасов и определяют ее значение для вероятности 10, 50 и 90 %.

Использование метода Монте-Карло для расчета состава добываемого газа требует дополнительного контроля суммарного содержания сгенерированных случайных величин содержаний отдельных компонентов. Поскольку содержания индивидуальных компонентов в составе природного газа являются взаимозависимыми величинами, снижение содержания метана вы-

зывает увеличение содержания других компонентов и наоборот. При этом суммарное содержание всех компонентов должно составлять 100 %. Учитывая данное обстоятельство, из массива сгенерированных случайным образом содержаний компонентов понадобится выбрать лишь такие сочетания, которые в сумме будут давать 100 % либо выполнять нормирование содержания компонентов к 100 %, что в свою очередь может повлиять на характер распределения случайной величины. Поиск решения такой задачи авторы настоящей статьи оставили для будущих исследований и не рассматривали в описываемой работе.

В рамках представленной работы был проведен статистический анализ данных для определения кривых распределения содержания индивидуальных компонентов в составе природного газа. Для описываемого исследования был выбран состав добываемого газа одного из перспективных месторождений Восточной Сибири.

Первичная обработка экспериментальных данных о составе добываемого газа

В качестве экспериментальных данных были взяты лабораторные исследования состава газа в количестве 63 проб (пример исходных данных приведен в **таблице 1**).

Для корректного вычисления статистических характеристик была проведена предварительная обработка данных. Отсутствующие значения по содержанию компонентов в пробе были заменены на 0, при наличии следов компонента его содержание принималось равным 0,001 % мол.

При суммировании содержаний компонентов не во всех пробах получалось 100 %, что потребовало дополнительной нормировки состава. Получаемую разницу добавляли/отнимали (в зависимости от получаемой суммы) к метану по причине того, что метан в составе природного газа составляет большую часть, изменение его содержания на величину отклонения суммы содержаний компонентов от 100 % будет наименьшим по сравнению с остальными компонентами.

Отбраковка значений в выборке по правилу 3σ

После того как составы газа всех проб были приведены к единому виду и нормированы, были составлены выборки содержания индивидуальных компонентов природного газа.

Следующий шаг обработки экспериментальных данных заключался в отбраковке значений, для которой было выбрано правило 3σ, распространенное для нормального распределения случайной величины, гласящее, что вероятность отклонения случайной величины от своего математического ожидания более чем на три среднеквадратических отклонения не превышает 0,28 %.

Рассмотрим процесс отбраковки значений на примере метана. В **таблице 2** (см. с. 22) приведена выборка значений мольного содержания метана.

Минимальное и максимальное значение для выборки составило 81,40 и 89,59 соответственно. Рассчитали среднее арифметическое, среднее квадратичное отклонение и границы диапазона, которые составили 79,43 и 91,26. Отбросили все значения, которые не входят в данный промежуток. Таким образом отбраковываются три значения: 91,43, 91,21 и 79,39.

Аналогичные расчеты выполнялись для всех последующих компонентов. Если в пробе был отбракован хотя бы один компонент, вся проба исключалась из анализа. Таким образом было отбраковано 13 проб, в итоге в дальнейшем исследовании участвовали 50 составов.

Вычисление статистических характеристик и построение кривых распределения

На основе оставшихся проб были составлены выборки для каждого компонента и определены их основные статистические характеристики.

В первую очередь определялось число интервалов по формуле Стерджесса [7]:

$$k = 1 + 3,322 \cdot \lg(n),$$

Таблица 1 – Результаты исследования проб газа, отобранных на устье скважины, % мол. (фрагмент)

Компонент	1	2	3	4	5	...
CH ₄	87,00	84,48	86,97	84,69	85,46	...
C ₂ H ₆	3,85	4,27	3,45	4,14	4,37	...
C ₃ H ₈	1,41	1,80	1,54	1,61	1,52	...
iC ₄ H ₁₀	0,20	0,23	0,25	0,21	0,18	...
nC ₄ H ₁₀	0,49	0,59	0,65	0,59	0,45	...
iC ₅ H ₁₂	0,13	0,14	0,15	0,30	0,17	...
nC ₅ H ₁₂	0,31	0,28	0,24	0,60	0,24	...
nC ₆ H ₁₄	0,32	0,15	0,20	0,55	0,10	...
C ₅ H _{12+в}	0,76	0,57	0,59	1,45	0,51	...
CO ₂	0,01	0,31	0,02	–	0,01	...
N ₂	5,99	7,75	6,27	7,07	6,92	...
H ₂	–	Следы	–	0,02	0,01	...
He	0,29	0,31	0,26	0,22	0,57	...

Таблица 2 – Выборка значений мольного содержания метана

87,00	85,72	84,62	87,03	91,43	83,59	81,87
84,17	82,74	86,24	87,00	91,21	86,98	81,40
86,97	82,23	85,55	86,29	84,06	85,77	79,39
84,69	87,28	83,79	86,33	86,84	85,67	86,94
85,46	84,89	85,61	85,19	86,20	84,70	86,29
85,73	84,90	81,63	89,44	89,59	84,63	81,71
84,60	85,37	87,66	89,52	90,06	84,56	79,63
83,39	87,59	86,41	81,32	85,83	83,82	85,36
85,73	88,33	86,52	81,69	85,92	81,63	81,05

где n – общее количество значений содержания компонента, участвующего в исследовании.

После разбивки выборки на интервалы определили количество данных, попавших в определенный интервал – m. Для каждого интервала была рассчитана вероятность попадания случайного числа в указанный интервал – P, на основании которого определяется математическое ожидание M(x) и дисперсия D(x).

Расчет и полученные результаты приведены в **таблице 3**.

Аналогичные расчеты были выполнены для других компонентов добываемого газа.

Далее была выполнена интервальная оценка содержания компонентов с расчетом доверительных интервалов для математического ожидания. В **таблице 4** представлены результаты расчета доверительного

интервала для математического ожидания по содержанию компонентов добываемого газа, определенные с учетом принятого уровня доверия 95 %.

На основании полученных результатов по каждому компоненту были построены графики частоты, функции распределения и плотности распределения вероятности (границы доверительного интервала для математического ожидания с принятым уровнем доверия 95 % обозначены сплошными красными линиями).

Как видно из графиков, большинство полученных зависимостей подчиняются закону нормального распределения, за исключением компонентов, содержание которых в составе газа практически нулевое (например, водород), вследствие чего наблюдается пик частот ближе к нулю.

Таблица 3 – Расчет статистических характеристик на примере метана

№	Интервалы		m	x_{cp}	P = m/n	M(x)	D(x)	t(x)	f(x)	$P_{теор}(x)$	P(x)
1	81	82	5	81,40	0,100	8,140	1,501	1,965	0,058	0,029	0,077
2	82	83	2	82,70	0,040	3,308	0,265	1,306	0,170	0,086	0,031
3	83	85	10	84,00	0,200	16,800	0,325	0,646	0,324	0,164	0,154
4	85	86	14	85,30	0,280	23,884	0,000	0,013	0,399	0,202	0,215
5	86	87	13	86,60	0,260	22,516	0,457	0,673	0,318	0,161	0,200
6	87	89	3	87,90	0,060	5,274	0,414	1,332	0,164	0,083	0,046
7	89	90	3	89,20	0,060	5,352	0,925	1,992	0,055	0,028	0,046
Σ	-	-	50	-	1,000	85,274	3,886	7,926	-	0,755	0,769

Таблица 4 – Границы доверительного интервала для математического ожидания компонентов (уровень доверия – 95 %)

Компонент	Доверительный интервал для математического ожидания	
	$M(x) - t \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	$M(x) + t \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$
Метан	84,73	85,82
Этан	3,93	4,55
Пропан	1,09	1,35
Изобутан	0,11	0,15
Н-бутан	0,28	0,38
C ₅₊	0,22	0,39
CO ₂	0,12	0,23
N ₂	7,52	8,28
H ₂	0,04	0,15
He	0,38	0,44

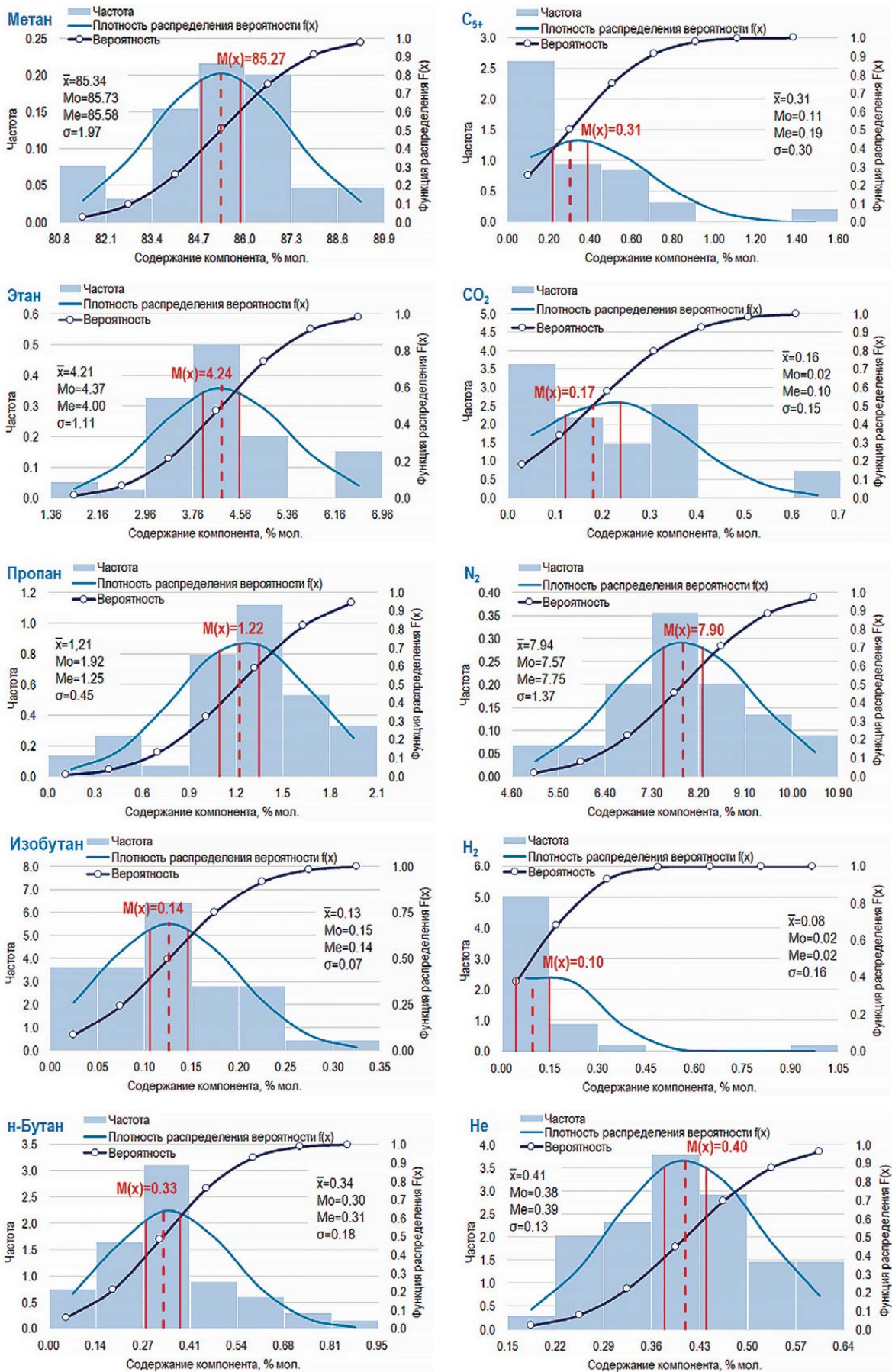


Рисунок 1 – Сравнение частотных гистограмм, функций распределения и плотности распределения вероятности для содержаний компонентов (доверительный интервал для математического ожидания представлен сплошными красными линиями)

Таблица 6 – Границы диапазонов по содержанию компонентов в добываемом газе, соответствующих вероятности 90 %

Компонент	Границы диапазона	
	$M(x) - 1,7\sigma$	$M(x) + 1,7\sigma$
Метан	81,92	88,63
Этан	2,35	6,13
Пропан	0,45	1,99
Изобутан	0,00	0,25
Н-бутан	0,03	0,63
C_{5+}	0,00	0,81
CO_2	0,00	0,43
N_2	5,58	10,23
H_2	0,00	0,37
He	0,23	0,59

По полученным данным определены диапазоны содержания компонентов, площадь под кривой теоретического распределения которых соответствует вероятности 90 %, представленные в **таблице 6**.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что принципы представленного подхода могут быть использованы для вероятностной оценки составов добываемого газа на основе ограниченного количества исследований. Потенциал для улучшения имеется в части поиска и учета взаимосвязи между содержанием отдельных компонентов в составе добываемого газа.

В работе [8] описан подход к варьированию PVT-свойств флюида для многовариантного гидродинамического моделирования с использованием модели BlackOil. По мнению авторов, при многовариантном гидродинамическом моделировании с использованием композиционной модели флюида для описания вероятных составов пластового газа может использоваться описанный в настоящей статье подход.

Данное исследование является перспективным направлением для разработки методики прогноза составов добываемого газа на ранних стадиях проектирования месторождения. Развитие описанного подхода видится в следующих направлениях.

Распространение предложенного подхода на другие месторождения с накоплением статистических данных (в последующих работах предполагается использование большего количества исходных данных, в том числе и других месторождений, входящих в одну группу. При увеличении количества записей в исходном массиве можно будет уточнить тип распределения содержания отдельных компонентов).

Получение зависимостей изменения содержания компонентов от глубины залегания и других характеристик пласта.

Прогнозные расчеты содержания компонентов в добываемом газе еще не введенных в разработку

месторождений с применением статистических характеристик, в частности прогноз содержания компонентов C_{5+} (повышение качества прогноза количества конденсата в составе добываемого газа на ранних этапах изучения месторождения) положительно повлияет на точность оценки капитальных затрат на полномасштабную разработку месторождения.

Заклучение

В работе выполнена статистическая оценка экспериментальных данных о содержании компонентов в добываемом газе одного из месторождений, установлены характеристики распределения по компонентам. На основе полученных характеристик распределения выполнен расчет доверительных интервалов для математического ожидания по содержанию компонентов с принятым уровнем доверия 95 %, а также вычислены интервалы по содержанию компонентов, соответствующие вероятности 90 %.

Предложенный подход к определению составов добываемого газа подходит для оценки диапазона изменения содержания ценных компонентов – доверительного интервала – на основании ограниченного объема экспериментальных данных. В последующих исследованиях авторы планируют рассмотреть возможность разработки методики прогноза компонентного состава добываемого газа для месторождений с использованием описанного в настоящей статье подхода, а также методов имитационного моделирования. Актуальность выбранного направления исследований подтверждается отсутствием описания подобных методик в отечественных и зарубежных публикациях.

Результаты работы характеризуются авторами положительно, запланирован ряд дальнейших работ, направленных на детализацию и расширение сферы применения описанного метода.

Список источников

1. Рыбьяков А. Н., Skorobogatov V. A., Khabibullin D. Ya. Крупнейшие, гигантские и уникальные месторождения углеводородов Сибири и Дальнего Востока России. Сколько еще не открыто и где? // Вести газовой науки. 2023. № 1 (53). С. 278–293.
2. Сафиканов И. Ю. Возможность выделения гелия на Амурского ГПЗ // Форум молодых ученых. 2023. № 6 (82). С. 331–336.
3. Амурский газоперерабатывающий завод. Интернет-сайт ПАО «Газпром». URL: <https://www.gazprom.ru/projects/amur-gpp/>.
4. Васильев Ю. Н., Гимадеева Р. Н., Ильницкая В. Г. Неопределенности и риски при проектировании и управлении разработкой газовых месторождений // Вести газовой науки. 2014. № 4 (20). С. 16–22.
5. Фокин А. Н. Риски и неопределенности в геологоразведочном процессе // ROGTEC. 2011. № 27. С. 76–84.
6. Емельянова Ю. Н., Порожун В. И. Методика вероятностной оценки ресурсов нефти и газа участков недр с учетом зависимости геологических рисков агрегируемых локальных объектов по площади и разрезу // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2021. Т. 16. № 3. С. 1–19.
7. Колядов Л. В., Тарасенко П. Ф., Диденко Т. В. Статистика нефтяной и газовой промышленности. В двух частях. Часть 1. М: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2014. 308 с.
8. Рейтблат Е. А., Толчеев А. Ю., Шинкарев М. Б. Описание неопределенностей поведения газоконденсатных систем с помощью параметрической SRT-модели // Научный журнал Российского газового общества. 2019. № 2 (21). С. 42–46.

References

1. Rybyakov A. N., Skorobogatov V. A., Khabibullin D. Ya. The biggest, gigantic and unique hydrocarbon fields in Siberia and at the Far East of Russia. How many of them are still going to be discovered and where? // Vesti Gazovoy Nauki. 2023. No. 1 (53). P. 278–293. (In Russ.).
2. Safikanov I. Yu. Possibility of helium recovery at the Amur GPP // Forum molodyh uchenyh. 2023. No. 6 (82). P. 331–336. (In Russ.).
3. Amur Gas Processing Plant. Gazprom's website. URL: <https://www.gazprom.ru/projects/amur-gpp/>.
4. Vasil'ev Yu. N., Gimadeeva R. N., Il'nickaya V. G. Uncertainties and risks in the design and management of gas field development // Vesti Gazovoy Nauki. 2014. No. 4 (20). P. 16–22. (In Russ.).
5. Fokin A. N. Managing Exploration Risks & Uncertainty // ROGTEC. 2011. No. 27. P. 76–84. (In Russ.).
6. Emelyanova Yu. N., Poroskun V. I. Probabilistic oil and gas resource assessment for subsurface areas taking into account the dependence of geological risks of aggregated local objects by area and section // Petroleum Geology – Theoretical and Applied Studie. 2021. V. 16. No. 3. P. 1–19. (In Russ.).
7. Kolyadov L. V., Tarasenko P. F., Didenko T. V. Statistics of the oil and gas industry. In 2 parts. Part 1. M: Gubkin Publishing House, 2014. 308 p. (In Russ.).
8. Reitblat E. A., Tolcheev A. Yu., Shinkarev M. B. Description of uncertainties in the behavior of gas condensate systems using parametric SRT-model // Scientific journal of the Russian gas society. 2019. No. 2 (21). P. 42–46. (In Russ.).

Информация об авторах

Анна Анатольевна Савина, младший научный сотрудник лаборатории создания цифровых технологических моделей новых месторождений

Дмитрий Александрович Рычков, кандидат технических наук, начальник лаборатории создания цифровых технологических моделей новых месторождений, доцент кафедры переработки нефти и газа Тюменского индустриального университета

Алексей Юрьевич Фарисеев, заместитель начальника лаборатории создания цифровых технологических моделей новых месторождений

Игорь Олегович Малышев, начальник центра технико-технологических решений по освоению новых месторождений, доцент базовой кафедры ООО «Газпром ВНИИГАЗ» Тюменского индустриального университета

Information about the authors

Anna A. Savina, junior research assistant of digital technological new field model creating laboratory

Dmitry A. Rychkov, candidate of technical sciences, head of digital technological new field model creating laboratory, associate professor of the department of oil and gas processing at Tyumen Industrial University

Alexey Yu. Fariseev, deputy head of digital technological new field model creating laboratory

Igor O. Malyshev, head of the Center for technical and technological solutions for the development of new fields, associate professor of the basic department of Gazprom VNIIGAZ at Tyumen Industrial University

Статья поступила в редакцию 01.03.2024; одобрена после рецензирования 20.03.2024; принята к публикации 21.03.2024.
The article was submitted 01.03.2023; approved after reviewing 20.03.2024; accepted for publication 21.03.2024.

Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 26–34

Научная статья
УДК 006.88:621.644
EDN ZVHAZO

ВОЗМОЖНЫЕ АЛГОРИТМЫ ОЦЕНКИ РИСКА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ МИНИМАЛЬНЫХ РАССТОЯНИЙ МЕЖДУ ЗДАНИЯМИ, СООРУЖЕНИЯМИ И МАГИСТРАЛЬНЫМИ ГАЗОПРОВОДАМИ В ЗОНАХ С ОСОБЫМИ УСЛОВИЯМИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРРИТОРИЙ

Евгений Олегович Карманов¹,
Геннадий Германович Васильев²

^{1,2}Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, Россия

¹karmanoveug@gmail.com

²srgnp@gubkin.ru

Аннотация. Система магистральных газопроводов проходит по территории большинства субъектов нашей страны. В связи с тем, что по магистральным газопроводам транспортируется природный газ, то в процессе эксплуатации на данные объекты распространяется ряд условий, ограничений и требований, направленных на защиту как объектов транспорта газа, так и сторонних объектов, посредством установления зон с особыми условиями использования территорий (среди которых охранная зона и зона минимальных расстояний) вокруг трубопроводов на весь их жизненный цикл (период

эксплуатации), в границах которых запрещается размещение сторонних объектов.

Цель работы заключается в разработке алгоритмов оценки риска при изменении минимальных расстояний между зданиями, сооружениями и магистральными газопроводами в зонах с особыми условиями использования территорий, что, в свою очередь, позволит аргументированно оценивать допустимость или недопустимость сближения населенных пунктов, зданий и сооружений с действующими или проектируемыми трубопроводами.

Ключевые слова: зона с особыми условиями использования территорий, минимальные расстояния, безопасность, магистральный газопровод, линейная часть, авария, риск

Для цитирования: Карманов Е. О., Васильев Г. Г. Возможные алгоритмы оценки риска при изменении минимальных расстояний между зданиями, сооружениями и магистральными газопроводами в зонах с особыми условиями использования территорий // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 26–34. EDN ZVHAZO.

© Карманов Е. О., Васильев Г. Г., 2024

© Karmanov E. O., Vasiliev G. G., 2024

POSSIBLE RISK ASSESSMENT ALGORITHMS FOR CHANGING THE MINIMUM DISTANCES BETWEEN BUILDINGS, STRUCTURES AND MAIN GAS PIPELINES IN AREAS WITH SPECIAL CONDITIONS OF USE OF TERRITORIES

Eugene O. Karmanov¹,
Gennady G. Vasiliev²

^{1,2}National University of Oil and Gas "Gubkin University", Moscow, Russia

¹karmanoveug@gmail.com

²srgnp@gubkin.ru

Abstract. The system of main gas pipelines runs through the territory of most subjects of our country. Due to the fact that natural gas is transported through main gas pipelines, during operation, these facilities are subject to a number of conditions, restrictions and requirements aimed at both protecting gas transport facilities and third-party facilities by establishing zones with special conditions for the use of territories (including a security zone and a zone of minimum distances) around pipelines for their entire life cycle (period of operation), within the

boundaries of which the placement of third-party facilities is prohibited.

The purpose of the work is to develop algorithms for risk assessment when changing the minimum distances between buildings, structures and main gas pipelines in areas with special conditions of use of territories, which, in turn, will allow a reasoned assessment of the admissibility or inadmissibility of the convergence of settlements, buildings and structures with existing or projected.

Keywords: a zone with special conditions for the use of territories, minimum distances, safety, main gas pipelines, the linear part, crash, risk

For citation: Karmanov E. O., Vasiliev G. G. Possible risk assessment algorithms for changing the minimum distances between buildings, structures and main gas pipelines in areas with special conditions of use of territories. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):26-34. (In Russ.). EDN ZVHAZO.

.....

Введение

Магистральные газопроводы (МГ) относятся к опасным производственным объектам (ОПО), на которые в процессе эксплуатации распространяется ряд условий, ограничений и требований, направленных на защиту МГ и окружающей среды. Основным способом защиты от последствий аварий и инцидентов как МГ, так и объектов, находящихся в зоне их влияния, является защита расстоянием, которая реализуется посредством установления зон с особыми условия-

ми использования территорий (ЗОУИТ) вокруг трубопровода на весь период его эксплуатации. В границах ЗОУИТ устанавливаются ограничения использования земельных участков, которые распространяются на все, что находится на и под поверхностью земель, и ограничивают или запрещают размещение на таких земельных участках объектов недвижимого имущества, а также использование земельных участков для осуществления видов деятельности, несовместимых с целями установления ЗОУИТ.

Сравнительный анализ отечественных и зарубежных требований к нормативному регулированию ЗОУИТ линейной части МГ (ЛЧ МГ) показал, что требования к существованию охранных зон, как правило, носят повсеместно обязательный детерминированный характер, хотя и различаются по величине. В то же время требования по зонам минимальных расстояний (ЗМР), обеспечивающим ограничение воздействия поражающих факторов при аварии на населенные пункты, здания и сооружения, существенным образом различаются. При этом для определения параметров ЗМР используется как нормирование расстояний, так и различные методики оценки риска [1].

На сегодняшний день перспективным является поиск решения проблемы по обеспечению и повышению безопасности как расположенных вблизи ЛЧ МГ населенных пунктов, зданий и сооружений, так и самих МГ на основе использования механизма риск-ориентированного подхода, позволяющего количественно увязать параметры расстояния между зданиями, сооружениями и ЛЧ МГ с количественными значениями возникающего при этом риска. Разработка механизмов решения задачи по снижению уровня риска как для объектов МГ, так и для расположенных вблизи ЛЧ МГ населенных пунктов в случаях возможного возникновения аварии на ЛЧ МГ позволит аргументированно оценивать допустимость или недопустимость сближения населенных пунктов, зданий и сооружений с действующими или проектируемыми трубопроводами в ЗОУИТ.

Ключевой темой в этом вопросе является обоснование границ ЗОУИТ, поскольку ЗМР, размеры которых определены в нормативных документах по проектированию МГ в РФ, оценки зон потенциального негативного воздействия поражающих факторов аварии на ЛЧ МГ и размеры зон поражения, зафиксированные при ава-

риях на объектах трубопроводного транспорта газа, не всегда коррелируются между собой [2].

Методические основы в области моделирования аварийных выбросов, определения последствий аварий на ОПО, в том числе ЛЧ МГ, а также исследования оценки потенциальной опасности и анализа риска размещения объектов вблизи ЛЧ МГ заложены в работах [3–8]. В исследованиях достаточно широко освещены вопросы моделирования аварийных ситуаций и определения последствий поражающих факторов аварии на ОПО. При этом недостаточно раскрыты вопросы риск-ориентированного подхода к обеспечению безопасности объектов магистрального транспорта газа и расположенных в зоне их влияния населенных пунктов, зданий и сооружений, реализуемого на основе количественной оценки параметров риска.

Материалы и методы

Для оценки распределения величины потенциального риска по трассе ЛЧ МГ и определения границ участков с фиксированным уровнем потенциального риска, в рамках которых параметры их значений сохраняются неизменными, предлагается следующий алгоритм, определяющий взаимосвязь расстояния между ЛЧ МГ и объектами (здания и сооружения) с величиной потенциального риска, измеряемого в количественных показателях. Такая зависимость позволит обоснованно решать задачи по оценке допустимости сближения объектов и ЛЧ МГ.

На первом шаге формируется фиксированный набор индикаторов, определяющих уровень потенциального риска при аварии на ЛЧ МГ. Набор индикаторов формируется из числа действующих факторов влияния, определяющих количественную оценку риска возникновения аварийного события на ЛЧ МГ (рисунк 1). При этом количественная оценка ожидаемого риска возникно-



Рисунок 1 – Графическое отображение набора индикаторов, определяющих уровень потенциального риска при аварии на ЛЧ МГ

вения аварийного события на ЛЧ МГ рассматривается по формуле (1):

$$R_{\text{ож}} = P_{\text{ож.лчмг}} Y_{\text{ож}}(S) = \begin{cases} R_{\text{мат.ущ}} = P_n Y_{\text{мат}}(S) \\ R_{\text{постр}} = P_n Y_{\text{чел}}(S) \end{cases} \quad (1)$$

где: $P_{\text{ож.лчмг}}$ – ожидаемая вероятность возникновения аварии на ЛЧ МГ, 1/год; $Y_{\text{ож}}(S)$ – ожидаемый потенциальный ущерб, выраженный в возможном количестве пострадавших и материальном ущербе в зоне риска ЛЧ МГ, млн руб. (чел.); $R_{\text{мат.ущ}}$ – риск возникновения аварии в границах участков с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ, выраженный в материальном ущербе, млн руб./год; $R_{\text{постр}}$ – риск возникновения аварии в границах участков с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ, выраженный в количестве пострадавших, чел./год; P_n – ожидаемая вероятность возникновения аварии в границах участков с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ, 1/год; $Y_{\text{мат}}(S)$ – возможный материальный ущерб в зоне риска, млн руб.; $Y_{\text{чел}}(S)$ – возможное количество пострадавших в зоне риска, чел.

Для определения границ участков с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ вся трасса ЛЧ МГ разделяется на локальные однофакторные зоны по формуле (2):

$$L(\lambda) = \begin{cases} L(\lambda_1) = \sum_{j=1}^n l_j \\ \dots \\ L(\lambda_m) = \sum_{j=1}^n l_j \end{cases} \quad (2)$$

На следующем шаге устанавливаются границы существования каждой однофакторной зоны в виде матрицы размерностью $m \cdot n$ по формуле (3):

$$L = \begin{bmatrix} l_i^{\lambda_{iH}} - l_i^{\lambda_{iK}} & \dots & l_{ni}^{\lambda_{iH}} - l_{ni}^{\lambda_{iK}} \\ \dots & \dots & \dots \\ l_i^{\lambda_{mH}} - l_i^{\lambda_{mK}} & \dots & l_{nm}^{\lambda_{mH}} - l_{nm}^{\lambda_{mK}} \end{bmatrix} \quad (3)$$

где $l_i^{\lambda_{iH}}$ и $l_i^{\lambda_{iK}}$ – соответственно начало и конец однофакторной зоны по i -му структурообразующему элементу фактора λ_j .

На третьем шаге просматривается поэлементно каждый столбец матрицы L , определяются границы участков с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ. С этой целью фиксируется начало трассы $[l_i^{\lambda_{iH}} - l_i^{\lambda_{iK}}]$ как верхняя граница первого участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ и по критерию (4):

$$\min \left\{ \begin{matrix} \lambda_{1K}, \dots, \lambda_{iK}, \dots, \lambda_{mK} \\ l_1, \dots, l_i, \dots, l_n \end{matrix} \right\} \quad (4)$$

определяется ее нижняя граница. Границы первого участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ, удовлетворяющей поставленным требованиям, находятся из соотношения (5):

$$\begin{cases} l_1^H = l_1^{\lambda_{iH}}, \\ l_1^K = \min\{l_1^{\lambda_{iK}}\}. \end{cases} \quad (5)$$

Нижняя граница первого участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ является в то же время верхней границей следующего участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ, границы которого определяются из соотношения (6):

$$\begin{cases} l_2^H = l_1^K = \min\{l_1^{\lambda_{iK}}\}, \\ l_2^K = \{l_2^{\lambda_{iK}}\}. \end{cases} \quad (6)$$

Для определения границ любого i -го участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ справедливо соотношение (7):

$$\begin{cases} l_i^H = l_{i-1}^K = \min\{l_{i-1}^{\lambda_{iK}}\}, \\ l_i^K = \min\{l_i^{\lambda_{iK}}\}. \end{cases} \quad (7)$$

Аналогичным образом устанавливаются границы для всей трассы ЛЧ МГ, как показано на **рисунке 2** (см. с. 30). Каждый индикатор на всей длине ЛЧ МГ может принимать разные значения. Совокупность фактических разных значений разных индикаторов образует участок с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ.

Количественная оценка возможного риска для каждого участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ будет находиться в пределах от нуля, для случая размещения зданий и сооружений на расстояниях, превышающих величину действия поражающих факторов при аварии (F_{max}), до какой-то максимальной величины, которая характеризуется вероятностью возникновения аварии и ожидаемыми потерями от аварии объектов хозяйства, населения, компонентов природной среды в границах каждого из участков в пределах зоны действия поражающих факторов аварии.

Для количественной оценки ожидаемого потенциального ущерба на участке с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ определяется площадь зоны риска S , на которой располагаются объекты и люди, подверженные опасности от поражающих факторов аварии. Площадь зоны риска S на участке с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ предлагается определять через разность двух площадей: площадь зоны риска S_1 для максимального расстояния действия поражающих факторов аварии (F_{max}) и площадь зоны поражения S_2 , рассчитанная с учетом сближения объекта или населенного пункта с ЛЧ МГ по формуле (8):

$$S = S_1 - S_2, \quad (8)$$

где: $S_1 = L_{\text{УПУР МГ}} \cdot 2F_{max}, \text{ м}^2$; $S_2 = L_{\text{УПУР МГ}} \cdot C, \text{ м}^2$; $L_{\text{УПУР МГ}}$ – длина участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ, м; F_{max} – ширина опасной зоны (м), определенная по методикам [9–12]; C – параметр, соответствующий фактическому сближению границ объекта (здания или сооружения) с ЛЧ МГ, м.

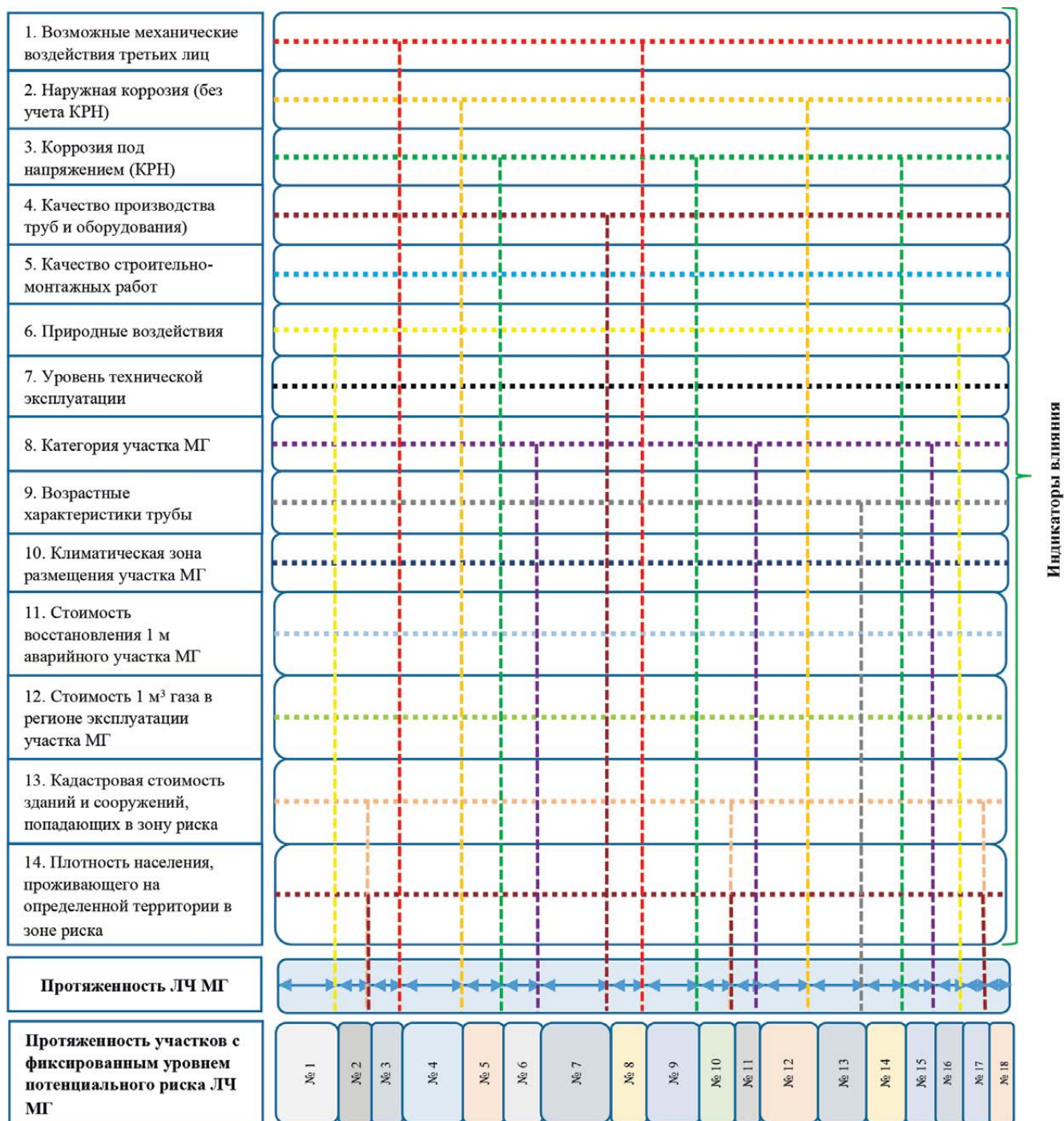


Рисунок 2 – Графическое отображение трассы ЛЧ МГ как совокупность участков с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ

Графическое отображение методики определения площади зоны риска для участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ представлено на рисунке 3 (см. с. 31).

В случае взаимного размещения ЛЧ МГ, зданий и сооружений в ЗОУИТ в пределах нулевого риска (за границами зон поражения (F_{max})) нет необходимости оценивать, а тем более выполнять какие-либо дополнительные процедуры по обеспечению безопасности системы «ЛЧ МГ – здания и сооружения в ЗОУИТ».

В случае взаимного размещения ЛЧ МГ и зданий, сооружений в ЗОУИТ в зонах не нулевого риска

(в пределах зон поражения (F_{max})) возникает необходимость оценивать риски и по результатам оценки выполнять какие-либо дополнительные процедуры по обеспечению безопасности системы «ЛЧ МГ – здания и сооружения в ЗОУИТ». Для оценки риска используется метод, учитывающий как вероятность наступления рисков, так и последствия от реализации рисков посредством построения матрицы риска.

Разработанный алгоритм использован для его апробации на примере фактического сближения к оси ЛЧ МГ Починки – Пенза (DN 1400, $P_p = 7.4$ МПа) гра-

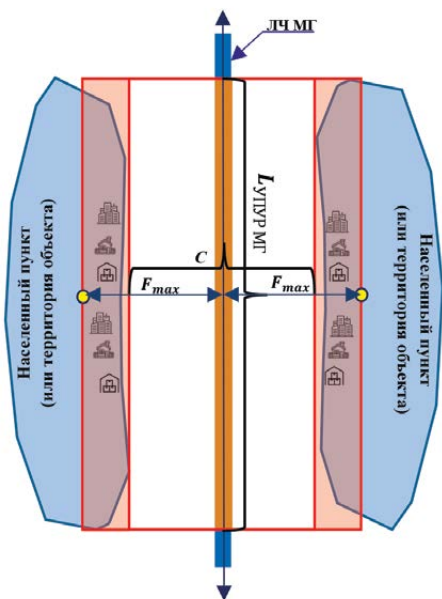


Рисунок 3 – Графическое отображение методики определения площади зоны риска участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ

ницы населенного пункта (население – 2030 чел., площадь – 15,79 км²).

По методикам [9–12] определено, что ширина опасной зоны участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ (F_{max}) для номинального диаметра ЛЧ МГ DN 1400 мм с давлением 7,4 МПа и заглублением до верхней образующей трубы 0,8 м составляет 443 м. На **рисунке 4** приведено графическое отображение зон поражающих факторов аварии на ЛЧ МГ, для которых определялась ширина опасной зоны участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ (F_{max}).

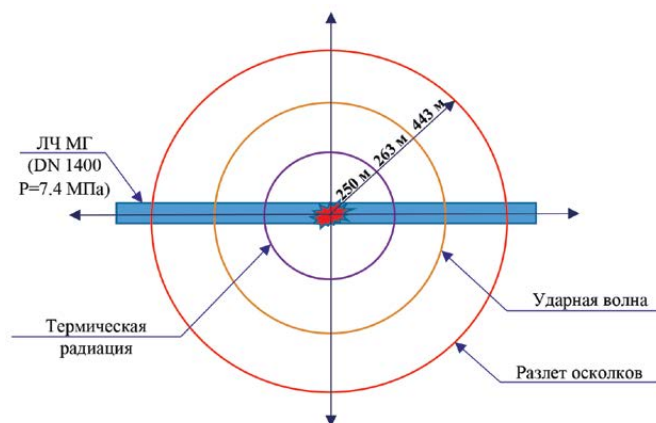


Рисунок 4 – Графическое отображение зон поражающих факторов аварии на ЛЧ МГ

Результаты оценки возможного потенциально-го ущерба от аварии на участке с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ в зависимости от параметра C , характеризующего сближение границы населенного пункта к оси ЛЧ МГ, приведены на графиках (**рисунке 5**).

Из представленных графиков видно, что чем ближе граница населенного пункта к ЛЧ МГ, тем выше значение потенциального ущерба, оцениваемого в возможном количестве пострадавших и материальном ущербе.

Примеры построения матриц риска возникновения аварии на участке с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ для объектов населенного пункта представлены в **таблице 1** (см. с. 32) (по количеству пострадавших) и в **таблице 2** (см. с. 32) (по материальному ущербу).

На основе матрицы риска принимается решение о возможном размещении объектов населенного пункта.

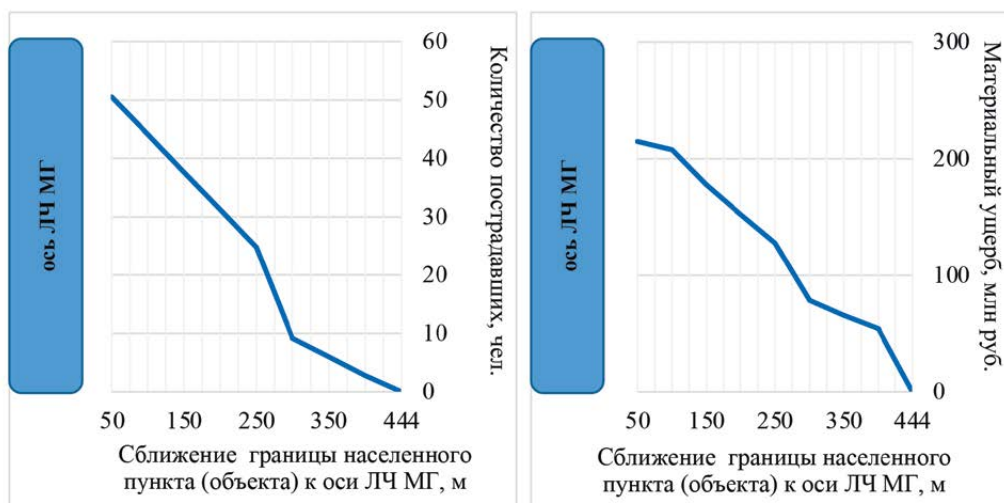


Рисунок 5 – а) графическое отображение зависимости результатов оценки количества пострадавших от параметра C , характеризующего сближение границы населенного пункта к оси ЛЧ МГ; б) графическое отображение зависимости результатов оценки материального ущерба от параметра C , характеризующего сближение границы населенного пункта к оси ЛЧ МГ

Таблица 1 – Матрица риска возникновения аварии на участке с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ (по количеству пострадавших), чел./год

№	Параметр (С), соответствующий фактическому сближению границ объекта с ЛЧ МГ (с одной стороны от оси ЛЧ МГ), м	Количество пострадавших, чел.	Риск возникновения аварии на участке с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ, чел./год					
			Категория МГ – В	Категория МГ – I	Категория МГ – II	Категория МГ – III	Категория МГ – IV	
			Вероятность возникновения аварии на участке с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ, 1/год					
			0,000004316	0,000004624	0,000005241	0,000005549	0,000006967	
1	444	0	0	0	0	0	0	0
2	400	3	0,0000119	0,0000128	0,0000145	0,0000153	0,0000193	
3	350*	6	0,0000258	0,0000276	0,0000313	0,0000332	0,0000416	
4	300	9	0,0000397	0,0000425	0,0000482	0,0000510	0,0000640	
5	250	25	0,0001071	0,0001147	0,0001300	0,0001377	0,0001729	
6	200	31	0,0001348	0,0001445	0,0001637	0,0001733	0,0002176	
7	150	38	0,0001626	0,0001742	0,0001974	0,0002090	0,0002624	
8	100	44	0,0001903	0,0002039	0,0002311	0,0002447	0,0003072	
9	50	51	0,0002181	0,0002336	0,0002648	0,0002804	0,0003520	

* Максимальное значение ЗМР от ЛЧ МГ (для номинального диаметра ЛЧ МГ свыше 1200 мм до 1400 мм) до объектов, приведенных в таблице 4 СП 36.13330.2012.

Таблица 2 – Матрица риска возникновения аварии на участке с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ (по материальному ущербу), млн руб./год

№	Параметр (С), соответствующий фактическому сближению границ объекта с ЛЧ МГ (с одной стороны от оси ЛЧ МГ), м	Материальный ущерб, млн руб.	Риск возникновения аварии на участке с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ, млн руб./год					
			Категория МГ – В	Категория МГ – I	Категория МГ – II	Категория МГ – III	Категория МГ – IV	
			Вероятность возникновения аварии на участке с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ, 1/год					
			0,000004316	0,000004624	0,000005241	0,000005549	0,000006967	
1	444	0	0	0	0	0	0	0
2	400	54.1	0,0002333	0,0002499	0,0002833	0,0002999	0,0003766	
3	350*	65.8	0,0002840	0,0003043	0,0003448	0,0003651	0,0004584	
4	300	78.3	0,0003379	0,0003621	0,0004103	0,0004345	0,0005455	
5	250	128.0	0,0005524	0,0005919	0,0006708	0,0007102	0,0008918	
6	200	152.4	0,0006577	0,0007047	0,0007987	0,0008456	0,0010617	
7	150	177.8	0,0007673	0,0008221	0,0009318	0,0009866	0,0012387	
8	100	208.0	0,0008977	0,0009618	0,0010900	0,0011541	0,0014491	
9	50	214.9	0,0009274	0,0009937	0,0011262	0,0011924	0,0014972	

* Максимальное значение ЗМР от ЛЧ МГ (для номинального диаметра ЛЧ МГ свыше 1200 мм до 1400 мм) до объектов, приведенных в таблице 4 СП 36.13330.2012.

Для идентификации уровня риска использована следующая шкала оценки риска:

- риск незначительный в границах зоны риска участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ (■);
- риск умеренный в границах зоны риска участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ (■);
- пограничное значение умеренного риска в границах зоны риска участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ (■);
- риск критический в границах зоны риска участка с фиксированным уровнем потенциального риска ЛЧ МГ (■).

кта на таком расстоянии от оси ЛЧ МГ (для высшей (В) категории трубы), при котором значение потенциального риска не будет превышать величину пограничного значения умеренного риска как для случая возможного количества пострадавших, так и для случая возможного материального ущерба. В случае необходимости размещения объектов населенного пункта ближе указанного расстояния от оси ЛЧ МГ должны разрабатываться решения по компенсации риска или вводиться запреты на их размещение.

На основе количественных оценок параметров риска должны устанавливаться ограничения по размещению зданий и сооружений в ЗОУИТ, использованию земельных участков, видов деятельности и работ, разрешенных или запрещенных к проведению в границах ЗОУИТ, а также приниматься решения о возможных путях компенсации риска.

Под компенсацией риска в общем случае понимается процедура, которая предполагает реализацию комплекса мероприятий по обеспечению безопасности системы «ЛЧ МГ – здания и сооружения в ЗОУИТ» как реакцию на изменение прогнозируемого уровня риска.

Заключение

Предложенный алгоритм позволяет решить вопрос взаимосвязи расстояний между ЛЧ МГ и объектами (здания и сооружения) с величиной потенциального риска, измеряемого в количественных показателях, и обоснованно решить задачи по оценке допустимости сближения населенных пунктов, зданий и сооружений с ЛЧ МГ, а также компенсации риска снижения уровня безопасности при сокращении ЗМР между зданиями, сооружениями и ЛЧ МГ в ЗОУИТ.

Список источников

1. Карманов Е. О., Васильев Г. Г., Леонович И. А. Анализ практики США, Канады и Великобритании по обеспечению безопасности магистральных трубопроводов // Газовая промышленность. 2021. № 3 (813). С. 106–112.
2. Карманов Е. О., Васильев Г. Г. Методика количественной оценки риска аварий на линейной части магистральных газопроводов // Трубопроводный транспорт: теория и практика. 2023. № 1 (83). С. 48–59.
3. Дадонов Ю. А., Лисанов М. В., Лисин Ю. В., Печеркин А. С., Сидоров В. И. Методическое руководство по оценке степени риска аварий на магистральных нефтепроводах: Серия 27. Выпуск 1. 2-е изд., испр. М.: Государственное унитарное предприятие «Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России», 2002. 120 с.
4. Легасов В. А. Химия. Энергетика. Безопасность. Москва: Наука, 2007. 412 с.
5. Елохин А. Н. Анализ и управление риском: Теория и практика. М.: Полимедиа, 2002. 192 с.
6. Быков А. А., Зайковский В. Э. Методологические и прикладные основы управления рисками предприятия и безопасностью населения и окружающей среды: моногр. / под общ. ред. чл.-кор. РАН Н. А. Махутова. Изд-во Томск. гос. ун-та систем упр. и радиоэлектроники, 2022. 617 с.
7. Башкин В. Н. Экологические риски: расчет, управление, страхование: Учебное пособие. М.: Высшая школа, 2007. 360 с.
8. Самсонов Р. О., Казак А. С., Башкин В. Н., Лесных В. В. Системный анализ геоэкологических рисков в газовой промышленности. М.: Научный мир, 2007. 282 с.
9. Методика оценки риска аварий на опасных производственных объектах магистрального трубопроводного транспорта газа. Руководство по безопасности, утвержденное приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 22.12.2022 № 454. URL: <https://docs.cntd.ru/document/552083261>.
10. Методические указания по проведению анализа риска для опасных производственных объектов газотранспортных предприятий ОАО «Газпром». СТО Газпром 2-2.3-351-2009. URL: <https://pzhproekt.ru/nsis/Rd/sto/sto-gazprom/sto-2-2.3-351-2009/1.pdf>.
11. Об утверждении свода правил «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожароопасной и пожарной опасности». Приказ Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий от 25.03.2009 № 182. URL: https://34.mchs.gov.ru/uploads/resource/2021-09-01/13-2-1-3-svody-pravil_1630505371295368832.pdf.
12. Методика определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах. Приказ Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий от 10.07.2009 № 404, в ред. от 14.12.2010. URL: <https://docs.cntd.ru/document/902170886>.

References

1. Karmanov E., Vasiliev G., Leonovich I. Analysis of the practice of the USA, Canada and Great Britain in ensuring the safety of main pipelines // Gas industry. 2021. No. 3 (813). P. 106–112. (In Russ.).
2. Karmanov E., Vasiliev G. Methodology for quantifying the risk of accidents on the linear part of main gas pipelines // Pipeline transport: theory and practice. 2023. No. 1 (83). P. 48–59. (In Russ.).
3. Dadonov Yu.A., Lisanov M. V., Lisin Yu. V., Pecherkin A. S., Sidorov V. I. Methodological guidelines for assessing the risk of accidents on main oil pipelines: Series 27. Issue 1. Second ed., ispr. M.: State Unitary Enterprise Scientific and Technical Center for Industrial Safety of Gosgortekhnadzor of Russia, 2002. 120 p. (In Russ.).
4. Legasov V. A. Chemistry. Energy. Safety. Moscow: Nauka, 2007. 412 p. (In Russ.).
5. Elokhin A. N. Analysis and risk management: Theory and practice. M.: Polymedia, 2002. 192 p. (In Russ.).
6. Bykov A. A., Zaikovskiy V. E. Methodological and applied foundations of enterprise risk management and public and environmental safety: monograph / under the general editorship of the chl.-cor. RAS N.A. Makhutova. Publishing house of Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 2022. 617 p. (In Russ.).
7. Bashkin V. N. Environmental risks: calculation, management, insurance: Textbook. M.: Higher School, 2007. 360 p. (In Russ.).
8. Samsonov R. O., Kazak A. S., Bashkin V. N., Lesnykh V. V. System analysis of geocological risks in the gas industry. M.: Scientific World, 2007. 282 p. (In Russ.).
9. Safety Manual "Methodology for assessing the risk of accidents at hazardous production facilities of gas trunk pipeline transport" approved by Rostekhnadzor Order No. 454 dated 22.12.2022. URL: <https://docs.cntd.ru/document/552083261>. (In Russ.).
10. Guidelines for conducting risk analysis for hazardous production facilities of Gazprom gas transportation enterprises, STO Gazprom 2-2.3-351-2009. URL: <https://pozhproekt.ru/nsis/Rd/sto/sto-gazprom/sto-2-2.3-351-2009/1.pdf>. (In Russ.).
11. On the approval of the code of rules "Definition of categories of premises, buildings and outdoor installations for explosion and fire hazards" Order of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters: dated 03.25.2009 No. 182. URL: https://34.mchs.gov.ru/uploads/resource/2021-09-01/13-2-1-3-svody-pravil_1630505371295368832.pdf. (In Russ.).
12. Methodology for determining the calculated values of the risk on production facilities, approved by Order of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Disaster Relief No. 404 dated 10.07.2009 (as amended on 14.12.2010). URL: <https://docs.cntd.ru/document/902170886>. (In Russ.).

Информация об авторах

Евгений Олегович Карманов,

аспирант кафедры сооружения и ремонта газонефтепроводов и хранилищ

Геннадий Германович Васильев,

доктор технических наук, заведующий кафедрой сооружения и ремонта газонефтепроводов и хранилищ

Information about the authors

Eugene O. Karmanov,

postgraduate student of the department of gas and oil pipelines and storage facilities construction and repair

Gennady G. Vasiliev,

PhD in petroleum engineering, head of the department of gas and oil pipelines and storage facilities construction and repair

Статья поступила в редакцию 25.12.2023; одобрена после рецензирования 15.03.2024; принята к публикации 18.03.2024.
The article was submitted 25.12.2023; approved after reviewing 15.03.2024; accepted for publication 18.03.2024.

2024
22-26
АПРЕЛЯ

#OILGAS_24



МЕЖДУНАРОДНЫЙ ФОРУМ НЕФТЬ И ГАЗ 2024



МЕЖДУНАРОДНЫЙ ФОРУМ НЕФТЬ И ГАЗ 2024

К участию в форуме приглашаются специалисты и ученые нефтегазовых компаний, отраслевых научно-исследовательских и проектных вузов

РЕГИСТРАЦИЯ: NEFTEGAZ.GUBKIN.RU



120+
организаций
и вузов ТЭК

1000+
научных
докладов

Более
1300+
участников



Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 36–42

Научная статья
УДК 621.644.073
EDN KSCOTC

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МНОГОСЛОЙНОЙ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ АРМИРОВАННОЙ ТРУБЫ

Артем Алексеевич Толмачев¹, Алексей Александрович Толмачев²

¹Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

²ООО «Газпром морские проекты», Красноярск, Россия

¹chuga92@gmail.com

²a.tolmachev@gazprom-seaprojects.ru

Аннотация. Для транспортировки углеводородов от куста скважины до пункта сбора чаще всего используются стальные трубы с внутренней антикоррозионной защитой. В качестве альтернативы стальным трубам рассматривается конструкция многослойных полипропиленовых армированных труб, физико-механические свойства и химическая стойкость которых позволят применять их в качестве промысловых трубопроводов для транспор-

тировки высокоагрессивных сред. В этих условиях особую актуальность приобретает задача по разработке достоверной математической модели для описания напряженно-деформированного состояния многослойных полипропиленовых армированных труб, поскольку это позволит прогнозировать их работоспособность при воздействии динамических нагрузок, то есть при условиях, максимально приближенных к условиям эксплуатации.

Ключевые слова: промысловые трубопроводы, математическая модель, напряженно-деформированное состояние, изменение температуры

Для цитирования: Толмачев А. А., Толмачев А. А. Разработка математической модели напряженно-деформированного состояния многослойной полипропиленовой армированной трубы // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 36–42. EDN KSCOTC.

.....

© Толмачев А. А., Толмачев А. А., 2024

© Tolmachev A. A., Tolmachev A. A., 2024

DEVELOPMENT OF A MATHEMATICAL MODEL OF THE STRESS-STRAIN STATE OF A MULTILAYER POLYPROPYLENE REINFORCED PIPE

Artem A. Tolmachev¹, Alexey A. Tolmachev²

¹Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia

²LLC "Gazprom sea projects", Krasnoyarsk, Russia

¹chuga92@gmail.com

²a.tolmachev@gazprom-seaprojects.ru

Abstract. for the transportation of hydrocarbons from the well bush to the collection point, steel pipes with internal corrosion protection are mostly used. As an alternative to steel pipes, the construction of multilayer polypropylene reinforced pipes is considered. Their physical and mechanical properties and chemical resistance will allow them to be used as field pipelines for the transportation of

highly aggressive media. In these conditions, the task of developing a reliable mathematical model for describing the stress-strain state of multilayer polypropylene reinforced pipes becomes particularly relevant, since this will allow predicting their performance under the influence of dynamic loads, i.e. under conditions as close as possible to the operating conditions.

Keywords: field pipelines, mathematical model, stress-strain state, temperature change

For citation: Tolmachev A. A., Tolmachev A. A. Development of a mathematical model of the stress-strain state of a multilayer polypropylene reinforced pipe. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):36-42. (In Russ.). EDN KSCOTC.

Введение

Проблема широкого применения полимерных армированных труб на нефтегазовых промыслах начинается на стадии формирования технического задания на проектирование. Требования к техническому заданию на изготовление изделий достаточно высокие, так как задание, кроме общих требований, содержит и технические условия эксплуатации [1].

Использование прогрессивных методов строительства и ремонта промышленных трубопроводов из полимерных армированных труб требует обеспечения их надежности при дальнейшей эксплуатации [2]. Это связано с определением уровня напряженного состояния полимерных труб при их укладке и, соответственно, с обоснованием рабочих параметров применяемой техники.

Ранее авторами обсуждались возможные конструкции полимерных армированных труб, которые можно было бы использовать для сооружения промышленных трубопроводов, в том числе в районах Крайнего Севера [3]. Авторами был создан патент на изобретение RU 2793376 С1 «Многослойная полипропиленовая армированная труба» [4].

Чтобы обосновать возможность использования многослойных полипропиленовых армированных труб (МПАТ) при сооружении промышленных трубопроводов в районах Крайнего Севера, необходимо знать механизм их поведения в условиях, максимально приближенных к реальным. Поскольку на сегодняшний день производство МПАТ не вышло из стадии опытно-промышленных разработок, для доказательства их применимости и адекватности при сооружении линейных

объектов в условиях Крайнего Севера нужно создать математическую модель напряженно-деформированного состояния промышленного трубопровода из МПАТ.

Известны математические модели напряженно-деформированного состояния магистральных и промышленных трубопроводов из стальных труб [5, 6]. Однако такие модели не применимы к МПАТ, так как в них не учитывается нелинейное поведение материалов трубы.

В работе [7] описывалось построение математической модели в нелинейных задачах механики деформируемого твердого тела. Но в данной модели рассматривались лишь те случаи, когда деформируемое тело первоначально представляло собой прямолинейный стержень.

Известна математическая модель напряженно-деформированного состояния гибких полиэтиленовых труб [8], в которой учтено нелинейное поведение материала труб. Данная модель решает задачу по определению напряженно-деформированного состояния криволинейных стержней и тонкостенных труб, работающих в зоне упругопластических деформаций, при одновременном действии изгиба и растяжения.

Однако в данной математической модели не учитывается напряженно-деформированное состояние гибких полиэтиленовых труб при воздействии различных температур.

Проанализировав особенности и специфику вышеописанных моделей, авторы приняли решение о разработке собственной математической модели напряженно-деформированного состояния МПАТ, которая бы учитывала нелинейные характеристики материала и решала задачу по определению напряженно-деформированного состояния криволинейных стержней и тонкостенных труб при воздействии различных температур.

Разработка математической модели

На первом этапе разработки математической модели напряженно-деформированного состояния МПАТ были рассмотрены теории криволинейных стержней и кривых тонкостенных труб, так как длина МПАТ превышает ее диаметр. Для визуализации деформаций и напряжений, действующих на МПАТ, были составлены расчетные схемы поперечного сечения и криволинейного участка. На **рисунках 1 и 2** представлены расчетные схемы.

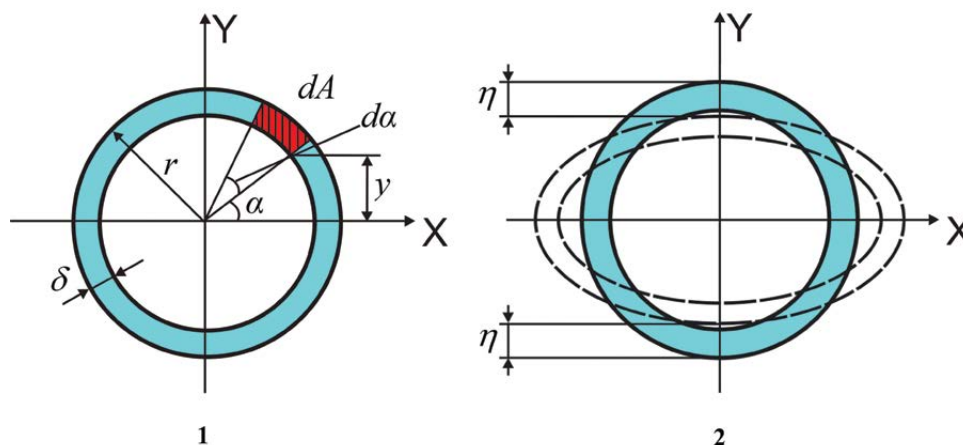


Рисунок 1 – Расчетная схема поперечного сечения МПАТ: 1 – схема поперечного сечения трубы в нормальном состоянии; 2 – схема поперечного сечения трубы при изменении формы вследствие вертикальной нагрузки

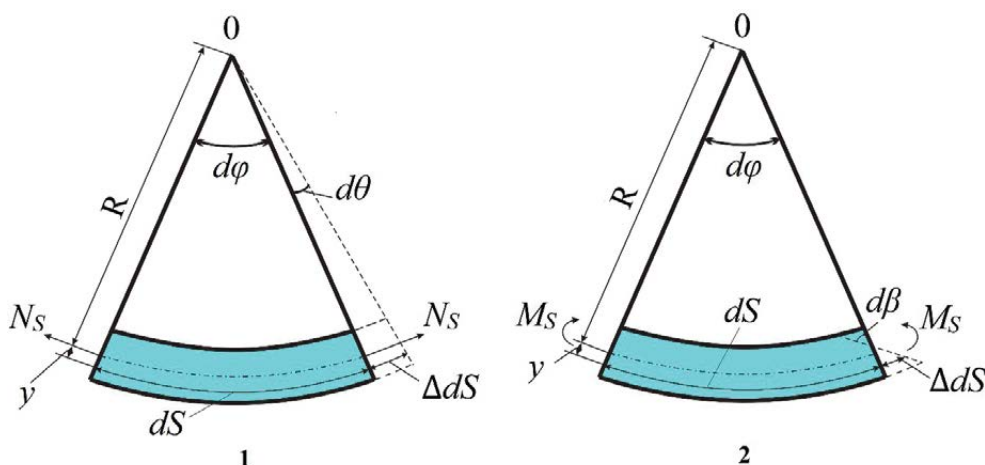


Рисунок 2 – Расчетная схема кривого стержня: 1 – расчетная схема при действии растягивающего усилия; 2 – расчетная схема при действии изгибающего момента

После составления расчетных схем поперечного сечения МПАТ и криволинейного участка МПАТ были расписаны напряжения, возникающие в трубе [9]:

$$\sigma = \varepsilon_r + \varepsilon_s + \varepsilon_\eta, \quad (1)$$

где σ – напряжение, возникающее в трубе, МПа; ε_r – относительная деформация от искривления МПАТ при прохождении угла поворота трассы трубопровода; ε_η – относительная деформация от изменения поперечного сечения трубы; ε_s – суммарное значение относительной деформации от действия изгибающего момента M и относительной деформации от действия растягивающего усилия N .

Для учета влияния температуры на напряжения, возникающие в МПАТ, было предложено ввести в формулу (1) переменный модуль.

В результате введения переменного модуля уравнение напряжений, возникающих в трубе, стало иметь следующий вид:

$$\sigma = E_c \cdot (\varepsilon_r + \varepsilon_s + \varepsilon_\eta), \quad (2)$$

где σ – напряжение, возникающее в трубе, МПа; E_c – переменный модуль, МПа; ε_r – относительная деформация от искривления многослойной полипропиленовой армированной трубы при прохождении угла поворота трассы трубопровода; ε_η – относительная деформация от изменения поперечного сечения трубы; ε_s – суммарное значение относительной деформации от действия изгибающего момента M и относительной деформации от действия растягивающего усилия N .

После введения переменного модуля в уравнение напряжений также было принято решение расписать уравнение зависимости модуля упругости МПАТ от температуры и уравнение предела текучести МПАТ от температуры, а также уравнение коэффициента, определяющего изменение переменного модуля от величины деформации с учетом температуры:

$$E_t = E_t \cdot (-0,6 \cdot (T_i/T_i) + 1,6); \quad (3)$$

$$\sigma_t = \sigma_t \cdot (-0,3 \cdot (T_i/T_i) + 1,3); \quad (4)$$

$$b_t = 0,5 \cdot b_t \cdot (3 - (T_i/T_i)), \quad (5)$$

где E_t – мгновенный модуль упругости материала с учетом температуры, МПа; E_t – мгновенный модуль упругости материала при заданной температуре, МПа; b_t – коэффициент, определяющий изменение переменного модуля от величины деформации с учетом температуры, МПа-2; b_t – коэффициент, определяющий изменение переменного модуля от величины деформации при заданной температуре, МПа-2; T_i – температура окружающего воздуха, °С; T_i – заданная температура, °С; σ_t – предел текучести материала трубы при заданной температуре, МПа; σ_t – предел текучести материала трубы при заданной температуре, МПа.

Используя [10] напряжение, возникающее в МПАТ под действием изгибающего момента и растягива-

ющего усилия, с добавлением переменного модуля уравнение преобразовали следующим образом:

$$\sigma_s = E_c \cdot [(d\theta/d\varphi) + ((d\beta/d\varphi) \cdot (y/(R+y)))] \quad (6)$$

где σ_s – напряжение, возникающее в трубе под действием изгибающего момента M и растягивающего усилия N , МПа; E_c – переменный модуль, МПа; R – радиус изгиба трубы, м; φ – угол поворота, градусы; θ – угол поворота при растяжении, градусы; β – угол поворота при изгибе, градусы; y – высота угла от оси поперечного сечения трубы до дифференциала этого же угла, м.

Внутренние усилия, возникающие в поперечном сечении МПАТ, были также определены через напряжения в произвольной точке путем интегрирования напряжений по площади поперечного сечения стенки трубы в соответствии с [10]:

$$N_s = \int_A \sigma_s dA; \quad (7)$$

$$M_s = \int_A \sigma_s y dA, \quad (8)$$

где σ_s – напряжение, возникающее в трубе под действием изгибающего момента M и растягивающего усилия N , МПа; N_s – продольное усилие, возникающее при изгибе трубы, Н; M_s – изгибающий момент вдоль оси S, Н·м; A – площадь поперечного сечения стенки трубы, м²; y – высота угла от оси поперечного сечения трубы до дифференциала этого же угла, м.

Поскольку материал МПАТ проявляет нелинейные эффекты, связанные с работой конструкций в области пластических деформаций, было принято решение, используя уравнения из [8], ввести характеристики жесткости растяжения и изгиба, которые учитывают нелинейные свойства материала трубы:

$$B_N = \delta \cdot r \int_0^{2\pi} E_c d\alpha; \quad (9)$$

$$D_N = \delta \cdot r^2 \int_0^{2\pi} E_c \sin \alpha \cdot d\alpha; \quad (10)$$

$$B_M = \delta \cdot r^2 \int_0^{2\pi} E_c (\sin \alpha / (R + r \cdot \sin \alpha)) \cdot d\alpha; \quad (11)$$

$$D_M = \delta \cdot r^3 \int_0^{2\pi} E_c (\sin^2 \alpha / (R + r \cdot \sin \alpha)) \cdot d\alpha, \quad (12)$$

где B_N , B_M – характеристики жесткости растяжения с учетом нелинейных свойств материала трубы; D_N , D_M – характеристики жесткости изгиба с учетом нелинейных свойств материала трубы; E_c – переменный модуль, МПа; R – радиус изгиба трубы, м; r – наружный радиус трубы, м; α – угол наклона поверхности движения к горизонту, градусы.

На втором этапе разработки математической модели напряженно-деформированного состояния МПАТ методом конечных разностей была решена система уравнений дискретной модели МПАТ в виде единой для всей области решения задачи сеточной функции (дифференциальные уравнения были заменены на алгебраические, при этом были использованы приближенные выражения для производных искомой функции).

На рисунке 3 (см. с. 40) представлена расчетная схема криволинейного участка МПАТ, полученная с помощью метода конечных разностей.

В дискретном виде система равновесия (граничные условия) была записана:

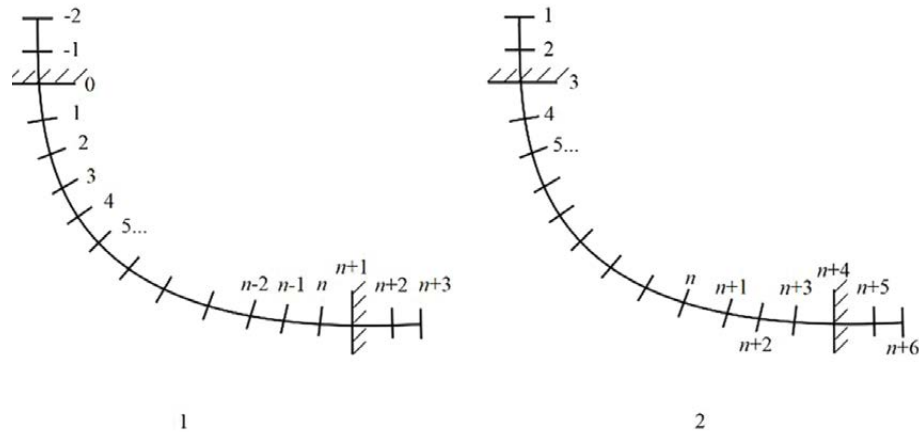


Рисунок 3 – Расчетная схема криволинейного участка МПАТ, полученная с помощью метода конечных разностей: 1 – схема при количестве неизвестных, равном n ; 2 – схема при количестве неизвестных, равном $n + 6$ [11]

$$\begin{cases} (1/R) \cdot B_N \cdot ((\theta_{n-1} - 2\theta_n + \theta_{n+1})/\Delta\varphi^2) + (1/R^2) \cdot D_M \cdot ((\beta_{n-1} - 2\beta_n + \beta_{n+1})/\Delta\varphi^2) = 0; \\ (1/R^2) \cdot D_M \cdot (-\beta_{n-2} + 2\beta_{n-1} - 2\beta_{n+1} + \beta_{n+2}) - (1/R) \cdot B_N \cdot ((\theta_{n+1} - \theta_{n-1})/2\Delta\varphi) = q, \end{cases} \quad (13)$$

где q – распределенная внешняя нагрузка, Н/м; R – радиус кривизны оси стержня, м; B_N – характеристика жесткости растяжения с учетом нелинейных свойств материала трубы; D_M – характеристика жесткости изгиба с учетом нелинейных свойств материала трубы; φ – угол поворота, градусы; θ – угол поворота при растяжении, градусы; β – угол поворота при изгибе, градусы.

Выразив дифференциальные уравнения в алгебраической форме, задав при этом граничные условия, авторы создали матрицы при неизвестных β и θ . В таблице 1 представлена матрица коэффициентов (A), при этом $D_M/R^2 = b_1$, $B_N/R^2 = b_2$, $\Delta\varphi = t$. В таблице 2 (см. с. 41) представлена матрица (B) для правых частей уравнений.

На третьем этапе разработки математической модели напряженно-деформированного состояния МПАТ совместно с сотрудниками контрольно-сва-

рочной лаборатории АО «ММУС» по заданным авторами данным была проведена процедура аналитических вычислений в программном комплексе MathCAD. Процесс работы был условно разделен на три шага:

1. Ввод параметров МПАТ, влияющих на значение напряженно-деформированного состояния. Пользователь вводит все данные, необходимые для формирования модели (диаметр, толщина и овальность трубы, а также свойства материала трубы).

2. Автоматическая генерация программного кода для создания модели. На этом этапе участие пользователя сведено к минимуму. Программа автоматически создает программный код методом наименьших квадратов (то есть вычислялся вектор коэффициентов регрессионного полинома i -го порядка).

3. Вывод расчетов и формирование математической модели напряженно-деформированного состояния МПАТ.

Таблица 1 – Матрица коэффициентов (A)

$$A = \begin{pmatrix} b_1/2t^3 & -b_1/t^3 & b_1/2t^3 & 0 & 0 \dots & 0 & -b_2/2t & 0 & 0 & 0 \dots \\ b_1/t^3 & 0 & -b_1/t^3 & b_1/2t^3 & 0 \dots & b_2/2t & 0 & -b_2/2t & 0 & 0 \dots \\ -b_1/2t^3 & b_1/t^3 & 0 & -b_1/t^3 & b_1/2t^3 \dots & 0 & b_2/2t & 0 & -b_2/2t & 0 \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & -b_1/2t^3 & b_1/t^3 & 0 & -b_1/t^3 & \dots & 0 & b_2/2t & 0 & -b_2/2t \\ \dots & 0 & 0 & -b_1/2t^3 & b_1/t^3 & -b_1/2t^3 & \dots & 0 & 0 & b_2/2t & 0 \\ -2b_1/t^2 & b_1/t^2 & 0 & 0 & 0 \dots & -2b_1/t^2 & b_2/t^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \dots \\ b_1/t^2 & -2b_1/t^2 & b_1/t^2 & 0 & 0 \dots & b_2/t^2 & -2b_2/t^2 & b_2/t^2 & 0 & 0 & 0 \dots \\ 0 & b_1/t^2 & -2b_1/t^2 & b_1/t^2 & 0 \dots & 0 & b_2/t^2 & -2b_2/t^2 & b_2/t^2 & 0 & 0 \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & b_1/t^2 & -2b_1/t^2 & b_1/t^2 & \dots & 0 & 0 & b_2/t^2 & -2b_2/t^2 & b_2/t^2 \\ \dots & 0 & 0 & b_1/t^2 & -2b_1/t^2 & \dots & 0 & 0 & 0 & b_2/t^2 & -2b_2/t^2 \end{pmatrix}$$

Таблица 2 – Матрица (B)

$$B = \begin{pmatrix} q + (Q/(2R \cdot \Delta\varphi)) - ((B_N \cdot \gamma_1)/(2R \cdot \Delta\varphi)) \\ q + ((\varphi_1 \cdot D_M)/(2R^2 \cdot \Delta\varphi^3)) \\ q \\ \dots \\ q - ((\varphi_2 \cdot D_M)/(2R^2 \cdot \Delta\varphi^3)) \\ q - (Q/(2R \cdot \Delta\varphi)) + ((B_N \cdot \gamma_2)/(2R \cdot \Delta\varphi)) \\ -((B_N \cdot \gamma_1)/(R \cdot \Delta\varphi^2)) - ((D_M \cdot \varphi_1)/(R^2 \cdot \Delta\varphi^2)) \\ 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ -((B_N \cdot \gamma_2)/(R \cdot \Delta\varphi^2)) - ((D_M \cdot \varphi_2)/(R^2 \cdot \Delta\varphi^2)) \end{pmatrix}$$

На **рисунке 4** представлен смоделированный участок неравномерного изгиба подземного трубопровода из МПАТ под действием пучения грунта.

Математическая модель напряженно-деформированного состояния трубопровода из МПАТ, интерпретированная в программном комплексе MathCAD, позволяет оценить участки с наибольшим приложением сил. Так, узлы модели, в которых возникают напряжения, меняют свой цветовой спектр от более

темного к более светлому. Данная функция позволяет не только оценить участки с наибольшим приложением сил, но и дать превентивную оценку напряженно-деформированного состояния МПАТ, не выводя информацию о прочности при растяжении, относительном удлинении при нагрузке и относительном удлинении при разрушении.

Заключение

В разработанной математической модели напряженно-деформированного состояния МПАТ учтены внутренние усилия, возникающие в поперечном сечении трубы, характеристика жесткости растяжения и изгиба, а также заданы граничные условия, влияющие на точность вычислений. Особенность данной математической модели в том, что она учитывает нелинейное поведение МПАТ при упругопластических деформациях при различных температурах окружающего воздуха.

Практическая ценность разработанной математической модели заключается в том, что ее внедрение в перечень научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ организаций, занятых в нефтегазовой отрасли, позволит минимизировать риски появления аварийно-опасных участков как на стадии проектирования, так и на стадии эксплуатации промысловых трубопроводов из МПАТ.

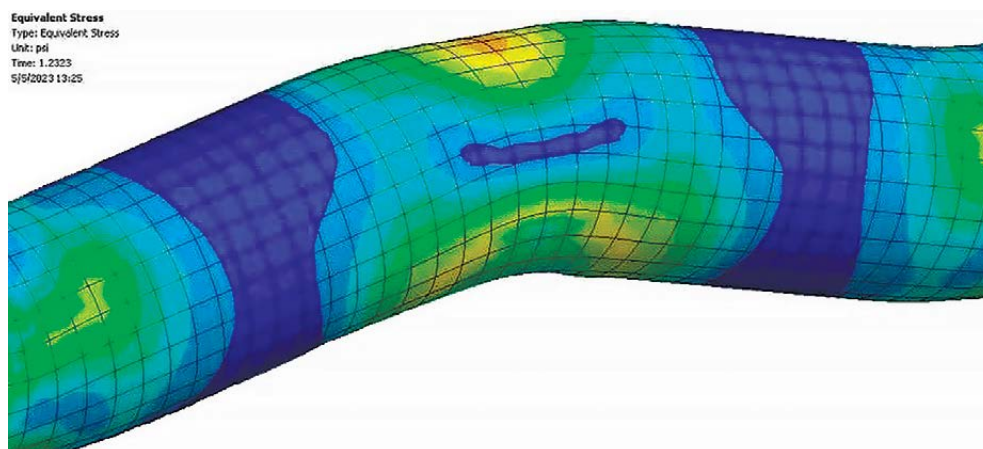


Рисунок 4 – Цифровая модель участка неравномерного изгиба подземного трубопровода из МПАТ под действием пучения грунта

Список источников

1. Галичкина М. А., Морозова А. С. Российский рынок полимерных труб: проблемы и перспективы развития // Russian Economic Bulletin / Российский экономический вестник. 2020. Т. 3. № 1. С. 88–92.
2. Бутолин С. В., Чернова Г. А. Анализ состояния трубопроводов в Российской Федерации на современном этапе // Транспортные и транспортно-технологические системы: материалы Международной научно-технической конференции, Тюмень, 15 апреля 2021 года / отв. редактор Н. С. Захаров. Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2021. С. 36–38.
3. Толмачев А. А., Иванов В. А., Майер А. В. Применение полипропиленовых утепленных армированных труб для сооружения нефтепроводов в Арктике // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2022. № 4(130). С. 46–51.

4. Патент № 2793376 С1 Российская Федерация, МПК F16L 9/12. Многослойная полипропиленовая армированная труба: № 2022130670: заявл. 24.11.2022: опубл. 31.03.2023 / В. А. Иванов, А. А. Толмачев; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский индустриальный университет».
5. Александров А. А., Лисин Ю. В., Ларионов В. И. Математическое моделирование напряженно-деформированного состояния магистрального трубопровода с учетом наличия крутоизогнутых вставок // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. «Естественные науки». 2012. № 4. С. 103–116.
6. Чучкалов М. В., Аскарлов Р. М., Китаев С. В., Гумеров К. М. Моделирование напряженного состояния подземного газопровода в условиях нестабильности его положения // Транспорт и хранение нефтепродуктов. 2016. № 2. С. 41–44.
7. Кравчук А. С., Кравчук А. И., Лопатин С. Н. Решение физически нелинейной задачи Ляме для толстостенного цилиндра // Наука и бизнес: пути развития. 2018. № 5(83). С. 11–16.
8. Якубовская С. В., Серебренников Д. А. Математическая модель напряженно-деформированного состояния гибких полиэтиленовых труб / Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2003. № 6. С. 37–42.
9. Волынский А. Л. Структурно-механические особенности стеклообразного состояния аморфных полимеров: монография. Москва: Добросвет, 2020. 54 с.
10. Прокудин А. Н., Фирсов С. В. Упругопластические деформации во вращающемся полом цилиндре с жестким внешним покрытием при условии максимальных приведенных напряжений // Сибирский журнал индустриальной математики. 2022. Т. 25. № 2(90). С. 58–82.
11. Синюгин А. А., Коныгин С. Б., Опарин В. Б. Алгоритм расчета армированных металлополимерных труб на прочность с использованием эквивалентной двухслойной модели // Территория Нефтегаз. 2021. № 1–2. С. 84–90.

References

1. Galichkina M. A., Morozova A. S. Russian market of polymer pipes: problems and development prospects // Russian Economic Bulletin. 2020. V. 3. No. 1. P. 88–92. (In Russ.).
2. Butolin S. V., Chernova G. A. Analysis of the state of pipelines in the Russian Federation at the present stage // Transport and transport-technological systems: materials of the International Scientific and Technical Conference, Tyumen, April 15, 2021 / rep. editor N. S. Zakharov. Tyumen: Industrial University of Tyumen, 2021. P. 36–38. (In Russ.).
3. Tolmachev A. A., Ivanov V. A., Majer A. V. Application of polypropylene insulated reinforced pipes for the construction of oil pipelines in the Arctic // Equipment and technologies for the oil and gas complex. 2022. No. 4(130). P. 46–51. (In Russ.).
4. Patent No. 2793376 C1 Rossijskaya Federaciya, MPK F16L 9/12. Mnogoslojnaya polipropilenovaya armirovannaya truba [Multilayer polypropylene reinforced pipe]: No. 2022130670: yayavl. 24.11.2022: opubl. 31.03.2023 / V. A. Ivanov, A. A. Tolmachev; zayavitel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Tyumenskij industrial'nyj universitet". (In Russ.).
5. Aleksandrov A. A., Lisin Yu. V., Larionov V. I. Mathematical modeling of the stress-strain state of the main pipeline taking into account the presence of steeply curved inserts // Bulletin of MSTU im. N. E. Bauman. Ser. "Natural Sciences". 2012. No. 4. P. 103–116. (In Russ.).
6. Chuchkalov M. V., Askarov R. M., Kitaev S. V., Gumerov K. M. Modeling the stressed state of an underground gas pipeline under conditions of instability of its position // Transport and storage of petroleum products. 2016. No. 2. P. 41–44. (In Russ.).
7. Kravchuk A. S., Kravchuk A. I., Lopatin S. N. Solution of the physically nonlinear Lamé problem for a thick-walled cylinder // Science and business: ways of development. 2018. No. 5(83). P. 11–16. (In Russ.).
8. Jakubovskaja S. V., Serebrennikov D. A. Mathematical model of the stress-strain state of flexible polyethylene pipes // News of higher educational institutions. Oil and gas. 2003. No. 6. P. 37–42. (In Russ.).
9. Volynskij A. L. Structural and mechanical features of the glassy state of amorphous polymers: monograph. Moscow: Dobrosvet, 2020. 54 p. (In Russ.).
10. Prokudin A. N., Firsov S. V. Elastic-plastic deformations in a rotating hollow cylinder with a rigid external coating under the condition of maximum reduced stresses // Siberian Journal of Industrial Mathematics. 2022. V. 25. No. 2 (90). P. 58–82. (In Russ.).
11. Sinjugin A. A., Konygin S. B., Oparin V. B. Algorithm for calculating reinforced metal-polymer pipes for strength using an equivalent two-layer model // Territory Neftegaz. 2021. No. 1–2. P. 84–90. (In Russ.).

Информация об авторах

Артем Алексеевич Толмачев,
аспирант
Алексей Александрович Толмачев,
главный инженер проектов

Information about the authors

Artem Alekseevich Tolmachev,
graduate student
Alexey Aleksandrovich Tolmachev,
chief project engineer

Статья поступила в редакцию 05.03.2024; одобрена после рецензирования 20.03.2024; принята к публикации 21.03.2024.
The article was submitted 05.03.2024; approved after reviewing 20.03.2024; accepted for publication 21.03.2024.

КЛЮЧЕВОЕ СОБЫТИЕ ОТРАСЛИ:

в центре внимания, в центре Москвы

НАЦИОНАЛЬНЫЙ
НЕФТЕГАЗОВЫЙ
ФОРУМ

www.oilandgasforum.ru

23-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА

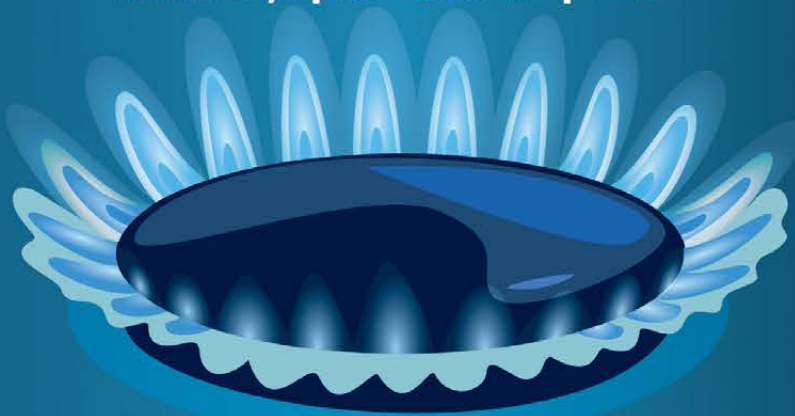
НЕФТЕГАЗ-2024



www.neftegaz-expo.ru

15–18 апреля 2024

Москва, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»



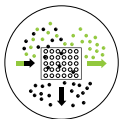
12+

Реклама



МИНПРОМТОРГ
РОССИИ





Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 44–51

Научная статья
УДК 665.632
EDN AYJQPM

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ И ВЫЯВЛЕНИЕ НИШ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ОБЪЕКТАХ ПАО «ГАЗПРОМ»

Владимир Анатольевич Вагарин

ООО «Газпром проектирование», Санкт-Петербург, Россия
VVagarin@proektirovanie.gazprom.ru

Аннотация. В статье представлены научные подходы к разработке новой технологии выделения гелия из состава природного газа. Показаны сопоставительные результаты и дано обоснование выбранных типов и материалов мембран, конструкции корпусов мембранных модулей и схемных решений. Показано, что результаты такого

научного подхода обеспечили создание промышленной установки выделения гелиевого концентрата, не имеющей мировых аналогов. Также представлено, как полученные результаты используются в настоящее время для развития мембранной технологии применительно к объектам ПАО «Газпром».

Ключевые слова: мембранное газоразделение, пермеат, ретентат, проницаемость, селективность, исследования, анализ результатов

Для цитирования: Вагарин В. А. Научные основы мембранного газоразделения и выявление ниш по использованию мембранных технологий на объектах ПАО «Газпром» // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 44–51. EDN AYJQPM.

.....

© Вагарин В. А., 2024

© Vagarin V. A., 2024

Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):44-51

Original article
UDC 665.632
EDN AYJQPM

SCIENTIFIC BASIS FOR MEMBRANE GAS SEPARATION AND IDENTIFICATION OF FIELDS FOR MEMBRANE TECHNOLOGY USAGE AT GAZPROM PJSC FACILITIES

Vladimir A. Vagarin

LLC "Gazprom proektirovanie", St. Petersburg, Russia
VVagarin@proektirovanie.gazprom.ru

Abstract. The article presents scientific approaches to the development of a new technology for helium extraction from natural gas. Comparative results are shown to prove the selected types and materials of membranes, as well as membrane modules construction and unit designs. It is shown that the results of such a

scientific approach ensured the installation of a unique industrial unit for helium concentrate production. It is also presented how the results obtained are currently used for the development of membrane technology at Gazprom PJSC facilities.

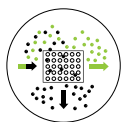
Keywords: membrane separation, permeate, retentate, permeability, selectivity, research, results analysis

For citation: Vagarin V. A. Scientific basis for membrane gas separation and identification of fields for membrane technology usage at Gazprom PJSC facilities. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):44-51. (In Russ.). EDN AYJQPM.

Введение

Основной задачей ООО «Газпром проектирование» является разработка комплексных проектов вновь создаваемых в системе ПАО «Газпром» объектов по добыче, транспорту и переработке углеводородного и попутного сырья, максимально учитывающих технологические особенности новых направлений развития отрасли, принимая во внимание отсутствие в России, да и в мире, действующих аналогов. С этой целью ООО «Газпром проектирование» выполняет предынвестиционные и научные исследования, необходимые для получения надежных данных для проектных работ.

К таким задачам относятся вопросы по сохранению для будущих поколений избыточных объемов гелия, который может быть выделен из добываемого природного газа на Чаяндинском и Ковыктинском месторождениях. Предварительными исследованиями была показана экономическая эффективность использования для этих целей мембранных технологий путем создания установки мембранного выделения гелиевого концентрата (УМВГК) на Чаяндинском НГКМ. На период начала проектирования имелись только расчетные данные, полученные от различных компаний. Практический опыт создания и эксплуатации подобных промышленных установок в мировой практике полностью



отсутствовал. Не ясен был подход к выбору выпускаемых в тот период времени мембран, предлагаемых зарубежными компаниями. Производство российских мембран отсутствовало. Поэтому без проведения комплексного научного анализа и получения экспериментальных данных разработать надежный проект промышленной мембранной установки не представлялось возможным.

Помимо этого, необходимо было учитывать и ряд ограничений, уже принятых к реализации в рамках других проектов: в частности, разные сроки ввода в эксплуатацию УМВГК и Амурского ГПЗ, контрактные требования к составу сырья, поступающего на Амурский ГПЗ, и газа, направляемого в КНР, принятую схему сбора и трубопроводного транспорта газа и параметры ее эксплуатации, а также ряд других. С учетом сжатых сроков разработки проекта работы по проектированию велись параллельно с выполнением НИОКР и проведением испытаний на специально созданной для этих целей опытно-промышленной мембранной установке (ОПМУ) Ковыктинского ГКМ.

С целью более полного понимания процессов, происходящих при мембранном газоразделении, был изучен мировой и российский опыт и выявлены основные параметры, оказывающие влияние на эффективность работы УМВГК.

На **рисунке 1** показана принципиальная схема мембранного газоразделения.

Процесс мембранного газоразделения относится к диффузионно-сорбционным процессам, и к нему может быть применен закон диффузии Фика [1]:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

Применительно к мембранным процессам движущей силой является разность парциальных давлений в надмембранном (поток сырья) и подмембранном (поток пермеата) пространствах. Поток единичного компонента газа через участок мембраны описывается следующим уравнением, которое вытекает из уравнения (1):

$$J_i = \frac{K_i(X_i P_f - Y_i P_p)}{l}, \quad (2)$$

где J_i – поток i -го компонента через мембрану; P_f и P_p – давление газа перед мембраной (в сырье) и на выходе мембраны (в пермеате) соответственно; X_i и Y_i – концентрации i -го компонента перед мембраной (в сырье) и на выходе мембраны (в пермеате) соответственно;

l – толщина мембраны;

K_i – проницаемость i -го компонента через мембрану.

Движущей силой процесса мембранного газоразделения является разность парциальных давлений «над» и «под» селективным слоем мембранного полимера. Определяющим фактором эффективности мембраны является проницаемость каждого компонента, определяемая коэффициентом проницаемости (K), величина которого зависит от свойств применяемого полимера, а также характеристик мембранного элемента (МЭ). Под МЭ понимается, как правило, заменяемое устройство, обеспечивающее процесс газоразделения при размещении его/их в корпусе мембранного модуля (ММ), включающее в себя газоразделительную мембрану (мембраны), клеящую заделку и иные вспомогательные элементы, обеспечивающие организацию газовых потоков и механическую прочность.

Коэффициент проницаемости является сугубо эмпирическим параметром и определяется экспериментально. Данный параметр характеризует численное значение итогового вышеуказанного взаимодействия компонента и материала мембраны и не раскрывает его физико-химической сущности. Физический же смысл коэффициента проницаемости – это количество газа, прошедшее через единицу поверхности мембраны (пленки) единичной толщины в единицу времени при единичном перепаде парциального давления (данного газа) через мембрану. Общепринятой единицей измерения проницаемости газов через мембраны является баррер. В системе единиц СИ размерность проницаемости должна иметь вид: $\text{баррер} = \frac{\text{моль} \times \text{м}}{\text{м}^2 \times \text{с} \times \text{Па}}$.

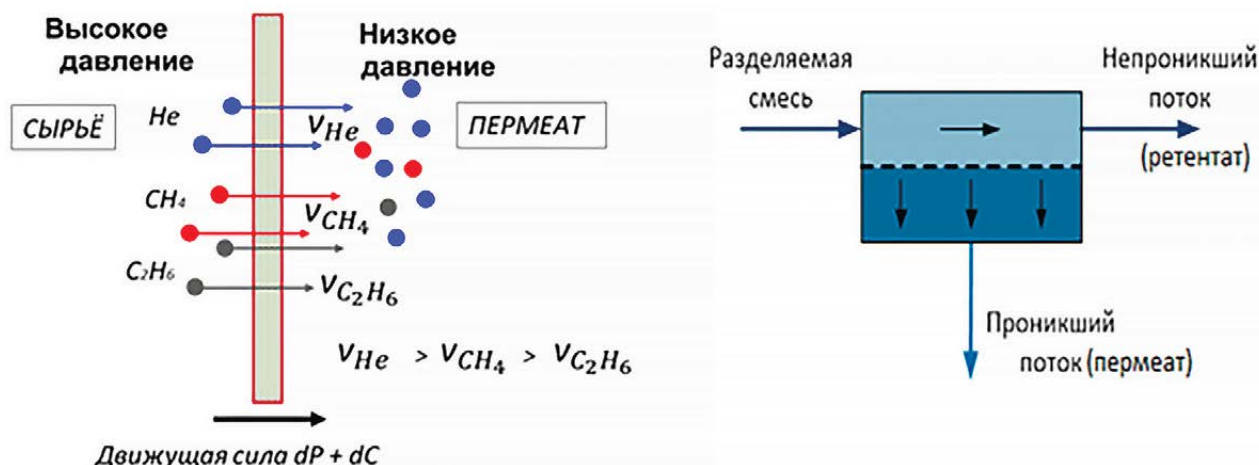
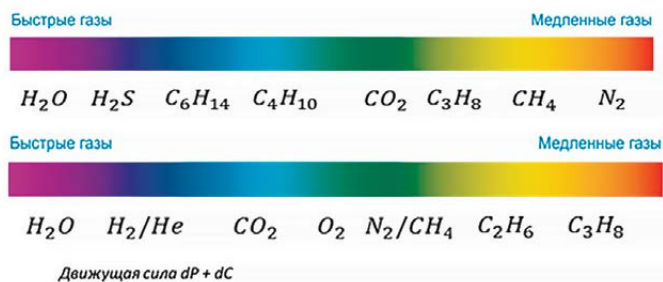


Рисунок 1 – Основные принципы мембранного газоразделения



- а) шкала проницаемости газовых компонентов в стекловидных мембранах
- б) шкала проницаемости газовых компонентов в высокоэластичных мембранах

Рисунок 2 – Шкалы проницаемости газовых компонентов в стекловидных (а) и высокоэластичных (б) мембранах

Для многокомпонентной газовой смеси общий поток газа через мембрану будет определяться следующим уравнением:

$$\frac{dJ}{dz} = \frac{\sum_1^n K_{m_i} \cdot (X_i P_f - Y_i P_p)}{l} \quad (3)$$

Таким образом, можно отметить, что объем проникшего через мембрану газа прямо пропорционален площади мембраны, перепаду давления на мембране, времени и обратно пропорционален толщине мембраны. Разница в скорости проникания различных газов через мембрану может составлять от нескольких процентов до 4–6 порядков.

Другим важным фактором является селективность мембраны, определяемая по паре компонентов как отношение проницаемостей:

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (4)$$

И на проницаемость, и на селективность также оказывает влияние температура мембранного газоразделения, что необходимо учитывать [2].

Результаты анализа выявленных закономерностей мембранного газоразделения позволили выявить общие для всех случаев, к которым можно отнести:

1. С ростом перепада давления величина количества продуктового газа, получаемого с единицы поверхности мембраны, возрастает как за счет роста перепада давлений, так и за счет их отношения.

2. Коэффициент селективности существенно влияет на количество получаемого продуктового газа – чем он выше, тем больше количество продуктового газа.

3. Производительность мембраны по продуктовому газу увеличивается при росте поверхности мембраны.

4. Как правило, повышение температуры процесса газоразделения ведет к увеличению производительности по продуктовому газу, но приводит к снижению селективности.

Для целей мембранного газоразделения используются два основных вида мембран: стекловидные и высокоэластичные, для которых проницаемость различных компонентов отлична [3]. На **рисунке 2** приведены шкалы проницаемости для стеклообразных (а) и высокоэластичных (б) полимеров.

Проницаемость компонентов зависит от свойств мембран: для стекловидных она в основном связана с диффузией, определяемой кинетическим диаметром компонента, и поэтому такие мембраны более эффективны для выделения легких компонентов из природного газа, а в высокоэластичных мембранах проницаемость определяется в большей степени растворимостью компонентов в теле мембраны, зависящей от температуры кипения материала мембраны, и поэтому такие мембраны более эффективны для удаления тяжелых углеводородов из газа. На **рисунке 3** представлены приведенные данные.

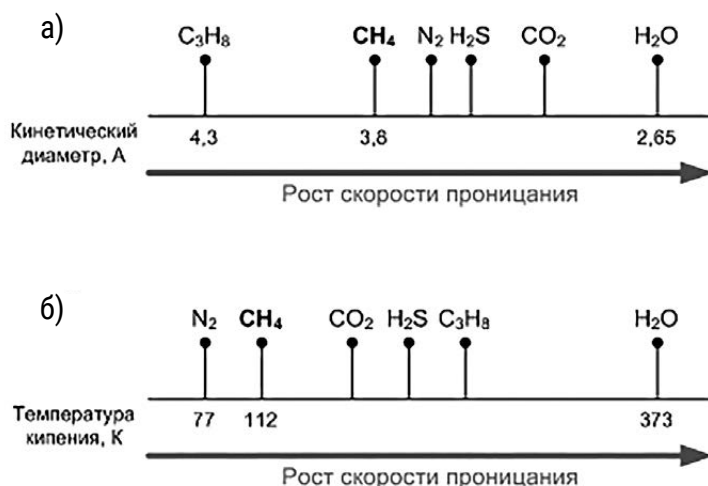


Рисунок 3 – Зависимость проницаемости через стекловидные (а) и высокоэластичные мембраны

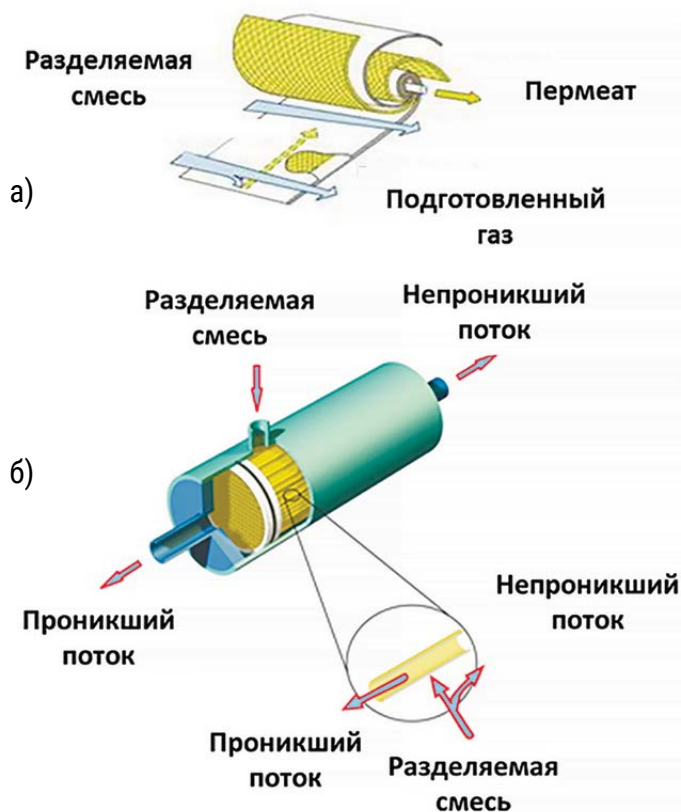
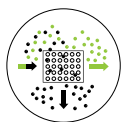


Рисунок 4 – Общий вид рулонного (а) и полволоконного (б) МЭ

Для проектировщиков важным также является выбор материала мембраны не только с позиции эффективности газоразделительных характеристик, но и с позиции стойкости материала мембраны к тем или иным примесям, содержащимся в обрабатываемом газе, что определяет «срок жизни» мембраны. Анализ материалов мембран, используемых различными компаниями при их изготовлении, позволил сделать вывод, что в случае необходимости выделения из природного газа или продуктов его переработки таких легких компонентов, как гелий, водород, а также диоксид углерода, с использованием стеклообразных мембран наибольший интерес представляют мембраны из полиимида. В случае же использования мембран для выделения тяжелых углеводородов или редких компонентов природного газа типа ксенона, криптона более эффективно использование мембран типа Porogen компании Air Liquide или из полисульфонов. Для извлечения ряда компонентов, занимающих как бы промежуточное положение на шкале проницаемости (типа сероводорода), надо обеспечивать выбор мембраны с учетом конкретной задачи по результатам экономической эффективности.

При выборе вида МЭ также рассмотрена возможность и целесообразность использования как рулонных, так и полволоконных МЭ (рисунок 4). Понятно, что наибольшей поверхностью и способностью выдерживать большой перепад давления

обладают полволоконные МЭ, что важно именно для процессов газоразделения природного газа.

Однако в конечном счете эффективность использования тех или иных МЭ определяется экономической эффективностью создаваемой установки, и если высокая поверхность полволоконных мембран обходится очень дорого, то не исключается возможность создания установок с использованием рулонных МЭ.

Из вариантов подачи газа в межволоконное пространство или внутрь волокна был однозначно выбран первый вариант с учетом высокого давления сырьевого газа. При использовании внутриволоконной подачи существует ограничение их использования до давления порядка 16 атм, так как при более высоком начинается разрушение селективного слоя [5].

При создании установок мембранного газоразделения также значительное влияние на эффективность процесса оказывает конструкция корпуса ММ. Наиболее эффективным является вариант с обеспечением противотока, который может быть реализован только в полволоконном ММ. Именно такой вариант и реализован в мембранах, используемых в структуре УМВГК.

Также из существующих схем мембранного газоразделения с использованием компримируемой или вакуумной схемы нами с учетом специфики добываемого природного газа выбрана схема с подачей на газоразделение газа высокого давления.

В настоящее время в технической литературе представлено множество различных многоступенчатых схем мембранного газоразделения. Это одно-, двух и трехступенчатые схемы с различными рециклами. Понятно, что двух- и трехступенчатые схемы, особенно с рециклом, позволяют увеличить выход подготовленного товарного газа. Однако вопрос использования той или иной схемы должен решаться при рассмотрении конкретной задачи с учетом места данной установки в комплексной схеме подготовки или переработки газа. Так, при создании УМВГК по результатам сопоставительного анализа наиболее эффективной оказалась двухступенчатая схема без рециклов. Выбор такой схемы на тот период времени также был обоснован отсутствием создания и опыта эксплуатации подобных установок при столь высоком перепаде давления (порядка 10,0 МПа). На принятую схему получен патент РФ [4].

В настоящее время, когда уже накоплен значительный опыт эксплуатации УМВГК, в новых проектах рассматриваются варианты использования и более сложных схем. Критерием выбора схемы применительно к каждому конкретному объекту является результат технико-экономического сравнения.

Невозможно разработать проект той или иной установки без создания математической модели. Однако все компании, с которыми в то время велось взаимодействие, отказались от передачи

созданных ими программных комплексов. Поэтому в период создания УМВГК специалистами ООО «Газпром проектирование» была создана собственная математическая модель газоразделения.

Создание математического аппарата, способного адекватно описывать процессы мембранного газоразделения, являлось наиболее важным, так как без него невозможно было осуществлять технологическое сопровождение и прогнозирование работы УМВГК.

На рисунке 5 представлены принципы, положенные в основу разработки математической модели, базирующиеся на использовании уравнения 3. С учетом изменения состава газовых потоков, проходящих через мембрану, мы условно разделили МЭ на отдельные сегменты. В результате оптимальным получилось 20 сегментов. Большее число хоть и увеличивало точность расчетов, но приводило к увеличению времени расчетов, меньшее давало значительные отклонения.

Разработанный программный код расчета был интегрирован в систему Aspen Hysys в качестве внешнего расчетного модуля, что обеспечило возможность выполнять расчеты мембран непосредственно в данной расчетной среде [6].

В период с 2018 по 2020 год на ОПМУ Ковыктинского ГКМ проведены испытания большого числа (более 40 шт.) МЭ различных производителей, как зарубежных, так и впоследствии отечественных. По полученным фактическим данным проведена адаптация расчетной модели путем определения значений коэффициентов проницаемости

мембран по каждому из газовых компонентов (значения K_i). Также в расчетную модель введена зависимость коэффициентов проницаемости от температуры ($K_i = f(T)$), для получения которой проводились отдельные испытания МЭ.

В таблице 1 (см. с. 50) представлены результаты сопоставительного анализа расчетов по созданной модели с экспериментальными, из которых видно, что разработанная математическая модель обеспечивает достаточно высокую точность. В настоящее время созданная математическая модель постоянно совершенствуется с учетом получаемых экспериментальных данных в реальных условиях эксплуатации мембран.

Таким образом, можно резюмировать, что для получения надежных исходных данных при проектировании и создании УМВГК:

- разработан программный алгоритм (методика) расчета материально-компонентных балансов (МКБ) мембранного газоразделения. Методика построена на классических принципах расчета мембран на базе линейного феноменологического уравнения диффузии Фика, в основе которых лежат коэффициенты проницаемости компонентов через мембрану. Для этого в составе работ впервые в ПАО «Газпром» выполнено определение эмпирических коэффициентов проницаемости большого количества МЭ по результатам их испытаний в реальных условиях эксплуатации;
- определены численные значения коэффициентов проницаемости компонентов и их зависимость от температуры в виде формульных вы-

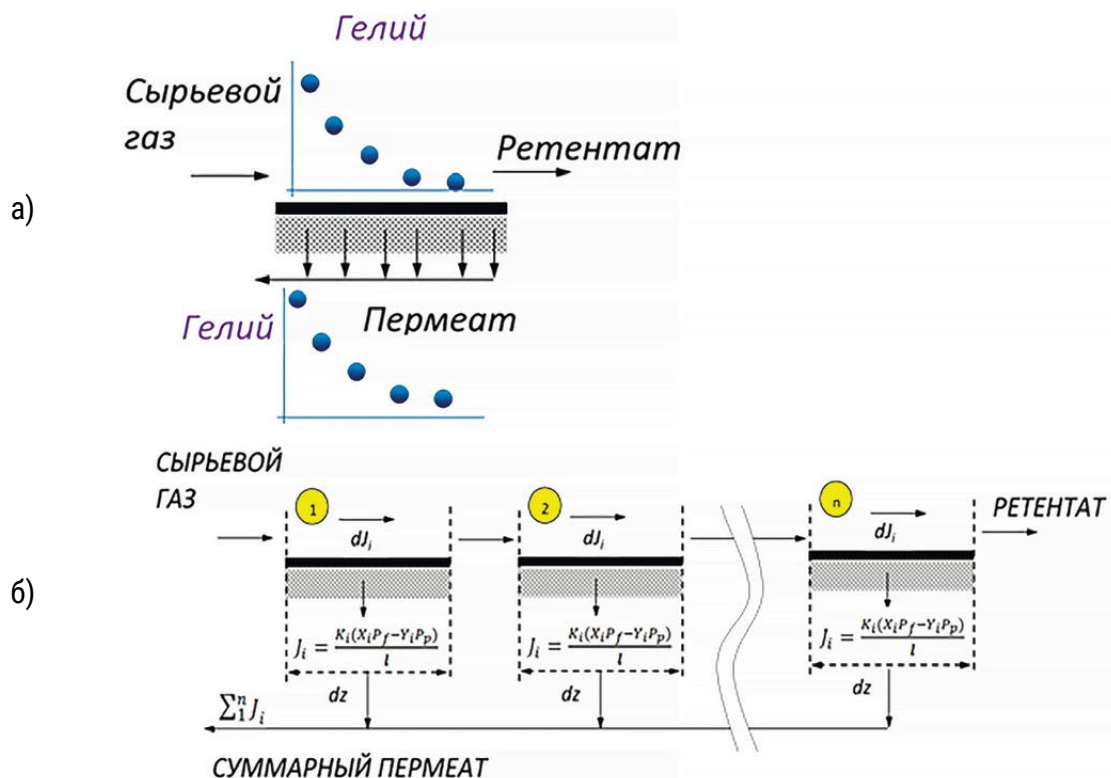


Рисунок 5 – Схематичное представление процесса мембранного газоразделения по схеме противотока (а) и используемая модель поршневого вытеснения (б)

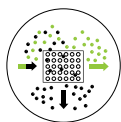


Таблица 1 – Результаты сопоставительного анализа расчетных и фактических данных

Фактический МКБ				Расчетный МКБ		Коэффициенты проницаемости K_i
Результаты, полученные на УМВГК ЧНГКМ				По данным испытаний на ОПМУ КГКМ		
Количество МЭ	1			1		баррер
	СГ	ПГ	Пермеат	ПГ	Пермеат	70,000
Расход, м ³ /ч	2319	2194	125	2191	128	95,500
P, бар абс.	80	79	2	79	2	1,550
T, °C	50,00	47,1	39,2	47,1	39,2	21,000
Водород	0,056	0,006	0,944	0,009	0,867	0,860
Гелий	0,391	0,027	6,777	0,026	6,648	0,255
Азот	7,969	7,736	12,217	7,729	12,087	0,083
CO ₂	0,002	0,000	0,039	0,001	0,021	0,450
Метан	84,601	84,968	77,790	84,955	78,577	0,083
Этан	4,804	4,982	1,707	5,002	1,408	0,083
Пропан	1,577	1,656	0,251	1,655	0,247	0,083
Изобутан	0,160	0,168	0,067	0,165	0,078	0,083
Н-Бутан	0,319	0,333	0,023	0,335	0,048	
Изопентан	0,050	0,053	0,059	0,052	0,008	
Н-Пентан	0,051	0,054	0,009	0,054	0,008	
Гексаны	0,016	0,017	0,003	0,017	0,003	

ражений. Данные легли в основу построенного программного алгоритма расчета материального баланса МЭ;

- установлено, что каждый из МЭ имеет свои значения проницаемостей и, соответственно, селективности компонентов, обусловленные, вероятнее всего, особенностями производства МЭ, что потенциально может приводить к погрешностям расчета материально-компонентных балансов (МКБ); однако с учетом того, что в ходе промышленной эксплуатации будут задействованы сотни МЭ, итоговый баланс УМВГК будет определяться совокупностью работы всех МЭ. В связи с этим для прогноза работы УМВГК в целом наиболее оптимальным будет использование усредненных характеристик газоразделения;
- разработана адаптированная к реальным условиям эксплуатации математическая модель мембранного газоразделения, используемая для прогнозных расчетов по всей технологической цепочке «от промыслов до поставки газа в КНР».

Заключение

Проведенные исследования выявили преимущества мембранных установок для целей их использования в системе ПАО «Газпром», к которым можно отнести следующие:

- простота процесса разделения;
- гибкость характеристик и возможность регулирования технологических режимов;
- короткое время пуска и выхода на режим;
- низкие энергетические и капитальные затраты;
- возможность сочетания с другими процессами разделения (в частности, с КЦА, аминами, криогеникой);
- отсутствие расходующихся материалов;
- возможность работы как в непрерывном, так и в периодическом режиме;
- легкость масштабирования;
- возможность полной автоматизации процесса.

В настоящее время к этому можно добавить опыт эксплуатации УМВГК в течение 3,5 лет [7], создание промышленного производства газоразделительных МЭ АО «Грасис», что обеспечило импортнезависимость уже созданной установки, а также разрабатываемый проект установки очистки газа группы Кириных месторождений от диоксида углерода.

Список источников

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: пер. с англ. М.: Мир, 1999. 513 с.
2. Membrane Technology and Applications. Second ed. Richard W. Baker John Wiley & Sons, Ltd., UK (2004).
3. Семенова С. И. Мембранные методы разделения и выделения углеводородов. II. Выделение и разделение углеводородов с использованием стеклообразных и высокоэластических полимеров // Мембраны. 2002. № 13. С. 37–51.
4. Патент РФ № 114423 – Установка очистки природного газа высокого давления от гелия, 2012 г.
5. Маркелов В. А., Шпигель И. Г., Кисленко Н. Н., Гулянский М. А., Котенко А. А., Кононов А. В. Создание отечественных газоразделительных мембран для выделения гелия из природного газа // Наука и техника в газовой промышленности. 2022. № 2. С. 3–16.
6. Павленко В. В., Кисленко Н. Н., Емельянов П. Е., Пырков А. Ю., Задорожная Е. А. Регулирование поставок гелия на Амурский газоперерабатывающий завод на базе расчетной модели мембранного газоразделения установки выделения гелия Чайандинского нефтегазового месторождения // Газовая промышленность. 2021. Специальный выпуск № 1. С. 26–33.
7. Маркелов В. А., Вагарин А. В., Павленко В. В., Кисленко Н. Н., Кононов А. В. Установка мембранного выделения гелиевого концентрата – важное звено в технологическом комплексе «Сила Сибири», обеспечивающее решение задач глобальной энергетики // Газовая промышленность. 2022. Специальный выпуск № 3. С. 78–91.

References

1. Mulder M. Basic principles of membrane technology. M.: Mir, 1999. 513 p. (In Russ.).
2. Membrane Technology and Applications. Second ed. Richard W. Baker John Wiley & Sons, Ltd., UK (2004).
3. Semenova S. I. Membrane separation and extraction of hydrocarbons with glassy and rubbery polymers // Membranes. 2002. No. 13. P. 37–51. (In Russ.).
4. Patent (RF) No. 114423 – High-pressure gas processing unit for helium extraction, 2012. (In Russ.).
5. Markelov V. A., Shpigel I. G., Kislenco N. N., Gulyansky M. A., Kotenko A. A., Kononov A. V. Gas separation membranes for helium extraction from natural gas // Science and technology in Gas Industry. 2022. No. 2. P. 3–16. (In Russ.).
6. Pavlenko V. V., Kislenco N. N., Emelyanov P. E., Pyrkov A. Yu., Zadorozhnaya E. A. Regulation of helium supplies to the Amur gas processing plant based on a computational model of membrane gas separation of helium recovery unit of the Chayandinskoye oil and gas field // Gas Industry. 2021. Special edition No. 1. P. 26–33. (In Russ.). (In Russ.).
7. Markelov V. A., Vagarin A. V., Pavlenko V. V., Kislenco N. N., Kononov A. V. Membrane helium extraction plant: An important element in the Power of Siberia system that addressed the challenges of the global power industry // Gas Industry. 2022. Special edition No. 3. P. 78–91. (In Russ.).

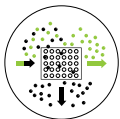
Информация об авторах

Владимир Анатольевич Вагарин,
кандидат физико-математических наук,
генеральный директор

Information about the authors

Vladimir A. Vagarin,
candidate of physical and mathematical sciences,
director general

Статья поступила в редакцию 28.11.2023; одобрена после рецензирования 14.02.2024; принята к публикации 07.03.2024.
The article was submitted 28.11.2023; approved after reviewing 14.02.2024; accepted for publication 07.03.2024.



Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 52–62

Научная статья
УДК 665 632
EDN DBHDBM

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЕКТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ ПАО «ГАЗПРОМ»

Владимир Анатольевич Вагарин¹, Наталия Николаевна Кисленко²

^{1,2}ООО «Газпром проектирование», Санкт-Петербург, Россия

¹Vagarin@proektirovanie.gazprom.ru

²NKislenko@proektirovanie.gazprom.ru

Аннотация. В статье представлены перспективные направления использования мембранной технологии для выделения целевых компонентов из добываемого газа на месторождениях ПАО «Газпром» или газовых потоков, получаемых при переработке углеводородного сырья. Разработаны и представлены принципиальные схемные

решения с использованием мембранной технологии в сравнении с традиционными. Выполнена оценка экономической эффективности разработанных решений. Выявлены объекты, на которых использование мембранной технологии имеет преимущества в сравнении с традиционными технологиями.

Ключевые слова: мембранное газоразделение, криогенная технология, технология короткоциклового адсорбции, аминовая очистка

Для цитирования: Вагарин В. А., Кисленко Н. Н. Перспективные проекты с использованием мембранных технологий на промышленных объектах ПАО «Газпром» // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 52–62. EDN DBHDBM.

.....

Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):52-62

Original article
UDC 665 632
EDN DBHDBM

PROMISING PROJECTS USING MEMBRANE TECHNOLOGIES AT INDUSTRIAL FACILITIES OF PJSC GAZPROM

Vladimir A. Vagarin¹, Natalya N. Kislenko²

^{1,2}LLC "Gazprom proektirovanie", St. Petersburg, Russia

¹VVagarin@proektirovanie.gazprom.ru

²NKislenko@proektirovanie.gazprom.ru

Abstract. The article presents promising directions for using membrane technology for extraction of target components from natural gas produced at the fields of PJSC Gazprom or gas streams obtained from hydrocarbon feed streams. Principal solutions using membrane

technology in comparison with traditional ones have been developed and presented. The feasibility study of the developed solutions has been conducted. Industrial facilities for advantageous membrane technology usage over traditional ones have been identified.

Keywords: membrane separation, cryogenic technology, pressure swing adsorption technology, amine treatment

For citation: Vagarin V. A., Kislenko N. N. Promising projects using membrane technologies at industrial facilities of PJSC Gazprom. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):52-62. (In Russ.). EDN DBHDBM.

Введение

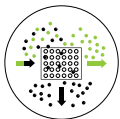
ПАО «Газпром» в марте 2020 года ввело в эксплуатацию не имеющую мировых аналогов установку мембранного выделения гелиевого концентрата (УМВГК) из природного газа Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения (НГКМ). УМВГК предназначена для обеспечения в составе газа, поставляемого на Амурский ГПЗ, концентрации гелия, необходимой для его выработки в плановых объемах. Избыточные относительно рыночной потребности объемы гелия в виде гелиевого концентрата (ГК) закачиваются на долгосрочное хранение в пласты Чаяндинского НГКМ.

Разработчиком мембранной технологии и проекта УМВГК является ООО «Газпром проектирование», которое за последние годы получило значительный опыт по созданию и эксплуатации УМВГК, имеет неопределимые экспериментальные данные по характери-

стикам мембран различных производителей при их работе в реальных условиях эксплуатации [1].

Положительный опыт эксплуатации УМВГК, подтвержденный экономический эффект использования данной установки в сравнении с криогенной по выделению ГК, а также создание промышленного отечественного производства мембранных элементов (МЭ) компанией «Грасис» [2] обуславливают целесообразность дальнейшего развития и использования мембранной технологии по подготовке и переработке природного газа и газовых потоков в системе ПАО «Газпром».

В связи с этим ООО «Газпром проектирование» при поддержке ПАО «Газпром» активно продолжает заниматься вопросами мембранного газоразделения с целью выявления объектов, на которых данные технологии могут обеспечить более высокую экономическую привлекательность в сравнении с традиционны-



ми технологиями, а также при подтверждении экономической обоснованности выполненных разработок обеспечить переход к проектированию новых разработок.

Выявление перспективных объектов

Для выявления эффективных ниш использования мембранной технологии была разработана стратегия развития, включающая разработку научно-технических решений, направленных на возможность:

1. Получения товарных продуктов из природного газа и газовых потоков, получаемых при переработке добываемого углеводородного сырья, включая гелий, водород, редкие компоненты типа ксенона, криптона и др., в случае подтверждения присутствия их в природном газе.

2. Выделения вредных и балластных компонентов из природного газа с целью обеспечения соответствия неподготовленного газа нормативным требованиям, в частности таким, как влага, диоксид углерода, сероводород, меркаптаны и пр.

Помимо перечисленных направлений, прорабатываются вопросы возможности и целесообразности использования мембранных процессов при подготовке газа на промысле для выделения «тяжелых» углеводородов, при переработке жидких углеводородов (комбинация мембранных и ректификационных процессов), для очистки от солей жесткости водных растворов, таких как водно-метанольный, водно-гликолевый и пр. С учетом задач, стоящих перед ПАО «Газпром», данный перечень постоянно дополняется новыми направлениями.

По первому направлению выполнены и продолжаются исследования по разработке технологий:

- получения товарного гелия с использованием комбинированной мембранно-криогенной и «чисто» мембранной технологии взамен традиционной криогенной технологии с целью ее использования на объектах Восточной Сибири;
- получения водорода из избыточных объемов водородсодержащих газов (ВСГ), получаемых на перерабатываемых объектах ПАО «Газпром», путем использования мембранного или комбинированного мембранного процесса в сочетании с короткоцикловой адсорбцией.

По второму направлению проводятся исследования и разрабатываются технологии и установки:

- удаления диоксида углерода из природного газа на примере подготовки газов группы Кириных месторождений о. Сахалин;
- мембранной предочистки газа Астраханского ГКМ от сероводорода и диоксида углерода с последующей аминовой доочисткой;
- снижения в 2–3 раза содержания азота в добываемых или планируемых к добыче природных газах Восточной Сибири путем использования комбинированной мембранно-криогенной технологии, что должно обеспечить требования к газу, подаваемому на Амурский ГПЗ и в КНР.

Методология исследований

Методология базируется на выполнении комплекса расчетных исследований применительно к условиям конкретных месторождений и параметров газов с использованием математической модели, разработанной специалистами ООО «Газпром проектирование» [3], проведении комплекса исследований по экспериментальному подтверждению расчетных данных, выполнении технико-технологических предложений по разработке мембранных или комбинированных технологий и установок, технико-экономическом сопоставлении разработанной установки в сравнении с традиционными установками или технологиями. Ниже представлены основные результаты исследований и разработок, полученные на настоящее время.

Получение товарного гелия

На рисунке 1 (см. с. 55) представлены варианты получения товарного гелия: традиционным криогенным способом (а), комбинацией процессов с первоначальным мембранным концентрированием гелия и дальнейшим получением гелия с использованием криогенной технологии (б) и вариант получения гелия только с использованием мембранной технологии (в).

В качестве исходных данных для всех вариантов принят состав и параметры газа Ковыктинского ГКМ. Расчет выполнен применительно к производительности установок по сырьевому газу в объеме 5 млрд м³/год.

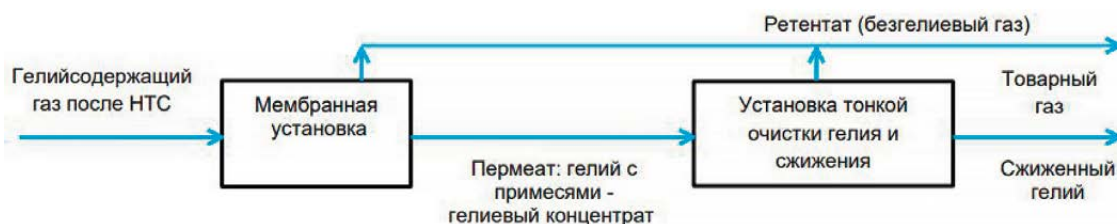
За базовый вариант принят вариант с использованием криогенной технологии. Более подробно анализ разработанных решений изложен в статье [4]. В таблице 1 (см. с. 55) представлены первичные итоговые



а) принципиальная схема криогенного получения гелия из природного газа



б) принципиальная мембранно-криогенная схема получения товарного гелия



в) принципиальная схема получения гелия с использованием мембранной технологии

Рисунок 1 – Варианты получения товарного гелия

Таблица 1 – Технико-экономический сопоставительный анализ использования различных технологий получения товарного гелия

Показатель	Традиционная криогенная установка (а)	Мембранно-криогенная установка (б)	Мембранная установка (в)
Загрузка по сырьевому природному газу, млрд м ³ /год		5,0	
Концентрация гелия в сырье, % мол.		0,25	
Производительность мембранной части установки, млрд м ³ /год	–	5,0	5,0
Концентрация гелия на выходе мембранной установки, % мол.	–	50	80
Производительность установки или узла криогенной ректификации выделения гелия, млрд м ³ /год	5	0,026	–
Объем товарного газа, направляемого в МГ после выделения гелия, млрд м ³ /год	4,8	4,83	4,9
Объем выработки товарного гелия (в сжиженном виде):			
– млн м ³ /год;	14,18	13,45	13,45
– тыс. т/год	2,4	2,2	2,2
Расчетная суммарная степень извлечения гелия от потенциала в сырье, %	99,90	94,80	94,90
Энергетические затраты за 25 лет, тыс. МВт,			
в т. ч. при использовании:	14,1	3,1	2,3
– мембранной технологии;	–	2,1	2,3
– криогенной установки	14,1	0,9	0
Суммарные капитальные вложения относительно базового варианта, %	100	51	38
Относительные эксплуатационные затраты за 25 лет, %	100	35	30
Увеличение ЧДД относительно «базового криогенного» варианта, %	–	81,20	93,2

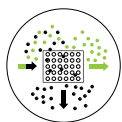


Таблица 2 – Избыточные объемы ВСГ и потенциально возможный объем получения водорода на перерабатывающих объектах

Предприятие	Избыток ВСГ, тыс. т/год	Концентрация водорода в ВСГ		Потенциальный объем товарного водорода, тыс. т/год
		% мол.	% масс.	
Астраханский ГПЗ	9 161	71,6 %	17,7 %	1 622
Сосногорский ГПЗ	183 973	32,2 %	4,8 %	6 001
Сургутский ЗСК	47 767	89,47 %	31,3 %	15 529
Итого	240 901	–	–	23 152

результаты сопоставления вариантов, демонстрирующие перспективность использования мембранной технологии для получения гелия.

Основным отличием рассмотренных технологических решений является тот факт, что ни комбинированная мембранно-криогенная технология, ни «чисто» мембранная не могут обеспечить снижение содержания азота в газе в случае превышения его содержания в сырьевом газе. Криогенная же технология обеспечивает одновременное извлечение из газа и гелия, и азота. В связи с этим мембранная технология для получения гелия целесообразна к использованию применительно к случаям, когда не требуется одновременное удаление азота.

Получение товарного водорода

Проработаны варианты использования мембранной технологии с целью рассмотрения целесообразности производства товарного водорода из избыточных объемов водородсодержащего газа (ВСГ), получаемого при переработке углеводородного сырья на Сургутском ЗСК, Сосногорском ГПЗ и Астраханском ГПЗ. В **таблице 2** представлены данные по избыточным объемам ВСГ на указанных объектах и потенциально возможным объемам получения водорода.

Из представленных данных видно, что основным источником водорода является ВСГ, получаемый в процессе риформинга бензиновых фракций на Сургутском ЗСК, в объеме 47,7 тыс. т/год, далее – водород, возможный к получению из газов пиролиза метана на Сосногорском ГПЗ, составляющий 184 тыс. т/год. Принято, что с учетом незначительных объемов и проводимой реконструкции установок производства

моторных топлив на Астраханском ГПЗ выделение водорода из ВСГ на указанном предприятии нецелесообразно к дальнейшему рассмотрению.

Суммарный объем водорода, в случае его эффективного выделения из избыточных ВСГ Сургутского ЗСК и Сосногорского ГПЗ, может составить более 20 тыс. т/год, в том числе на Сургутском ЗСК – более 15,5 тыс. т/год, на Сосногорском ГПЗ – до 6 тыс. т/год. При этом состав ВСГ, получаемого при риформинге на Сургутском ЗСК, значительно отличается от ВСГ, получаемого при пиролизе метана на Сосногорском ГПЗ с выходом термического или печного водорода.

Для рассмотрения возможности и целесообразности выделения водорода из ВСГ Сургутского ЗСК и Сосногорского ГПЗ специалистами ООО «Газпром проектирование» разработаны варианты схемных решений с использованием различных технологий, как традиционных типа короткоциклового адсорбции, так и базирующихся на использовании чисто мембранной технологии (**рисунок 2**), а также мембранной с последующей короткоциклового адсорбцией (**рисунок 3**, см. с. 57).

Для сопоставления различных технологических решений принято, что товарный продукт – водород – должен соответствовать требованиям ГОСТ 3022-80, марки В, то есть иметь чистоту не менее 99,95 %. В связи с недостижимостью получения водорода марки А с чистотой 99,99 % мол. при использовании мембранной технологии в рамках выполняемых исследований данный вариант не рассматривается. Водород марки А в случае необходимости может быть получен только с использованием технологии КЦА.

В **таблицах 4 и 5** (см. с. 57) приведены сопоставительные данные по удельным капитальным вложениям

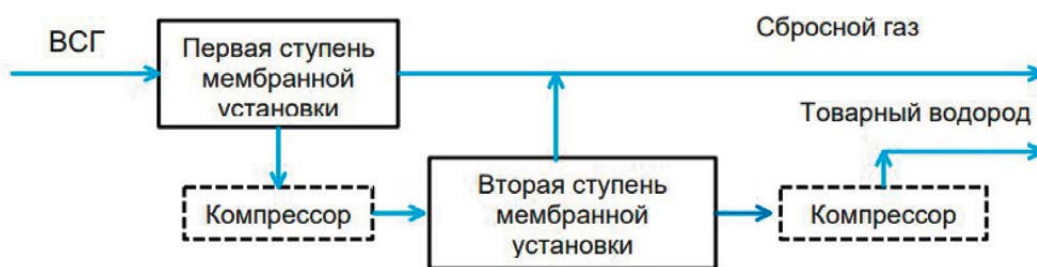


Рисунок 2 – Двухступенчатая мембранная установка выделения водорода из водородсодержащего газа

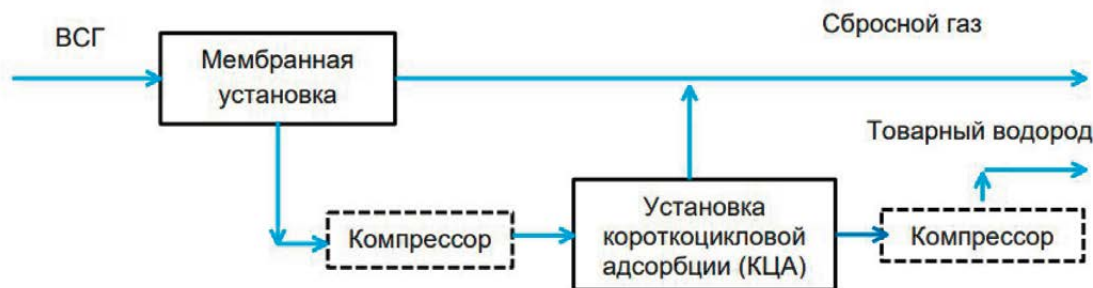


Рисунок 3 – Комбинированная схема с использованием мембран и короткоциклового адсорбции применительно к ВСГ Сургутского ЗСК

ям и энергетическим затратам в получение водорода с использованием мембранной технологии и комбинированной (мембранной с КЦА) на рассматриваемых заводах в сравнении с базовым вариантом с использованием короткоциклового адсорбции.

По результатам расчетных исследований, представленных в таблицах 4 и 5, видно, что создание установок, базирующихся на использовании технологии только мембранного выделения, применитель-

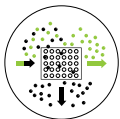
но к Сургутскому ЗСК характеризуется наименьшими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами в сравнении с установками КЦА. По Сосногорскому ГПЗ предварительно получено, что наименьшими капитальными вложениями также характеризуется вариант с использованием мембранной технологии, но операционные затраты по нему практически в два раза выше, чем по базовому варианту с использованием КЦА. При этом основные затраты на создание про-

Таблица 4 – Сопоставительный анализ получения водорода из избыточных объемов ВСГ Сургутского ЗСК с использованием различных технологий

Показатели	КЦА (базовый вариант)	Мембранная технология	Комбинированная технология
Продуктовый водород:			
• млн м ³ /год;	153,77	175,09	153,78
• тыс. т/год	12,94	14,76	12,94
Капитальные вложения (КВ) в установки получения газообразного водорода, %	100	94,6	132,5
Удельные КВ в установки получения газообразного водорода, %	100	83,0	132,6
Удельные суммарные КВ, %	100	94,2	102,5
Операционные затраты, %	100	91,4	291,7
Удельные операционные затраты относительно базового варианта, %	100	80,1	276

Таблица 5 – Сопоставительный анализ получения водорода из избыточных объемов ВСГ Сосногорского ГПЗ с использованием различных технологий

Показатели	КЦА (базовый вариант)	Мембранная технология	Комбинированная установка (мембранно-КЦА)
Продуктовый водород:			
• млн м ³ /год;	39,87	46,28	39,87
• тыс. т/год	3,36	3,91	3,36
Капитальные вложения (КВ) в установки получения газообразного водорода, %	100	80,6	198
Удельные КВ в установки получения газообразного водорода, %	100	69,3	125
Удельные суммарные КВ, %	100	92,1	102,3
Удельные операционные затраты, %	100	209	172



изводства жидкого водорода связаны именно со стадиями его ожижения и хранения, что в целом делает вложения во все рассматриваемые варианты достаточно сопоставимыми с учетом того, что они в разы превышают затраты на выделение водорода.

В настоящее время выполняется детальный технико-экономический анализ разработанных технологий. Однако основными проблемами при получении водорода, видимо, будут являться не технологические вопросы, а проблемы, связанные с рынками сбыта, хранения жидкого водорода и его транспортировкой.

В качестве наиболее эффективного варианта транспортировки водорода рядом ученых рассматривается возможность его трубопроводного транспорта в составе природного газа [5]. Однако исследования, выполненные специалистами ООО «Газпром проектирование», показали, что транспортирование водорода по магистральному газопроводу в составе газа возможно в объемах, не превышающих 10–15 %, так как большее содержание водорода приведет к необходимости реконструкции действующих компрессорных станций. Содержание таких объемов водорода в газе не даст значительного эффекта при использовании этого газа в качестве энергоносителя, а вторичное выделение водорода приведет к увеличению затрат на его производство. Все эти вопросы требуют внимательного рассмотрения с целью принятия тех или иных управленческих решений.

Выделение диоксида углерода из природного газа

Значительная доля добываемых газов за рубежом содержит в своем составе диоксид углерода в объемах, превышающих требуемый уровень для его дальнейшего использования. В системе ПАО «Газпром» ситуация несколько иная, превышение содержания диоксида углерода в добываемом природном газе пока отмечено только в газах группы Киринских месторождений. В среднем порядка 2,15 % мол., что соответствует требованиям для использования этого газа в России согласно СТО Газпром 089-2010 (допустимо до 2,5 %), но превышает требования в случае поставки газа в КНР (не более 2,0 % мол.). При этом в газе Астраханского ГКМ также зафиксировано значительное превышение диоксида углерода (до 15 % мол.). В газе Астраханского ГПЗ в значительных объемах присутствует сероводород (до 25 % мол.), что требует иных технологических решений по доведению указанных газов до требований стандарта.

Специалистами ООО «Газпром проектирование» наиболее детально проработана возможность использования мембранной технологии в чистом виде или в комбинации с аминовой очисткой применительно к газам группы Киринских месторождений. Предварительный анализ показал, что затраты в создание комбинированной установки (мембранно-аминовой) применительно к рассматриваемому объекту значительно проигрывают по отношению как к аминовой установке, так и к мембранной. Поэтому более детальный анализ был выполнен применительно к сопоставлению затрат в создание аминовой и мембранной установки. Результаты

анализа показали, что капитальные вложения в создание мембранной установки ниже на 7,5 %, а эксплуатационные – на 14,0 %, что подтвердило целесообразность создания именно мембранной установки. Но необходимо также отметить, что использование аминовой технологии практически исключает потери метана.

Подтверждение расчетных данных обеспечено путем проведения испытаний на опытно-промышленной мембранной установке (ОПМУ) Ковыктинского ГКМ при условиях, приближенных к условиям эксплуатации промышленной установки на Киринском ГКМ.

В настоящее время разработана и оптимизирована по показателям суммарных затрат схема мембранной очистки газа группы Киринских месторождений, в соответствии с которой разрабатывается проект промышленной установки производительностью по сырьевому газу 25 млрд м³/год.

Результаты анализа полученных данных по удалению диоксида углерода из иных газовых потоков показали следующее.

По очистке газа, направляемого на производство сжиженного природного газа (СПГ), показана техническая возможность использования только мембранной технологии для обеспечения требований по остаточному содержанию CO₂ (50 ppm), однако капитальные вложения и энергетические затраты в этом случае многократно превысят затраты в сравнении с аминовой очисткой, вследствие чего такой вариант не рекомендован к дальнейшему рассмотрению. Комбинирование мембранной и аминовой установок позволяет повысить эффективность процесса выделения CO₂ в сравнении с аминовой очисткой: экономия энергозатрат относительно «базового» варианта может составить до 45 %.

По очистке этановой фракции, направляемой на пиролиз, в настоящее время не выявлена целесообразность использования мембранной технологии ни в чистом виде, ни в комбинации с аминовой очисткой.

По очистке сбросных газов показано, что использование мембранной или комбинированной (мембранно-аминовой) технологии с целью последующей закачки в пласт экономически нецелесообразно по причинам высоких капитальных вложений и энергетических затрат,кратно превышающих затраты в создание аминовой установки, связанных с высоким содержанием азота в выделенном диоксиде углерода, что не позволяет проводить закачку CO₂ в сжиженном виде.

Предочистка природного газа Астраханского ГКМ от суммы кислых компонентов (сероводород + диоксид углерода)

Результаты маркетинговых исследований по рынкам серы показывают, что до 2050 года будет наблюдаться профицит серы как на российском рынке, так и на мировом. С учетом того, что Астраханское ГКМ эксплуатируется не в оптимальном режиме (оптимальная добыча составляет 48 млрд м³/год при существующей до 12 млрд м³/год), а хранение серы приводит, с одной стороны, к высоким затратам, связанным с созданием долгосрочных хранилищ серы, и с другой – к экологи-

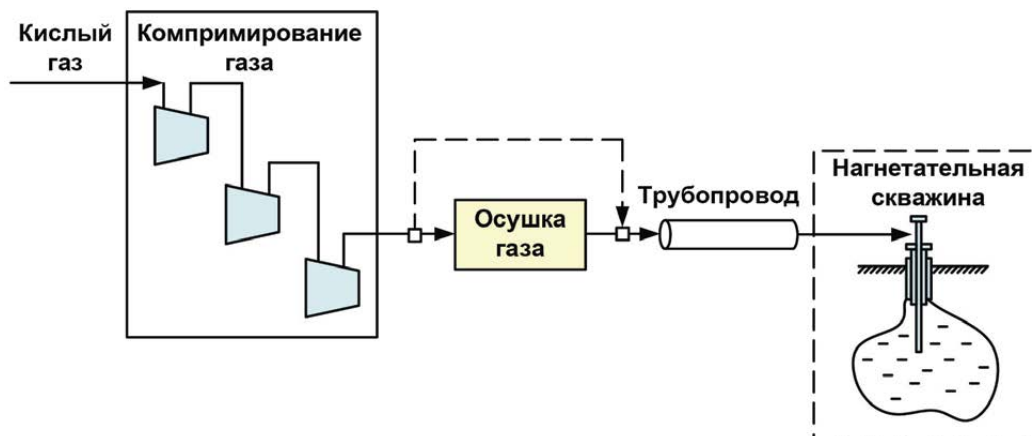


Рисунок 4 – Принципиальная схема подготовки кислых газов для закачки в пласт

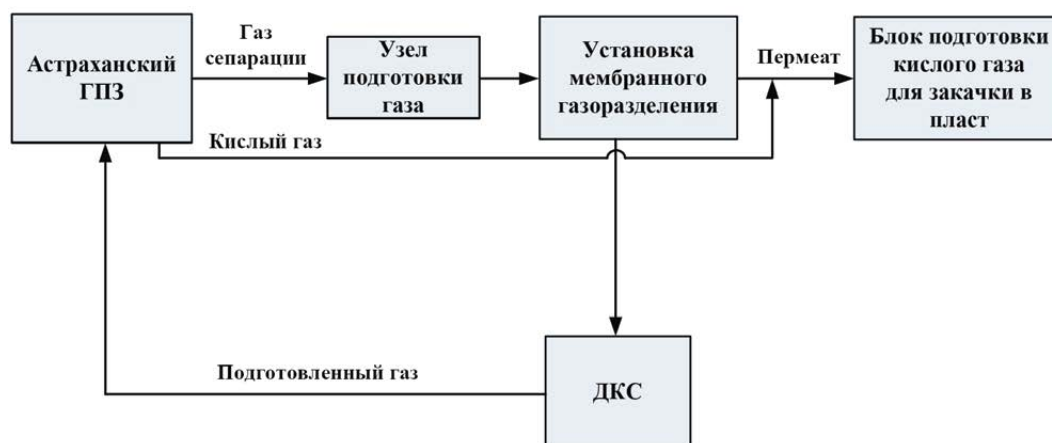


Рисунок 5 – Принципиальная схема опытного мембранного стенда в рамках Полигона по закачке кислых газов в пласт АГКМ

ческим проблемам, ПАО «Газпром» прорабатывает варианты снижения производства серы при увеличении объемов добычи газа на Астраханском ГКМ.

В качестве одного из потенциально возможных решений рассматривается создание технологии по выделению кислых компонентов (сероводорода и диоксида углерода) с последующей их закачкой в пласт. На **рисунке 4** представлена принципиальная схема подготовки кислых газов для закачки в пласт, включающая многоступенчатое компримирование кислого газа с выводом конденсата в сепараторах после каждой ступени компримирования, глубокой осушкой кислого газа моноэтиленгликолем перед последней ступенью компримирования, охлаждением, сопровождаемым переходом кислых газов в жидкость, транспортировкой жидких кислых газов к устью нагнетательной скважины и закачкой насосом этих кислых газов в пласт.

Для подтверждения работоспособности такой схемы в настоящее время ООО «Газпром проектирование» разрабатывает проект Полигона. С учетом потенциальной возможности снижения затрат на вы-

деление кислых компонентов путем использования мембранной предочистки газа в рамках создаваемого Полигона предусмотрено создание опытного мембранного стенда (**рисунке 5**).

Использование мембранно-аминовой очистки газа на АГКМ (**рисунке 6**, см. с. 60) наиболее оправдано при реализации варианта с утилизацией кислых газов путем их закачки в пласт, что связано с повышенным содержанием метана в кислом газе.

Предварительный анализ возможности использования мембранной предочистки газа от кислых компонентов с последующей тонкой аминовой очисткой показал принципиальную возможность снижения сероводорода в газе, поступающем на аминовую очистку, с 25 до 7 % мол., а диоксида углерода – с 15 до 5,0 % мол. при общем снижении объема газа, направляемого на аминовую очистку, в 1,5 раза.

Реализация предлагаемого решения наиболее целесообразна в случае закачки кислых газов в пласт в связи с тем, что в составе пермеата содержание метана превысит требуемые ограничения для его поставки на установки производства серы.

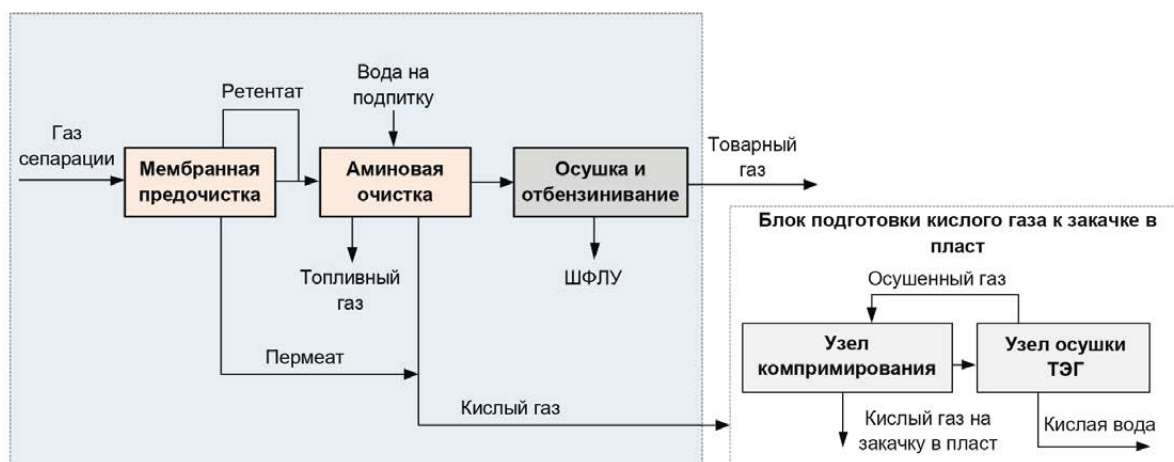
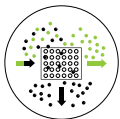


Рисунок 6 – Принципиальная схема мембранно-аминовой очистки газа с последующей закачкой кислых компонентов в пласт

В случае подтверждения работоспособности мембранной предочистки газа АГКМ реализация предлагаемой схемы в промышленном масштабе должна обеспечить снижение капитальных вложений и эксплуатационных затрат примерно на 15 % в сравнении с использованием только аминовой очистки.

По результатам отработки технологии на создаваемом Полигоне ООО «Газпром проектирование» будет разработана схема промышленной установки мембранно-аминовой очистки газа с использованием в ее структуре мембран российского производства.

Снижение азота в природном газе

В газах Восточной Сибири отмечено высокое содержание азота, что осложняет его подготовку для поставки на Амурский ГПЗ с учетом требований по содержанию азота в сырьевом газе $7,3 \pm 10$ % мол., а также реализацию в КНР с учетом ограничений по содержанию азота не более 2,0 % мол. При этом мембранное разделение азота и метана весьма сложно ввиду близких коэффициентов проницаемости этих компонентов.

Результаты предварительных расчетных исследований показали, что использование только мембранной технологии для обеспечения снижения азота в газе исключено, но возможно применение или криогенной, или мембранно-криогенной технологии. На рисунках 7 и 8 (см. с. 61) представлены разработанные схемы криогенного и мембранно-криогенного выделения азота.

Анализ проработанных решений показал, что возможно обеспечить снижение содержания азота в газе примерно в 2–2,5 раза при использовании интегрированной мембранно-криогенной технологии. Провести оценку затрат в разработанную комбинированную технологию пока сложно с учетом отсутствия в России требуемых для данного газоразделения высокоэластичных мембран и их апробации в условиях реальной эксплуатации.

В 2024 году запланировано проведение испытаний на ОПМУ Ковыктинского ГКМ мембран нового поколения, разрабатываемых в настоящее время АО «Грасис».

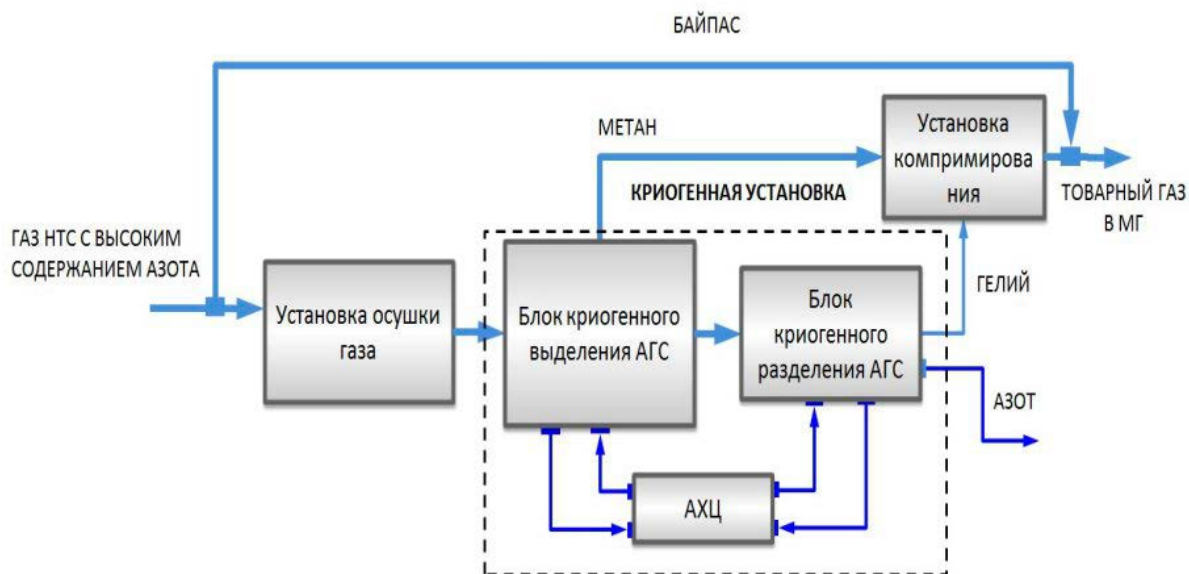


Рисунок 7 – Схема криогенного выделения азота

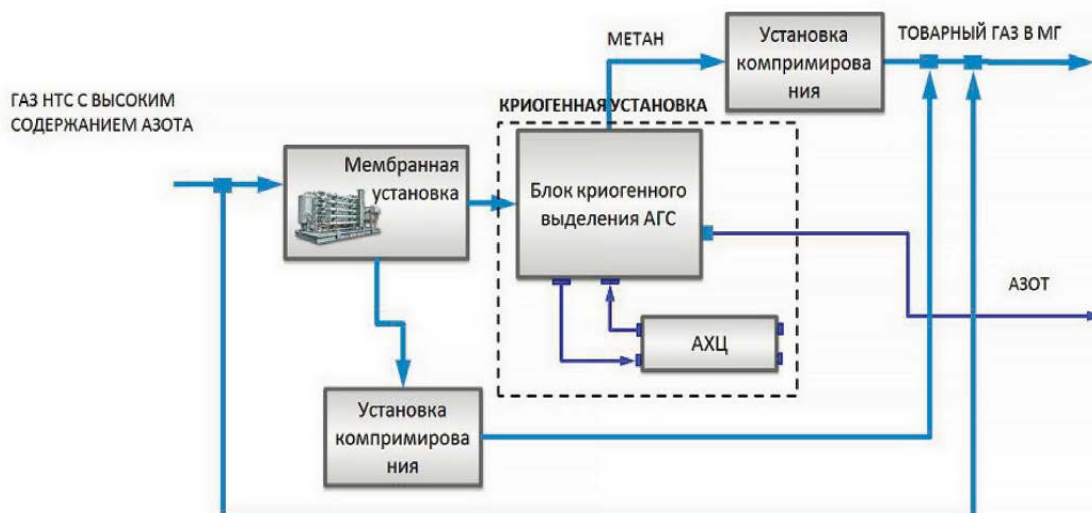


Рисунок 8 – Схема мембранно-криогенного выделения азота

Заключение

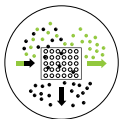
В качестве заключения можно отметить, что выполненный комплекс исследований подтверждает реальную возможность развития мембранной технологии и экономическую целесообразность ее использования на объектах ПАО «Газпром». Так, в настоящее время руководством ПАО «Газпром» уже принято решение о создании установки очистки газа группы Киринских месторождений от диоксида углерода мощностью 25 млрд м³/год с использованием мембранной технологии. Ведется проектирование Полигона по закачке кислых газов в пласт, включающего создание опытного мембранного стенда с по-

следующей отработкой на нем мембранной технологии предочистки газа Астраханского ГКМ, показана экономическая целесообразность использования мембранной технологии для выделения водорода из избыточных объемов водородсодержащих газов на Сургутском ЗСК, планируется проведение натурных исследований на ОПМУ Ковыктинского ГКМ по подтверждению расчетных данных по удалению из газа азота и иных компонентов.

Полученные данные будут использованы при детальной проработке вариантов в рамках экспериментальных исследований и предпроектной документации с целью принятия управленческих решений.

Список источников

1. Маркелов В. А., Вагарин А. В., Павленко Н. Н., Кисленко Н. Н., Кононов А. В. Установка мембранного выделения гелиевого концентрата – важное звено в технологическом комплексе «Сила Сибири», обеспечивающее решение задач глобальной энергетики // Газовая промышленность. 2022. Спецвыпуск № 3. С. 78–91.
2. Маркелов В. А., Шпигель И. Г., Кисленко Н. Н., Гулянский М. А., Котенко А. А., Кононов А. В. Создание отечественных газоразделительных мембран для выделения гелия из природного газа // Наука и техника в газовой промышленности. 2022. № 2. С. 3–16.
3. Павленко В. В., Кисленко Н. Н., Емельянов П. Е., Пырков А. Ю., Задорожная Е. А. Регулирование поставок гелия на Амурский газоперерабатывающий завод на базе расчетной модели мембранного газоразделения установки выделения гелия Чайядинского нефтегазоконденсатного месторождения // Газовая промышленность. 2021. Спецвыпуск № 1. С. 26–33.
4. Вагарин В. А., Кисленко Н. Н., Емельянов П. Е., Коренев К. Д., Лебедев Ю. В., Новиков Д. В., Литвина А. Д., Юмашев А. Б. Использование мембранных технологий для выделения гелия из природного газа // Научный журнал Российского газового общества. 2023. № 3. С. 44–62.
5. Арутюнов В. С. Водородная энергетика: значение, источники, проблемы, перспективы (обзор) // Нефтехимия. 2022. Том 62. № 4. С. 1–12.



References

1. Markelov V. A., Vagarin A. V., Pavlenko V. V., Kislenco N. N., Kononov A. V. Membrane helium extraction plant: an important element in the Power of Siberia system that addressed the challenges of the global power industry // *Gas Industry*. 2022. Special edition No. 3. P. 78–91. (In Russ.).
2. Markelov V. A., Shpigel I. G., Kislenco N. N., Gulyansky M. A., Kotenko A. A., Kononov A. V. Gas separation membranes for helium extraction from natural gas // *Science and technology in Gas Industry*. 2022. No. 2. P. 3–16. (In Russ.).
3. Pavlenko V. V., Kislenco N. N., Emelianov P. E., Pyrkov A. Y., Zadorozhnaya E. A. Regulation of helium supplies to the Amur gas processing plant based on a computational model of membrane gas separation of helium recovery unit of the Chayandinskoye oil and gas field // *Gas Industry*. 2021. Special edition No. 1. P. 26–33. (In Russ.).
4. Vagarin V. A., Kislenco N. N., Emelianov P. E., Korenev K. D., Lebedev Y. V., Novikov D. V., Litvina A. D., Iumashev A. B. Membrane technologies for helium extraction from natural gas. *Scientific journal of the Russian gas society*. 2023;3(39):44-50. (In Russ.). EDN WCLSMK.
5. Arutunov V. S. Hydrogen energy: significance, sources, problems, prospects (review) // *Petrochemistry*. 2022. Vol. 62. No. 4. P. 1–12. (In Russ.).

Информация об авторах

Владимир Анатольевич Вагарин,

кандидат физико-математических наук, генеральный директор

Наталья Николаевна Кисленко,

кандидат технических наук, советник генерального директора

Information about the authors

Vladimir A. Vagarin,

candidate of physical and mathematical sciences, director general

Nataliia N. Kislenco,

candidate of technical sciences, adviser of general director

Статья поступила в редакцию 14.12.2023; одобрена после рецензирования 14.02.2024; принята к публикации 07.03.2024.
The article was submitted 14.12.2024; approved after reviewing 14.02.2024; accepted for publication 07.03.2024.



XXI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ОСВОЕНИЕ ШЕЛЬФА РОССИИ И СНГ 2024

17 мая, Москва,
«Балчуг Kempinski»

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ 

ОРГАНИЗАТОР 

СПЕЦИАЛЬНЫЙ ФОКУС В 2024! ГЕОЛОГОРАЗВЕДКА НА РОССИЙСКОМ ШЕЛЬФЕ И ЕЕ МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ



ГЕОЛОГОРАЗВЕДКА НА МОРЕ
И ПЕРСПЕКТИВА РЕАЛИЗАЦИИ
РОССИЙСКИХ ОФШОРНЫХ ДОБЫЧНЫХ ПРОЕКТОВ



НЕФТЕСЕРВИСНЫЕ УСЛУГИ
ДЛЯ ОФШОРНЫХ ПРОЕКТОВ



ОСВОЕНИЕ ШЕЛЬФОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ:
ПЕРВЫЕ ИТОГИ



ИНФОРМАЦИОННОЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ
И КАДРОВОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ШЕЛЬФОВЫХ ПРОЕКТОВ



20+
АВТОРИТЕТНЫХ
СПИКЕРОВ



100+
УЧАСТНИКОВ



21 год
ВЕДУЩЕМУ
МЕРОПРИЯТИЮ ОТРАСЛИ



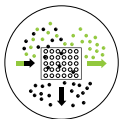
+7 (495) 502-54-33



a.isaeva@rpi-inc.ru



www.rpi-conferences.ru



Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 64–74

Научная статья
УДК 665.632
EDN DWYZGP

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕМБРАННОЙ И АМИНОВОЙ ОЧИСТКИ ГАЗА ГРУППЫ КИРИНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Владимир Анатольевич Вагарин¹, Андрей Юрьевич Пырков²,

^{1,2}ООО «Газпром проектирование», Санкт-Петербург, Россия

¹Vagarin@proektirovanie.gazprom.ru

²APyrkov@proektirovanie.gazprom.ru

Аннотация. В статье представлены результаты по разработке установки очистки газа от диоксида углерода с использованием различных технологий: аминовой, мембранной и комбинированной – мембранно-аминовой применительно к газу группы Киринских месторождений. Расчетные

данные подтверждены результатами экспериментальных исследований, полученных на реальном промысле Ковыктинского ГКМ. По результатам сопоставительного анализа к использованию рекомендована установка очистки газа по мембранной технологии.

Ключевые слова: мембранное газоразделение, аминовая технология, материально-компонентные балансы, экономическая эффективность

Для цитирования: Вагарин В. А., Пырков А. Ю. Сопоставительный анализ мембранной и аминовой очистки газа группы Киринских месторождений от диоксида углерода // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 64–74. EDN DWYZGP.

© Вагарин В. А., Пырков А. Ю., 2024

© Vagarin V. A., Pyrkov A. Yu., 2024

Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):64-74

Original article
UDC 665.632
EDN DWYZGP

FEASIBILITY STUDY OF MEMBRANE AND AMINE PLANTS FOR KIRINSKOE GAS FIELD SWEETENING

Vladimir A. Vagarin¹, Andrey Yu. Pyrkov²

^{1,2}LLC "Gazprom proektirovanie", St. Petersburg, Russia

¹VVagarin@proektirovanie.gazprom.ru

²APyrkov@proektirovanie.gazprom.ru

Abstract. The article presents the results of research on comparison of amine and membrane technology for CO₂ removal from natural gas based on Kirinskoe plant. The results of field test runs held are presented in terms

of verification of membrane elements manufactured in Russian federation. The results of the feasibility studies are presented.

Keywords: membrane separation, amine technology, component material balances, feasibility study

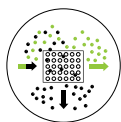
For citation: Vagarin V. A., Pyrkov A. Yu. Feasibility study of membrane and amine plants for Kirinskoe gas field sweetening. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):64-74. (In Russ.). EDN DWYZGP.

Введение

Природный газ группы Киринских месторождений, разрабатываемых и планируемых к разработке в рамках проекта «Сахалин-3», характеризуется повышенным содержанием диоксида углерода (CO₂). В частности, в составе газа Киринского ГКМ содержание диоксида углерода составляет 2,74 % мол. при планируемом объеме добычи на уровне 5 млрд м³/год, а в газе Южно-Киринского НГКМ – порядка 2,05 % мол. при планируемом объеме добычи на уровне 20 млрд м³/год. В рамках проекта «Сахалин-3» принята совместная подготовка смесового природного газа с этих месторождений со средним содержанием CO₂ порядка 2,15 % мол.

Товарный газ месторождений «Сахалин-3» предполагается направлять в магистральный газопровод Сахалин – Хабаровск – Владивосток (МГ СХВ), а также на экспорт в КНР.

В Российской Федерации наиболее распространенной технологией очистки природного газа от диоксида углерода и сероводорода является процесс химической абсорбции, где в качестве абсорбента применяются растворы аминов с последующей, как правило, адсорбционной осушкой. Так, аминовая очистка используется для газа Астраханского ГКМ и Оренбургского НГКМ, что в первую очередь определяется необходимостью тонкой очистки от сероводорода. Также аминовая очистка используется в проектах, обеспечивающих подготовку газа для направления на дальнейшую криогенную переработку с целью получения сжиженного природного газа (СПГ) или выделения этана и других компонентов природного газа. В мировой практике в случае отсутствия необходимости тонкой очистки газа от CO₂ зачастую используется мембранная технология. С учетом отсутствия достаточного объема статистических данных о работе созданной



установки мембранного выделения гелиевого концентрата (УМВГК) Чаяндинского НГКМ на период начала разработки проекта по обустройству газа Киринских месторождений, первоначально было рекомендовано использование аминовой очистки.

Положительный опыт эксплуатации УМВГК в течение 3-летнего периода [1, 2] и наличие на территории РФ производства МЭ (АО «Грасис») [3] предопределили целесообразность рассмотрения использования для очистки газа рассматриваемых месторождений альтернативной мембранной технологии, что, по данным предварительной оценки, должно было обеспечить снижение капитальных вложений (КВ) и эксплуатационных затрат (ЭЗ) в сравнении с использованием аминовой очистки.

Для подтверждения отмеченного специалистами ООО «Газпром проектирование» был выполнен комплекс расчетных и экспериментальных исследований, по результатам которых разработана схема мембранной установки с учетом тех же требований и ограничений, что и для аминовой установки.

Направления исследований

Сырьевой базой установок очистки газа в рамках проекта «Сахалин-3» является товарный газ Киринского и Южно-Киринского месторождений, объемы и составы приняты в соответствии с актуальной документацией обустройства указанных месторождений. Состав смесового потока принят согласно **таблице 1**. Объем газа после низкотемпературной сепарации (НТС) составляет 24,73 млрд м³/год.

Товарный газ месторождений проекта «Сахалин-3» должен соответствовать требованиям СТО Газпром 089-2010, поскольку планируется его поставка в МГ СХВ для подачи как на внутренний рынок, так и в Китайскую Народную Республику. Основные требования

Таблица 1 – Усредненный состав смесового потока природного газа проекта «Сахалин-3»

Компонент	Содержание, % мол.
Метан	88,7493
Этан	4,7325
Пропан	2,5183
и-Бутан	0,5695
н-Бутан	0,7478
и-Пентан	0,1141
н-Пентан	0,0571
н-Гексан + высшие	0,0567
Водород	0,0001
Гелий	0,0001
Азот	0,3051
Диоксид углерода	2,1475
Вода	0,0018
Метанол	0,0001

Китайской национальной нефтегазовой корпорации к товарному газу, поставляемому в КНР, определяют содержание CO₂ в объеме не более 2 %.

При поставке газа и в МГ СХВ, и в КНР регламентируется содержание CO₂ не более 2,0 % мол., а с учетом резерва принята необходимость обеспечения содержания диоксида углерода в подготовленном газе в объеме не более 1,8 % мол.

Используемые методики при выполнении научных исследований

В рамках работы выполнен комплекс расчетных исследований, а также с целью подтверждения полученных расчетных данных – экспериментальных исследований.

Расчетные исследования проведены с использованием математической модели УМВГК, разработанной специалистами ООО «Газпром проектирование» [4].

Экспериментальные исследования выполнены на реконструированной опытно-промышленной мембранной установке (ОПМУ) Ковыктинского ГКМ, созданной для изучения процессов мембранного выделения гелия из природного газа, а также для проведения испытаний мембранных элементов (МЭ) как российских, так и зарубежных компаний [5].

Принципиальные схемные решения

При выполнении исследований рассмотрены три вида технологических решений с использованием различных установок очистки газа (УОГ). В качестве базового принят вариант аминовой очистки газа с последующей адсорбционной осушкой. С целью сравнения разработаны варианты использования «чистой» мембранной установки (вариант 1) и комбинированной – мембранно-аминовой установки (вариант 2).

Базовый вариант – аминовая установка с последующей адсорбционной осушкой

В соответствии с базовым вариантом газ после НТС с давлением порядка 6,0 МПа разделяется на два потока: первый направляется на аминовую очистку и далее на адсорбционную осушку, а второй поток проходит байпасом установку. Далее байпасный поток смешивается с потоком, прошедшим очистку и осушку, и подается в МГ. Принципиальная схема по базовому варианту представлена на **рисунке 1** (см. с. 67).

Доля газа, подаваемого на аминовую установку, составляет около 17 % от суммарного объема сырьевого газа. Указанная доля газа, направляемого на очистку, определяется возможностью очистки до остаточного содержания 500 ppm (0,05 % мол.). После объединения потока газа, прошедшего очистку и осушку, с байпасным потоком содержание CO₂ в подготовленном газе составляет не более требуемых 1,8 % мол.

При всех достоинствах аминовой очистки необходимо отметить, что она осуществляется в водной среде, что требует обязательной осушки газа. Допустимое давление абсорбции составляет порядка 7 МПа, что не позволяет снизить габариты установки в случае поставки газа с давлением до 10 МПа после компримирования на центральной дожимной компрессорной

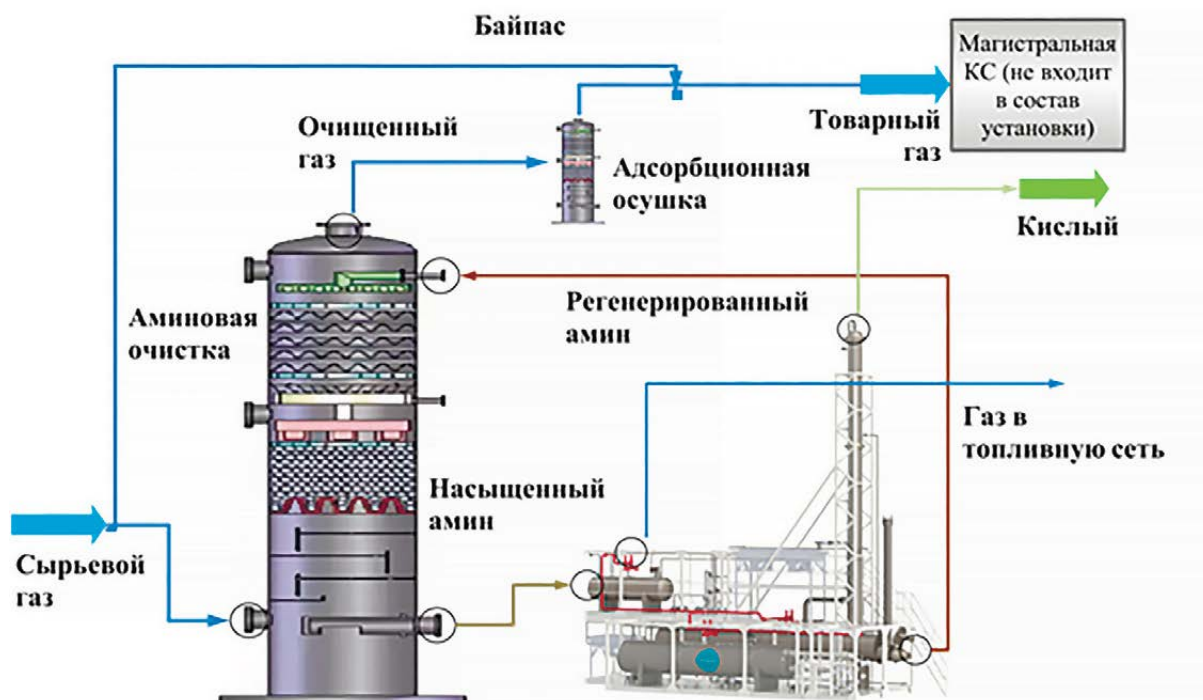


Рисунок 1 – Схема очистки газа по базовому варианту

станции (ЦДКС), расположенной перед подачей газа в МГ. Также для работы установки аминной очистки газа и адсорбционной осушки требуется использование достаточно большого ассортимента реагентов, завоз которых на площадку связан с рядом сложностей. Немаловажным фактором аминной очистки газа является необходимость выработки пара для регенерации амина и нагрев абсорбента на стадии десорбции, что делает данный процесс высокоэнергоёмким.

Вариант 1 – мембранная установка

При разработке схемы МУ в качестве аналога принято использование в ее структуре блоков мембранного разделения (БМР), аналогичных используемым

в структуре УМВГК. Также расчетные исследования показали необходимость использования 2-ступенчатой схемы газоразделения. Для снижения потерь метана с пермеатным потоком в схеме предусмотрены разделение БМР второй ступени на подступени и наличие рецикловых потоков, но не требующих дополнительного компримирования. Принципиальная схема МУ по варианту 1 представлена на рисунке 3 (см. с. 68).

Особенностью мембранных процессов является их высокая проницаемость по воде, что не требует последующей осушки очищенного газа и является безусловным преимуществом в сравнении со схемой аминной очистки. Но необходимо отметить, что на МУ требуется подача газа в большем объеме, чем в случае использования аминной установки, а также при использовании МУ в пермеатный поток будет поступать часть метана. Поэтому наибольший выигрыш от использования МУ может быть достигнут при возможности закачки в пласт получаемого CO_2 -содержащего газа – пермеата.

При разработке схемы МУ в качестве МЭ рассмотрено использование российских МЭ, производимых АО «Грасис». Данные МЭ обладают определенными ограничениями по гидравлическому сопротивлению. В связи с этим выполнен анализ зависимости влияния расхода газа от гидравлического сопротивления МЭ (рисунок 4, см. с. 68), а также того, как этот фактор влияет на необходимое число МЭ в структуре установки (рисунок 5, см. с. 68).

По причине указанных ограничений обосновано направлять на МУ часть потока в объеме, составляющем практически половину общего потока сырьевого газа. Для обеспечения содержания в товарном газе, направляемом в МГ, CO_2 в объеме не более 1,8 % определено,



Рисунок 2 – Схема распределения потоков при использовании МУ

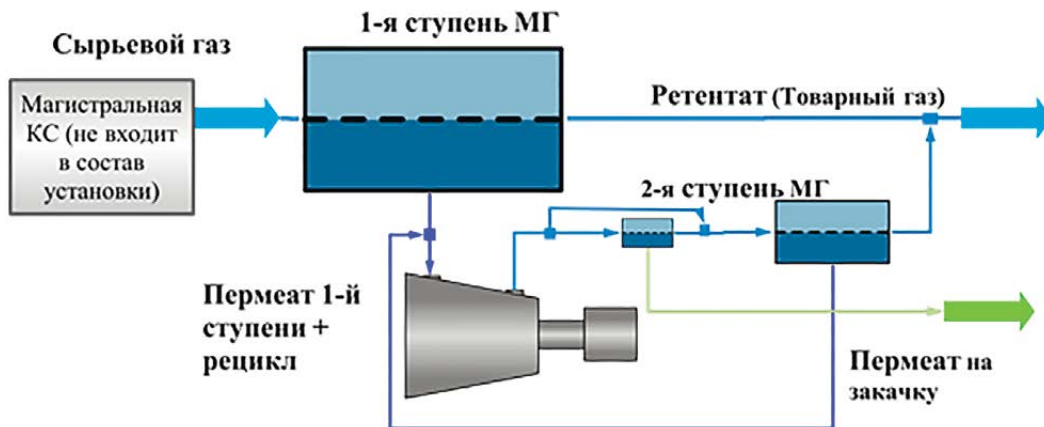
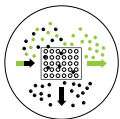


Рисунок 3 – Принципиальная схема УОГ по варианту 1

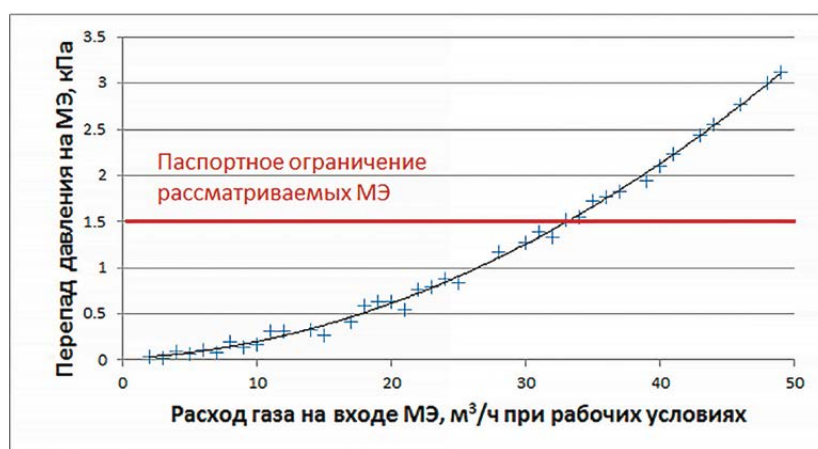


Рисунок 4 – Влияние перепада давления на МЭ на допустимый расход сырьевого газа на МЭ

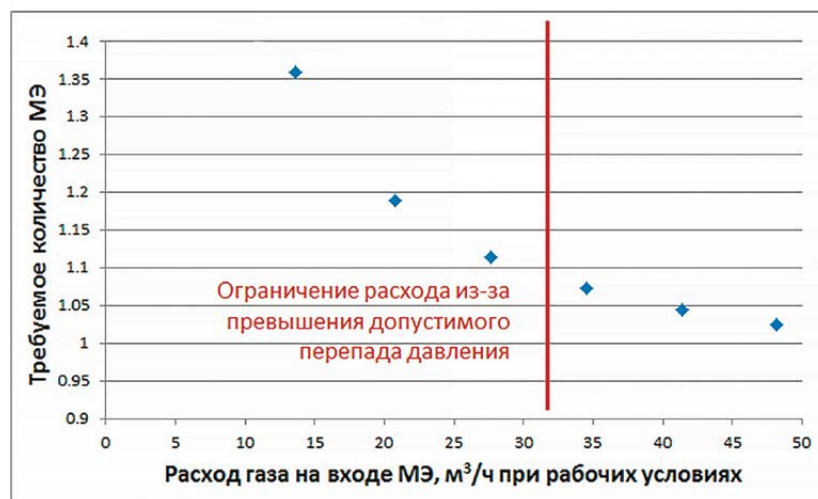


Рисунок 5 – Расчетное количество МЭ при подаче газа на МУ

что остаточное содержание целевого компонента после МУ должно составлять не более 1,46 % мол.

Вариант 2 – мембранно-аминовая установка

И аминовая, и мембранная установки обладают как преимуществами, так и недостатками. С целью снижения влияния негативных факторов, а именно потерь метана с пермеатом при использовании МУ

и энергозатрат при использовании аминовой очистки газа рассмотрен вариант с применением комбинированной схемы (КС) или мембранно-аминовой установки очистки газа.

Принципиальная схема такой установки представлена на **рисунке 6** (см. с. 69).

В соответствии с приведенной схемой часть газового потока с давлением 10,0 МПа проходит

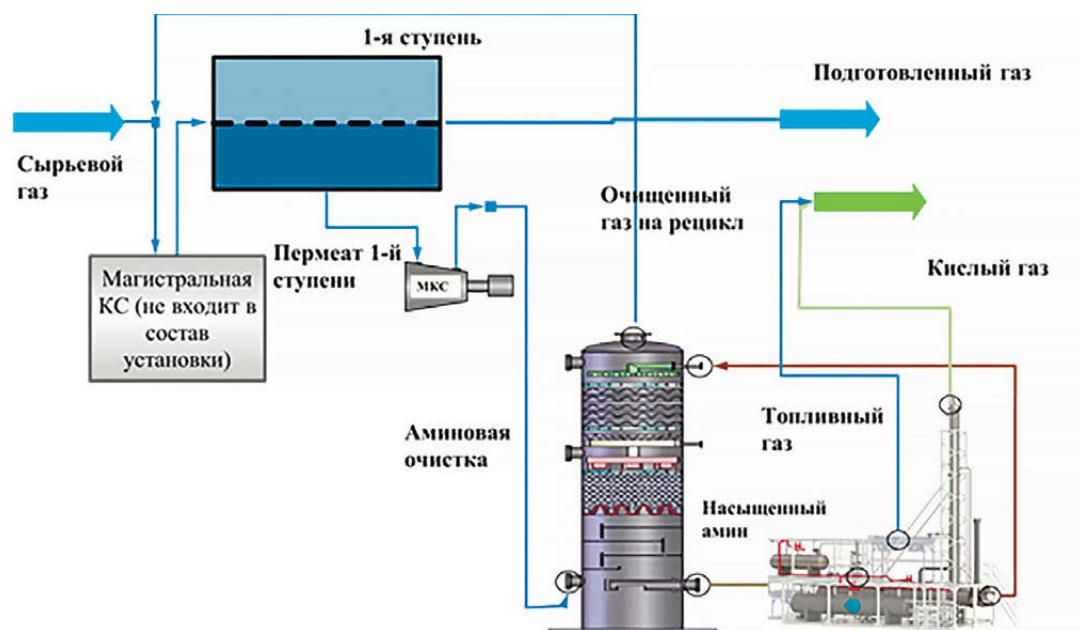


Рисунок 6 – Принципиальная схема УОГ по варианту 2

первоначально очистку на мембранной установке. Но в данном случае используется одноступенчатая схема МУ. После мембранной очистки полученный пермеат с содержанием диоксида углерода порядка 15–20 % мол. компримируется на межступенчатой компрессорной станции (МКС) с давления 0,02 до 6,0 МПа и подается на тонкую аминовую очистку. Полученный ретентат с содержанием CO_2 в объеме 1,46 % мол. смешивается с байпасным потоком, компримируется и при давлении 10 МПа направляется в МГ.

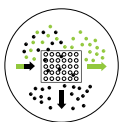
Газ после аминовой очистки при давлении 6,0 МПа возвращается на МУ в качестве рециклового потока. Так как объем этого газа составляет чуть более 1 % от объема на входе ЦДКС, то это практически не оказывает влияния на работу МУ.

Предварительный анализ эффективности рассмотренных вариантов УОГ

Предварительное сопоставление вариантов осуществлялось по критерию энергоэффективности. Данные по сопоставлению представлены в **таблице 2**.

Таблица 2 – Сопоставление вариантов УОГ от CO_2 в проекте «Сахалин-3»

п/н	Показатели	Базовый вариант (аминовая установка)	Вариант 1 (мембранная установка)	Вариант 2 КС – МУ + аминовая доочистка
Распределение сырьевых потоков				
1	Суммарный поток сырьевого газа, млрд м ³ /год	24,73	24,73	24,73
2	Объем газа, подаваемый на УОГ, млрд м ³ /год	4,09	12,85	12,85
3	Степень очистки газового потока после УОГ, % мол. CO_2	0,05	1,46	1,46
Объемы продукции и потребления топливного газа				
4	Объем товарного газа, млрд м ³ /год	24,566	24,597	24,585
5	Потребление ТГ, млрд м ³ /год	0,0724	0,0353	0,0580
6	Объем CO_2 -содержащего газа, направляемого на утилизацию, млрд м ³ /год	0,089	0,098	0,089
7	Эффективность по критерию энергозатраты, %	100	77,3	62,6
Состав CO_2-содержащего газа, направляемого на утилизацию				
8	Метан, %	0,24	9,20	1,40
9	C_{2+} , %	0,17	0,03	0,04
10	CO_2 , %	96,32	90,03	91,53
16	Азот, %	0,00	0,55	0,00
17	Вода, %	3,28	0,17	7,02



Из данных таблицы 2 видно, что основным минусом варианта с использованием МУ (вариант 1) является достаточно высокое содержание метана (около 10 %) в составе газа, подаваемого на утилизацию. Однако суммарные объемы товарного газа по базовому варианту и по варианту 1 практически сопоставимы, что связано с высокими энергозатратами с использованием ТГ по базовому варианту.

Также видно, что вариант 2 (с использованием КС) обладает более низкой энергоэффективностью в сравнении с технологией с использованием «чисто» мембранной технологии.

С учетом того, что предварительный анализ КВ в создание рассмотренных установок также показал, что наиболее высокими КВ характеризуется вариант 2, дальнейший выбор схемных решений проводился в отношении варианта 1 в сравнении с базовым вариантом.

Экспериментальные исследования технологии мембранного выделения диоксида углерода

При разработке принципиальной схемы МУ расчеты параметров работы выполнялись с использованием созданной ООО «Газпром проектирование» математической модели расчета газоразделения применительно к УМВГК. С учетом того, что состав газа Чайяндин-

ского месторождения отличен от состава газа группы Кириных месторождений в первую очередь по содержанию целевого компонента – CO_2 (в газе ЧНГКМ содержание составляет всего около 0,005 % мол.), было принято решение о проведении на ОПМУ комплекса экспериментальных исследований по извлечению диоксида углерода из природного газа.

Для получения газа, приближенного по содержанию CO_2 к потоку смешанного газа проекта «Сахалин-3», была организована возможность его подачи из баллонов. Подмешивание CO_2 в технологический цикл из баллонов производилось в коллектор всасывания межступенчатой компрессорной станции (МКС) с накоплением диоксида углерода в потоке сырьевого газа за счет рециркуляции потока пермеата второй ступени и его компримирования на МКС. Принципиальная схема организации экспериментальной схемы представлена на рисунке 7.

В таблице 3 представлен сопоставительный анализ экспериментальных данных с расчетными.

Результаты экспериментальных исследований в сравнении с расчетными данными при единых параметрах процесса мембранного газоразделения подтвердили корректность математической модели. В частности, по экспериментальным данным в сравнении с расчетными:

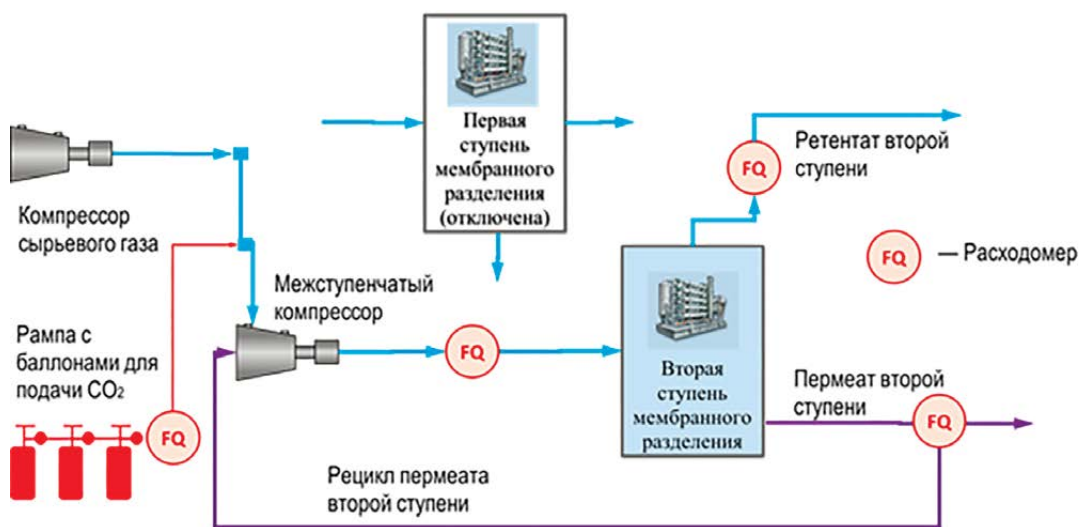


Рисунок 7 – Принципиальная схема проведения испытаний на ОПМУ Ковыктинского ГКМ

Таблица 3 – Сопоставление экспериментальных и расчетных данных

Показатели	Экспериментальные данные			Расчетные данные		
	Сырье	ПГ	Пермеат	Сырье	ПГ	Пермеат
Расход, ст.м ³ /ч	746	614	132	746	598	148
Давление, Мпа	8,9	–	0,19	8,9	–	0,9
Температура,	40	–	32	40	–	40,01
Инерты, %	5,02	1,94	19,38	5,02	1,95	17,37
Метан, %	87,08	91,98	64,18	87,08	91,55	69,07
Углекислый газ, %	2,95	0,33	15,21	2,95	0,56	12,57
Этан, %	4,95	5,75	1,23	4,95	5,94	0,99

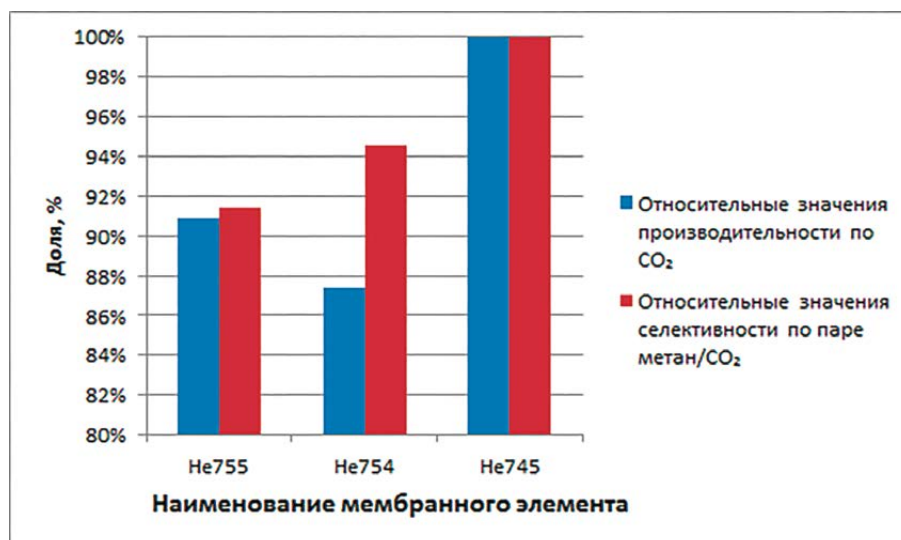


Рисунок 8 – Параметры разделения пары метан – CO₂ для различных МЭ

- расход пермеатного потока ниже примерно на 17 %;
- содержание диоксида углерода ниже примерно на 40 %.

Однако с учетом того, что экспериментальные данные были получены на «свежих» МЭ, корректировки в ранее выполненные расчеты не вносились.

При проведении экспериментальных исследований на ОПМУ КГКМ были испытаны как промышленные МЭ АО «Грасис» (образцы 755 и 754), так и опытный образец МЭ (754) с улучшенными характеристиками. Опытные образцы были получены также АО «Грасис» путем изменения некоторых параметров при их производстве без внесения изменений в технологическую схему.

Из данных, представленных на **рисунке 8**, видно, что проницаемость МЭ с улучшенными характеристиками превышает аналогичный показатель серийных МЭ на 10 %, а селективность – на 6 %.

Необходимо отметить, что время проведения экспериментов с использованием каждого МЭ составляло не более 24 часов, а количество циклов пусков-остановов – до восьми в зависимости от испытаний конкретного МЭ. За указанный период не были отмечены эффекты пластификации мембранного волокна.

Оптимизация схемы по варианту 1

С учетом получения по результатам экспериментальных исследований надежных коэффициентов по проницаемости и селективности по паре метан – диоксид углерода выполнена оптимизация схемы МУ по варианту 1 с целью повышения ее экономической привлекательности.

В процессе анализа структуры капитальных вложений в создание МУ (**рисунок 9**) выявлено, что наиболее высокие КВ приходятся на оборудование МКС.

Как видно, на статьи расходов «Подготовка территории», «Узел коммерческого учета», «Благоустройство территории», «Сети и общезаводское хозяйство», «Объекты электроснабжения» суммарно приходится

23,5 % капитальных вложений, на графике они представлены в категории «Прочие».

Основным критерием оптимизации являлись экономические показатели: КВ и ЭЗ, в первую очередь энергетические. Сокращение затрат в создание МУ выполнено за счет:

- понижения температуры сырьевого газа, подаваемого на первую ступень газоразделения, с 50 до 35–40 °С, что приводит к повышению селективности процесса и снижению объема газа, поступающего на МКС;
- снижения давления сырьевого газа, подаваемого на вторую ступень газоразделения, с 10 до 7 МПа, что обеспечило дополнительное снижение нагрузки на МКС.

При этом снижение производительности МЭ из-за понижения температуры и давления было компенсировано путем некоторого увеличения числа мембран-

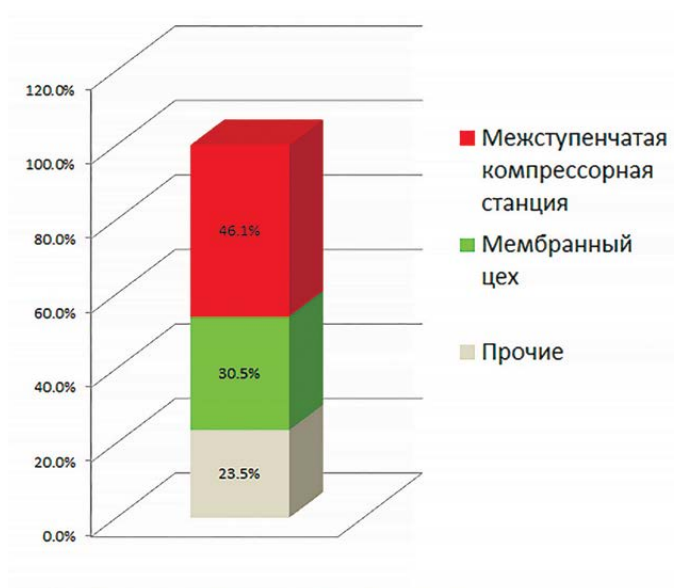


Рисунок 9 – Структура КВ в создании УОГ по варианту 1

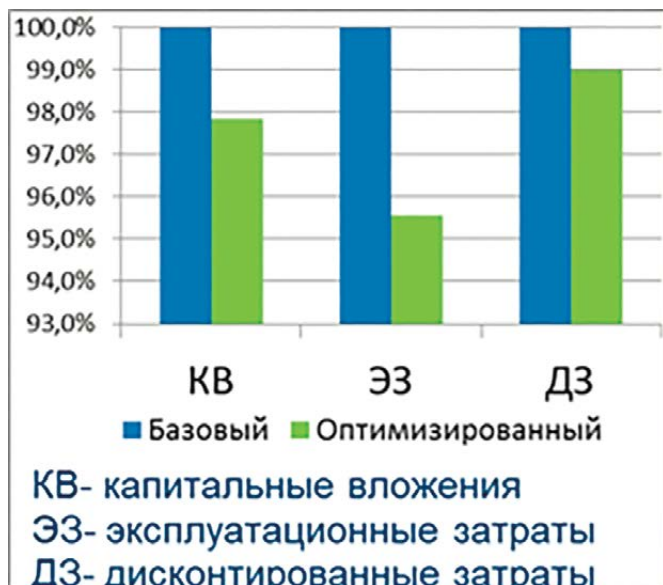
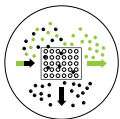


Рисунок 10 – Сопоставление экономических показателей по базовому и оптимизированному варианту

ного оборудования. Результаты оптимизации схемы МУ представлены на **рисунке 10**.

Также выполнен анализ по выявлению границ эффективности использования МУ применительно к рассматриваемому проекту (**рисунок 11**).

Из представленных данных видно, что создание мембранной установки удаления диоксида углерода применительно к газу группы Киринских месторождений эффективно до обеспечения содержания CO_2 в подготовленном газе до 0,73 % мол., в случае необ-

ходимости более тонкой очистки наиболее оправдано создание аминовой установки.

Обсуждение

Выполненный анализ возможности и целесообразности использования установки очистки газа применительно к газу группы Киринских месторождений показал, что и аминовая, и мембранная установки могут быть использованы для указанных целей. При этом каждая технология имеет свои достоинства и недостатки, в связи с чем выбор установки должен быть сделан с учетом как экономической эффективности установок, так и других важных факторов, к которым относятся оборудование, реагенты и материалы, сложность эксплуатации и пр.

В мировой практике в установках очистки газа от диоксида углерода используются процессы и аминовой очистки, и мембранной. Мембранная технология более эффективна при необходимости незначительного снижения содержания диоксида углерода в подготовленном газе. При этом чаще всего полученный CO_2 -содержащий газ закачивается в нефтяные пласты, что одновременно приводит и к повышению экологических показателей. В России же пока отсутствуют мембранные установки, что связано с долгим отсутствием промышленного производства МЭ. В настоящее время имеется возможность использования в структуре и аминовой, и мембранной установок полностью российского оборудования, что весьма важно с учетом санкционной политики ряда государств в отношении РФ.

Технология аминовой очистки газа характеризуется большим количеством различных типов оборудования (компрессоры, насосы, аминовая абсорбция, адсорбционная осушка, паровая котельная), в то время

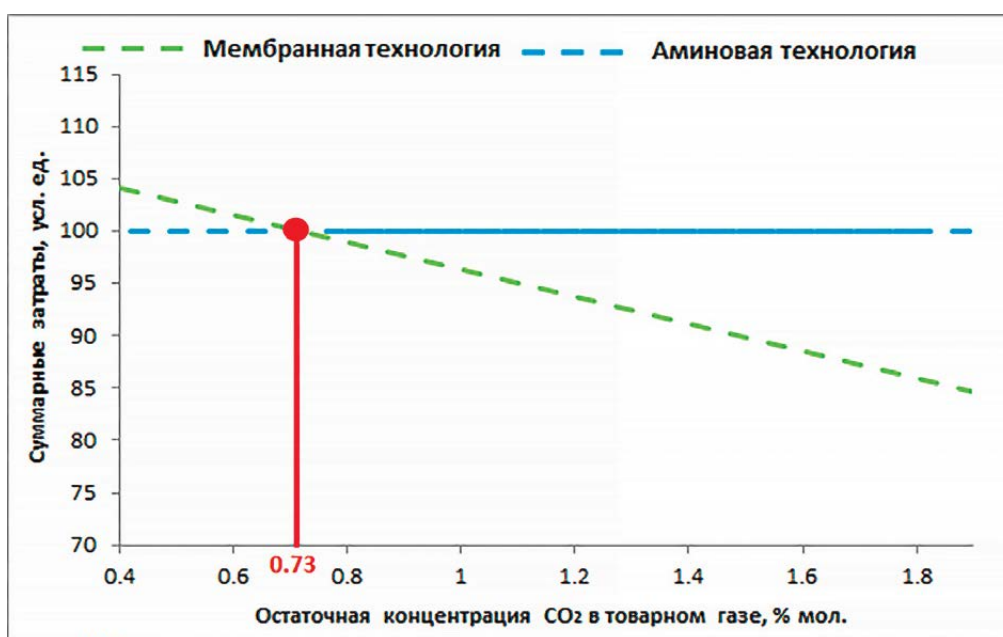


Рисунок 11 – Границы эффективности мембранного удаления диоксида углерода из газов группы Киринских месторождений

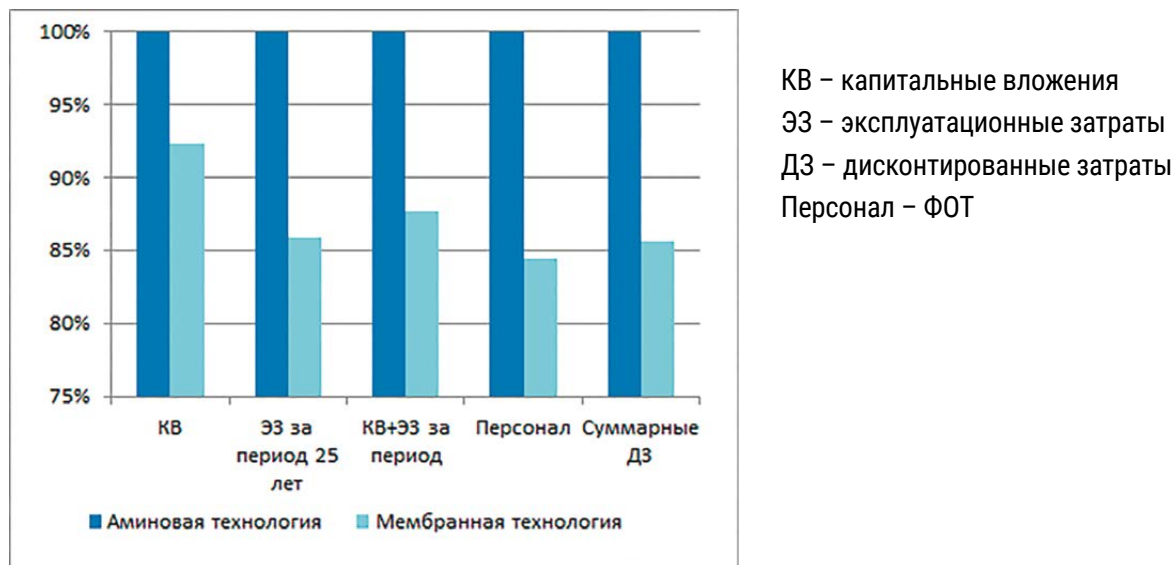


Рисунок 12 – Сопоставление экономической эффективности оптимизированного варианта создания УОГ с использованием мембранной и аминовой технологии

как мембранная технология имеет только два типа оборудования (компрессорное и мембранное).

В отличие от аминовой технологии, где процесс разделения происходит в двухфазной среде, в мембранной технологии разделение происходит в газовой фазе, жидкости не подмешиваются к рабочей среде и не выделяются в процессе разделения.

Учитывая, что применение технологии планируется непосредственно на газовом промысле, удаленном от больших населенных пунктов, дополнительными плюсами мембранной технологии являются: отсутствие необходимости привлечения высококвалифицированного персонала – обслуживание может осуществляться персоналом газокomppressorной службы, простота запуска мембранной установки. Отсутствие ежегодных регламентных работ для мембранной технологии, в отличие от технологии аминовой очистки (замена адсорбента установки осушки), в условиях удаленного промысла также является значительным плюсом с точки зрения логистического обеспечения функционирования газового промысла.

Номенклатура расходных материалов, используемых в процессе аминовой очистки (абсорбент, активированный уголь, молекулярные сита, керамические шары, топливный газ, компрессорные масла), значительно превышает номенклатуру расходных материалов для мембранной технологии, где масла, используемые в межступенчатой компрессорной станции, идентичны маслам центральной дожимной компрессорной станции. Складское хранение мембранных элементов не требуется, так как резервирование мембранного оборудования осуществляется за счет резервирования дополнительных блоков

мембранного разделения. Отходы аминовой технологии относятся к третьему классу опасности, в то время как отходы мембранной – к четвертому классу опасности и могут быть утилизированы на полигоне твердых бытовых отходов.

В процессе контроля для мембранной технологии не требуется проведения дополнительных измерений, кроме качества товарной продукции (осуществляется на коммерческом узле учета газа), в то время как эксплуатация аминовой технологии требует контрольного отбора проб амина.

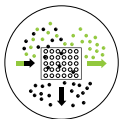
Перечисленные эксплуатационные отличия мембранной технологии не являются определяющими при выборе. Основными критериями являются экономические показатели эффективности. На **рисунке 12** представлена сопоставительная структура затрат в создание аминовой и мембранной установок.

Из представленных данных видно, что:

- КВ в строительство мембранной установки относительно строительства установки аминовой очистки ниже на 6 %;
- ЭЗ мембранной технологии ниже аналогичного показателя для аминовой технологии на 15 %, в том числе фонд оплаты труда персонала при обслуживании мембранной установки ниже на 16 %;
- суммарные дисконтированные затраты в создание мембранной установки в сравнении с аминовой ниже на 14 %.

Заключение

Проведенные исследования позволили рекомендовать мембранную технологию как основную для проекта разработки группы Киринских месторождений.



Список источников

1. Вагарин В. А., Павленко В. В., Кисленко, Н. Н., Емельянов П. Е. Промышленная установка мембранного выделения гелия на Чаяндинском НГКМ – уникальный проект ООО «Газпром проектирование» // Наука и техника в газовой промышленности. 2020. № 4. С. 17–27.
2. Маркелов В. А., Вагарин А. В., Павленко В. В., Кисленко Н. Н., Кононов А. В. Установка мембранного выделения гелиевого концентрата – важное звено в технологическом комплексе «Сила Сибири», обеспечивающее решение задач глобальной энергетики // Газовая промышленность. 2022. Спецвыпуск № 3. С. 78–91.
3. Маркелов В. А., Шпигель И. Г., Кисленко Н. Н., Гулянский М. А., Котенко А. А., Кононов А. В. Создание отечественных газоразделительных мембран для выделения гелия из природного газа // Наука и техника в газовой промышленности. 2022. № 2. С. 3–16.
4. Павленко В. В., Кисленко Н. Н., Емельянов П. Е., Пырков А. Ю., Задорожная Е. А. Регулирование поставок гелия на Амурский газоперерабатывающий завод на базе расчетной модели мембранного газоразделения установки выделения гелия Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения // Газовая промышленность. 2021. Спецвыпуск № 1. С. 26–33.
5. Минликаев В. З., Акчурин В. Р., Татаринов А. О., Исмагилов М. Х., Кисленко Н. Н., Семиколонов Т. Г., Солодов Д. С. Результаты испытаний опытно-промышленной мембранной установки выделения гелия из природного газа среднего давления (ОПМУ-100) // Нефтегазовая вертикаль. 2014. № 12. С. 36–39.

References

1. Vagarin V. A., Pavlenko V. V., Kislenco N. N., Emelyanov P. E. Industrial unit for membrane helium extraction at the Chayandinskoe oil and gas condensate field – unique project LLC “Gazprom proektirovanie” // Science and technology in the gas industry. 2020. No. 4. P. 17–27. (In Russ.).
2. Markelov V. A., Vagarin A. V., Pavlenko V. V., Kislenco N. N., Kononov A. V. Membrane helium extraction plant: An important element in the Power of Siberia system that addressed the challenges of the global power industry // Gas Industry. 2022. Special edition No. 3. P. 78–91. (In Russ.).
3. Markelov V. A., Shpigel I. G., Kislenco N. N., Gulyansky M. A., Kotenko A. A., Kononov A. V. Gas separation membranes for helium extraction from natural gas // Science and technology in Gas Industry. 2022. No. 2. P. 3–16. (In Russ.).
4. Pavlenko V. V., Kislenco N. N., Emelyanov P. E., Pyrkov A. Y, Zadorozhnaya E. A. Regulation of helium supplies to the Amur gas processing plant based on a computational model of membrane gas separation of helium recovery unit of the Chayandinskoye oil and gas field // Gas Industry. 2021. Special edition No. 1. P. 26–33. (In Russ.).
5. Minlikaev V. Z., Akchurin V. R., Tatarinov A. O., Ismagilov M. H., Kislenco N. N., Semikolenov T. G., Solodov D. S. Results of field tests of helium recovery plant of medium pressure (OPMU-100) // Neftegazovaya vertical. 2014. No. 12. P. 36–39. (In Russ.).

Информация об авторах

Владимир Анатольевич Вагарин,

кандидат физико-математических наук, генеральный директор

Андрей Юрьевич Пырков,

заместитель начальника Центра предпроектных разработок

Information about the authors

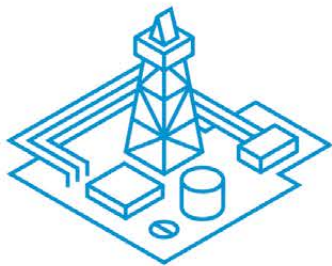
Vladimir A. Vagarin,

candidate of physical and mathematical sciences, director general

Andrei Y. Pyrkov,

deputy chief of pre-project center

Статья поступила в редакцию 18.01.2024; одобрена после рецензирования 15.02.2024; принята к публикации 07.03.2024.
The article was submitted 18.01.2024; approved after reviewing 15.02.2024; accepted for publication 07.03.2024.



ФОРУМЫ РНТК

Обустройство нефтегазовых месторождений

ТЕХНИЧЕСКИЙ ФОРУМ

22-23 мая
2024 года
Отель Лесная Сафмар
Москва

ЦЕЛЬ ФОРУМА

Представить и обсудить современные принципы и технологии обустройства наземных и морских месторождений нефти и газа, а также тренды и запросы индустрии по декарбонизации в мире и в России.

+7 (495) 488-6749 info@rntk.org www.forumneftegaz.org



ТЕХНИЧЕСКИЙ ФОРУМ

ГРП-2024:

Технологии
внутрискважинных работ,
ГРП и ГНКТ

22-23 мая
2024 года
Отель Лесная Сафмар
Москва

ЦЕЛЬ ФОРУМА

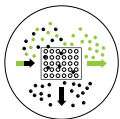
Создать неформальную площадку для обмена опытом профессионалов и поделиться опытом и новыми разработками проведения ГРП и МГРП (многостадийного гидравлического разрыва пласта) и технологиями ГНКТ (гибкая насосно-компрессорная труба), а также технологиями заканчивания скважин для МГРП, технологиями диагностики и мониторинга ГРП и, конечно, опытом применения и разработки программного обеспечения для всех технологических процессов интенсификации работы скважин.

+7 (495) 488-6749 info@rntk.org wellstim.rntk.org

ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ВАШЕГО ПРОДВИЖЕНИЯ НА РЫНКЕ

Форум и выставка привлечет в качестве участников ключевых менеджеров компаний, что обеспечит вам, как партнеру Форума, уникальные возможности для встречи с новыми заказчиками. Большой зал будет удобным местом для размещения стенда вашей компании. Выбор одного из партнерских пакетов позволит Вам заявить о своей компании, продукции и услугах и стать лидером быстрорастущего рынка.

+7 (495) 488-6749 +7 (495) 190-7216 info@rntk.org www.rntk.org



Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 76–83

Научная статья
УДК 665.632
EDN NEPOGE

ОПЫТ СОЗДАНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ УМВГК НА ЧАЯНДИНСКОМ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Вадим Владимирович Павленко¹, Алексей Викторович Кононов²

¹ООО «Газпром проектирование», Санкт-Петербург, Россия

²ООО «Газпром добыча Ноябрьск», Ноябрьск, Россия

¹vpravlenko@proektirovanie.gazprom.ru

²Kononov@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

Аннотация. В статье представлен трехлетний анализ работы установки мембранного выделения гелиевого концентрата на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении. Показана сопоставительная эффективность мембранного газоразделения

по фактическим данным в сравнении с проектными. Выполнено сопоставление эффективности зарубежных и отечественных мембран, входящих в структуру установки. Даны рекомендации по повышению эффективности работы установки.

Ключевые слова: установка мембранного выделения гелиевого концентрата, результаты исследований, мониторинг, проектирование, рекомендации

Для цитирования: Павленко В. В., Кононов А. В. Опыт создания и эксплуатации УМВГК на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 76–83. EDN NEPOGE.

Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):76-83

Original article
UDC 665.632
EDN HEPOGE

LAUNCH AND EXPERIENCE OF UMGK AT THE CHAYANDINSKOE OIL AND GAS CONDENSATE FIELD

Vadim V. Pavlenko¹, Alexey V. Kononov²

¹LLC "Gazprom proektirovanie", St. Petersburg, Russia

²LLC "Gazprom dobycha Noyabrsk", Noyabrsk, Russia

¹vpavlenko@proektirovanie.gazprom.ru

²Kononov@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

Abstract. The article presents a three-year analysis of operating the membrane unit for helium concentrate production at the Chayandinskoe oil and gas condensate field. The study shows membrane effectiveness based

on the comparison of actual and design data. Results obtained from using foreign and domestic membranes in the pilot unit were also studied. Recommendations were given to improve the efficiency of the installation.

Keywords: membrane unit for helium concentrate production, research results, monitoring, design, recommendations

For citation: Pavlenko V. V., Kononov A. V. Launch and experience of UMGK at the Chayandinskoe oil and gas condensate field. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):76-83. (In Russ.). EDN HEPOGE.

Введение

До ввода в эксплуатацию на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении (НГКМ) в мире отсутствовал опыт разработки, создания и эксплуатации установок мембранного выделения гелиевого концентрата (УМВГК) из природного газа. Создание на Чаяндинском НГКМ и более чем трехлетняя эксплуатация данной установки (первоначально с использованием импортных мембран, а в настоящее время – отечественных) позволили получить не только целевые продукты (гелиевый концентрат, направляемый на долгосрочное хранение, и подготовленный газ для поставки в трубопровод «Сила Сибири»), но и опыт промышлен-

ного использования мембранных технологий в промышленных условиях. Разработка рекомендаций по эффективному использованию мембранных технологий и повышению эффективности работы УМВГК является весьма актуальной не только для ПАО «Газпром», но и для России в целом.

Цель исследований

Природные газы Восточной Сибири и Дальнего Востока характеризуются высокими запасами гелия, объемы потребления которого определяют уровень развития государств [1].

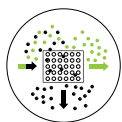


Таблица 1 – Результаты сопоставительного анализа использования криогенной и мембранной технологии применительно к проекту выделения гелиевого концентрата из газа Чаяндинского НГКМ

Годовые показатели	Вариант 1 «мембранный»	Вариант 2 «криогенный»
Сырье: пластовый газ, млн м ³ /год	25 000	25 000
Товарный газ, направляемый в магистральный газопровод, в % от сырьевого	98,9	98,5
Закачка газа, обогащенного гелием, в пласт, в % от сырьевого	1,0	0,4
Относительные капитальные вложения в установки извлечения гелия	51	100
Относительные расходы энергии на извлечение гелия	54,2	100

При разработке обоснования инвестиций (ОИ) в обустройство Чаяндинского и Ковыктинского месторождений было выявлено, что при принятой динамике добычи газа на этих месторождениях возможные объемы производства гелия превысят мировой уровень его потребности. В связи с этим потребовалась разработка мероприятий по выделению для сохранения избыточных объемов гелия.

Целью исследований явилась разработка, создание и внедрение энергосберегающей технологии выделения избыточных против рыночной потребности объемов гелия и сохранения их для будущих поколений.

Анализ технологий

Анализ потенциально возможных к использованию технологий выделения гелиевого концентрата (ГК) из природного газа показал возможность применения традиционной криогенной и новой мембранной технологии. Последняя на момент начала работ не имела мирового опыта создания и эксплуатации таких установок.

Первоначально разработанная технология мембранного выделения ГК базировалась на данных расчетных исследований. Выполненный по результатам первичных исследований сопоставительный анализ криогенной и мембранной технологии с привлечением специализированных компаний АО «Грасис» и АО «Гелиймаш» показал преимущества использования для поставленных целей мембранной технологии (таблица 1).

При этом результаты расчетных данных показали эффективность использования двухступенчатой схемы без рецикла, на которую был получен патент РФ [2].

Экспериментальное подтверждение расчетных исследований проводилось на опытных стендах с использованием мембран как зарубежного, так и в последующем российского производства.

Методика экспериментальных исследований

С учетом отсутствия на момент проведения исследований экспериментальных данных, руководством ПАО «Газпром» было принято решение об апробации технологии первоначально на экспериментальном стенде на промысле Марковского ГКМ ООО «Газпром добыча Краснодар», что подтвердило ранее полученные расчетные данные, а потом на опытно-промышленной мембранной установке (ОПМУ) Ковыктинского ГКМ, которая, по сути, являлась аналогом промышленной установки (рисунок 1, см. с. 79).

Исходя из стоящих задач по получению экспериментального подтверждения работоспособности данной технологии, а также надежных исходных данных для проектирования промышленной установки на Чаяндинском НГКМ, была разработана методика проведения исследований на ОПМУ.

Методика предусматривала получение экспериментальных зависимостей при изменении факторов, оказывающих влияние на эффективность процесса газоразделения, в частности таких, как расход и давление сырьевого газа, давление пермеатных потоков первой и второй ступеней газоразделения, температуры сырьевого газа. При этом учитывались ограничения, принятые при проектировании ОПМУ, указанные в таблице 2.

С учетом отсутствия на тот период времени отечественных мембранных элементов (МЭ) первоначально все необходимые зависимости были получены с использованием японских МЭ производства UBE, предоставленных компанией в рамках научно-технического сотрудничества с ПАО «Газпром».

После получения всех требуемых зависимостей по влиянию различных факторов на процесс мембранного газоразделения были проведены длитель-

Таблица 2 – Параметры проведения исследований на ОПМУ

Параметр	Значение
Давление сырьевого газа на входе на установку, МПа	3,5–9,8
Давление сырьевого газа на входе 2-й ступени газоразделения, МПа	3,5–9,8
Температура сырьевого газа на входе на установку, °С	40–60
Температура сырьевого газа на входе 2-й ступени газоразделения, °С	40–60
Производительность по сырьевому газу на 1-й ступени газоразделения, ст.м ³ /ч	3000 – 16 000
Производительность по сырьевому газу на 2-й ступени газоразделения, ст.м ³ /ч	300–1000

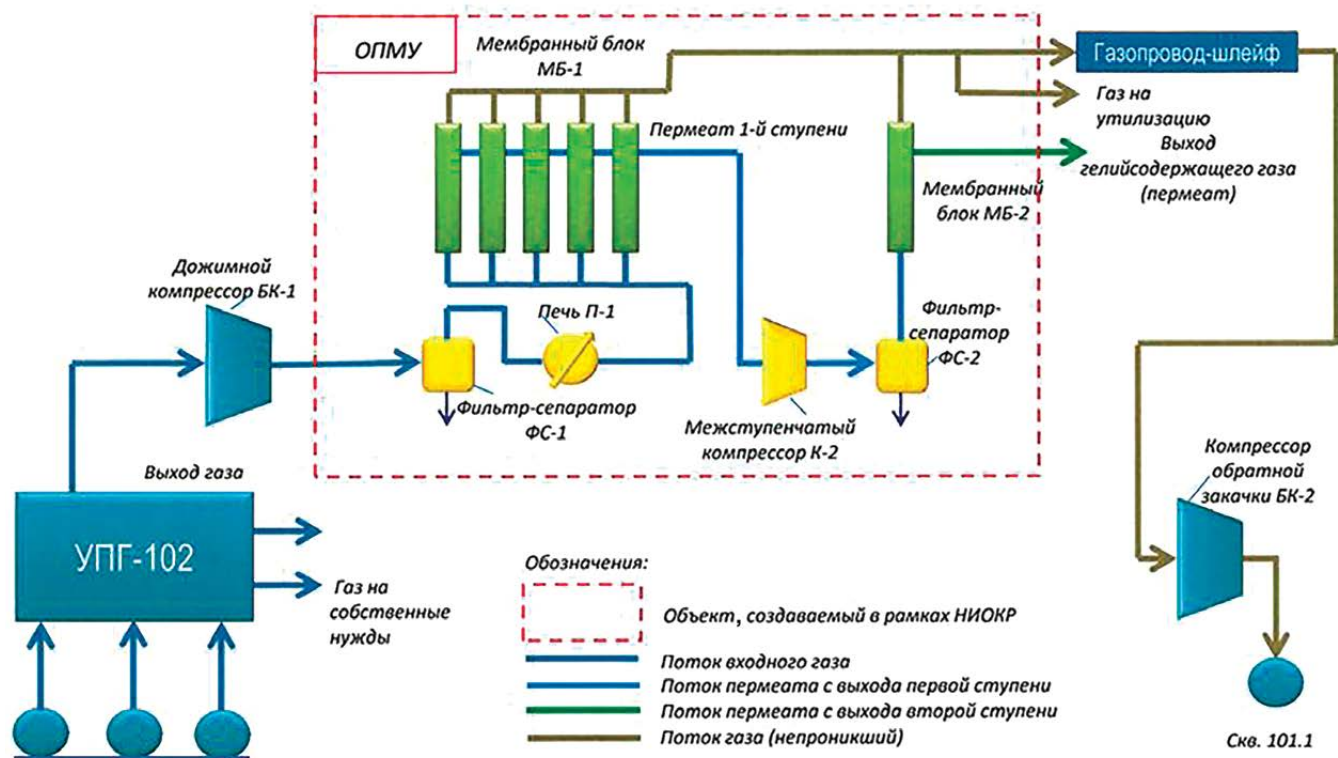


Рисунок 1 – Схема опытно-промышленной мембранной установки выделения гелия из природного газа

ные ресурсные испытания этих МЭ при параметрах, наиболее приближенных к эксплуатации промышленной установки.

Длительные ресурсные испытания (более 10 000 часов) подтвердили возможность и целесообразность

использования МЭ полволоконного типа из полиимида компании UBE, обладающих высокой поверхностью, стойких к примесям, содержащимся в сырьевом газе, и выдерживающих высокий перепад давления [3].

На **рисунке 2** представлена принципиальная схема методики проведения экспериментов на ОПМУ.

По указанной методике проведены испытания на ОПМУ МЭ других зарубежных компаний, в частности Air Liquide (Франция), UOP (США), Generon (США).



Рисунок 2 – Схема проведения испытаний по выделению гелиевого концентрата на ОПМУ

Результаты испытаний на ОПМУ

По результатам испытаний МЭ зарубежных компаний было определено, что наиболее полно соответствуют техническим требованиям ПАО «Газпром» для условий использования на технологических линиях 1–2 УМВГК Чаяндинского НГКМ МЭ японской компании UBE [3].

На **рисунках 3–6** (см. с. 80) представлен ряд полученных усредненных зависимостей по влиянию различных факторов на эффективность газоразделения на примере первой ступени газоразделения, являющейся определяющей при использовании МЭ японской компании UBE.

Важный комплекс работ проведен и с целью исключения использования импортных мембранных элементов: всесторонне испытаны опытные образцы МЭ ряда российских компаний: АО «Грасис», РМ «Нанотех», ООО «Текон мембранные технологии». По результатам выбраны наиболее эффективные мембранные элементы АО «Грасис», организовавшего промышленное производство МЭ, которые в настоящее время ис-

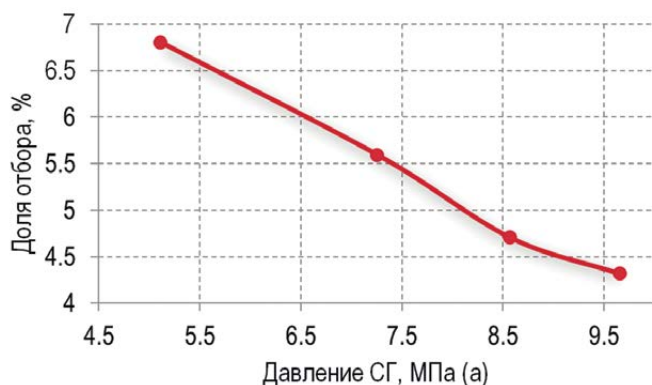
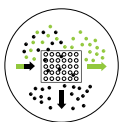


Рисунок 3 – Влияние давления сырьевого газа (СГ) на долю отбора в пермеат

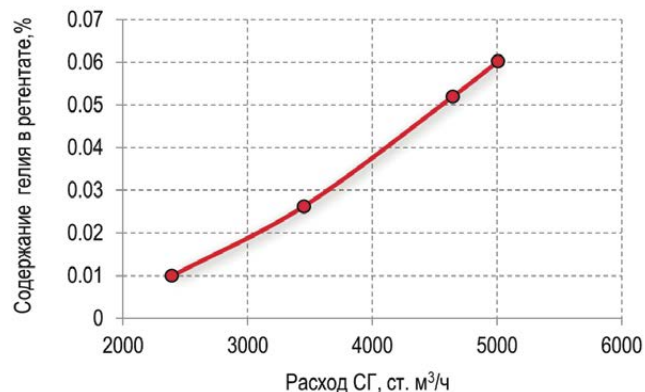


Рисунок 4 – Влияние расхода сырьевого газа (СГ) на содержание гелия в ретентате

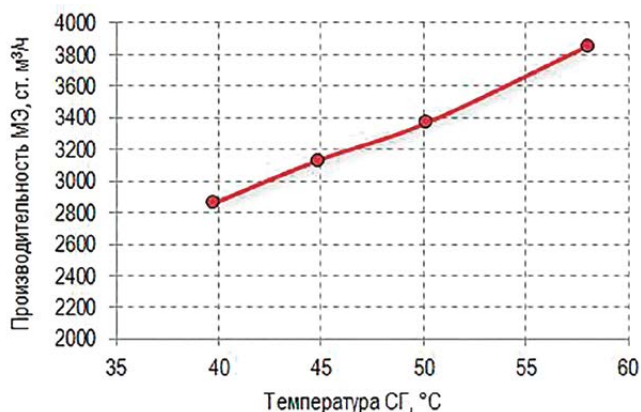


Рисунок 5 – Влияние температуры сырьевого газа (СГ) на производительность МЭ

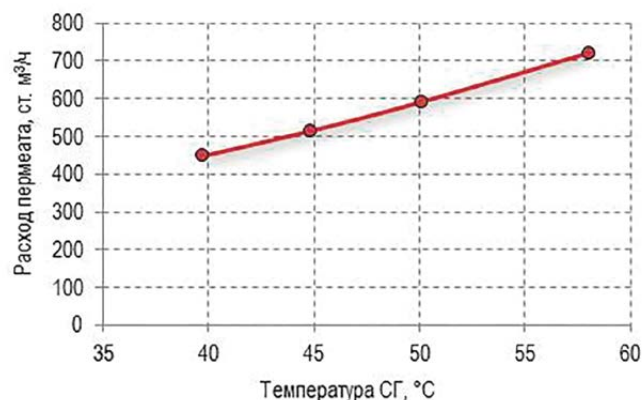


Рисунок 6 – Влияние температуры сырьевого газа (СГ) на расход пермеата

пользуются в структуре УМВГК на технологических линиях 3–6.

Результаты испытаний на ОПМУ обеспечили получение надежных исходных данных для создания математической модели УМВГК, используемой при проектировании и эксплуатации промышленной установки [4], а также при проектировании УМВГК.

Разработка проекта

Разработанным ООО «Газпром проектирование» проектом принята производительность УМВГК 32 млрд м³/год по сырьевому газу. Установка состоит из шести идентичных технологических линий, ввод которых определяется динамикой добычи газа и потребностями в гелии Амурского ГПЗ (рисунок 7, см. с. 81).

Основным оборудованием являются блоки мембранного разделения (БМР), включающие фильтры-коалесцеры и стойки с мембранными модулями.

Помимо мембранного оборудования, в структуру установки входят межступенчатая компрессорная станция (МКС) с целью компримирования пермеата первой ступени для обеспечения его подачи на вторую ступень газоразделения и дожимная компрессорная станция (ДКС) для компримирования пермеата, направляемого на закачку в пласт. В таблице 3 (см. с. 81) представлены основные характеристики УМВГК.

Опыт эксплуатации УМВГК

С самого начала ввода в эксплуатацию УМВГК на Чаяндинском НГКМ (с марта 2020 года) осуществляется мониторинг работы установки. Помимо этого, дважды в год ООО «Газпром проектирование» совместно с ООО «Газпром добыча Ноябрьск» проводятся детальные обследования работы установки, направленные на выявление соответствия ее работы проектным показателям и поиск проблем, требующих решения. В соответствии с набором статистических данных о работе установки совершенствуется математическая модель расчета газоразделения применительно к условиям эксплуатации установки, позволяющая осуществлять прогнозную проработку функционирования установки при различных сценарных условиях и выявлять «узкие места», требующие разработки научно-технических решений [5].

На текущий момент показатели работы установки подтверждают практическое соответствие проектным данным и отсутствие необходимости увеличения числа БМР вплоть до вывода установки на полную производительность.

Начиная с конца декабря 2022 года на Чаяндинский промысел начались поставки газа с Ковыктинского ГКМ (КГКМ). С учетом отличий состава газа КГКМ и ЧНГКМ по содержанию гелия, составляющему 0,21 %

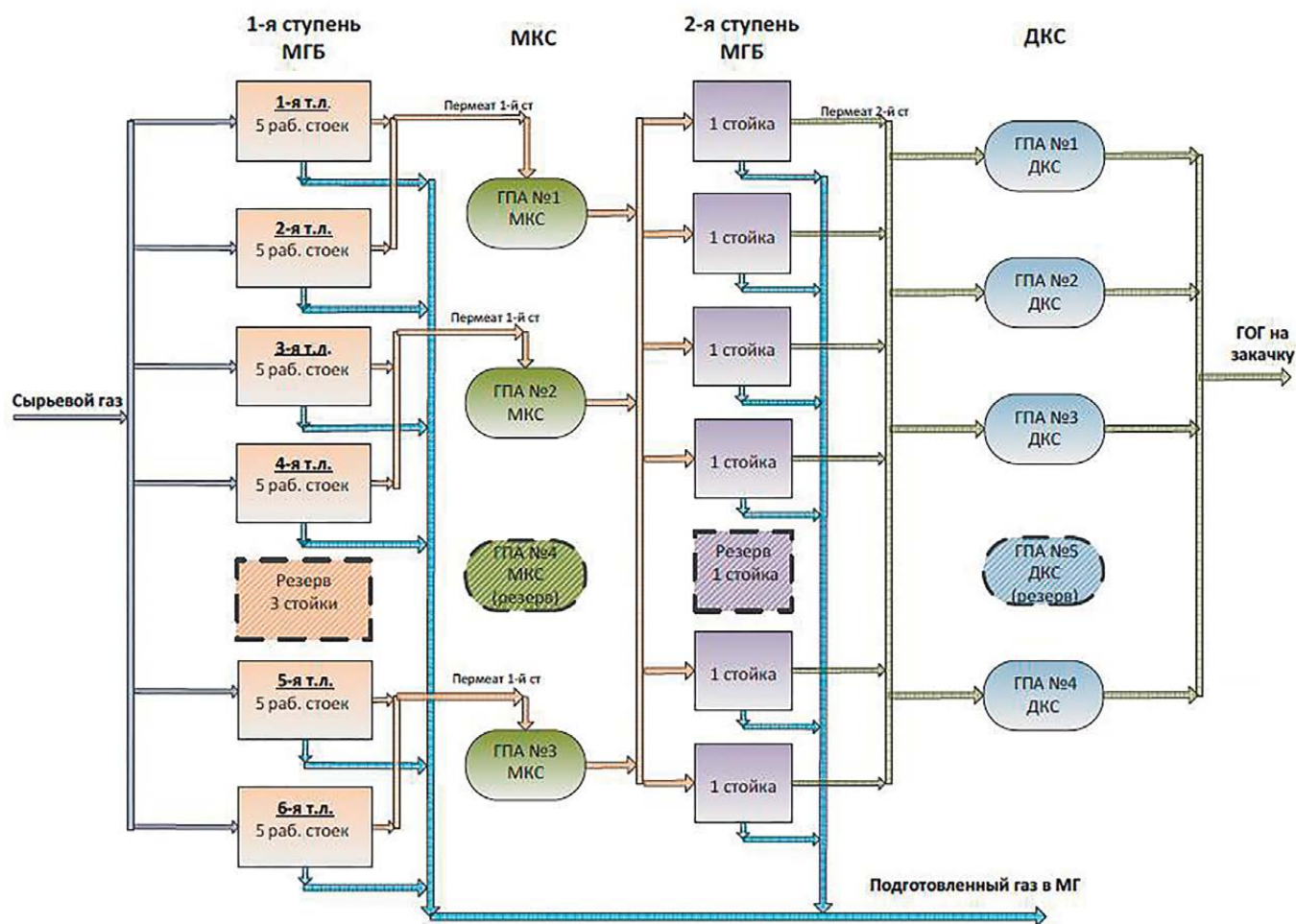


Рисунок 7 – Принципиальная схема УМВГК

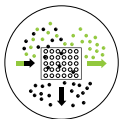
Таблица 3 – Характеристика оборудования, используемого в структуре УМВГК

Показатели	БМР 1-й ступени газоразделения	БМР 2-й ступени газоразделения
Производительность, млрд м ³ /год	32	1,65
Количество тех. линий	6	6
Количество мембранных блоков	33	7
Количество мембранных элементов	1 188	252
Компрессорное оборудование	МКС – межступенчатая КС	ДКС – КС на закачку гелия в пласт
Производительность, млрд м ³ /год	1,75	0,36
Тип	Центробежный	Поршневой
Давление на входе в МКС, МПа (абс)	0,15	0,2
Давление нагнетания МПа (абс)	10,38	16
Количество агрегатов, шт.	3+1(резервный)	4+1(резервный)

мол. в газе КГКМ и 0,55 % мол. в газе ЧНГКМ, газ Ковыктинского ГКМ проходит байпасом УМВГК. Через УМВГК проходит только газ Чаюдинского НГКМ в том объеме, который обеспечивает при смешении всех потоков, подаваемых в магистральный газопровод (МГ) «Сила Сибири», требуемое содержание гелия в газе. При этом содержание гелия в газе, поступающем в МГ «Сила Сибири», должно составлять не более 0,05 % мол. до ввода

Амурского ГПЗ в эксплуатацию, газ должен содержать гелий в требуемых объемах для его промышленного производства на Амурском ГПЗ. То есть содержание гелия в газе, поступающем в МГ при работе Амурского ГПЗ, должно учитывать динамику ввода в эксплуатацию ЧНГКМ и КГКМ и очередей Амурского ГПЗ.

На текущий момент объем закачиваемого ГК на хранение составляет порядка 21–23 тыс. м³/ч



(175–195 млн м³/год), концентрация гелия в ГК, направляемом на закачку в пласт, составляет 30–40 % мол. Всего за период эксплуатации УМВГК объем закачанного в пласт на длительное хранение ГК составил около 400 млн м³. С учетом средней концентрации гелия на уровне 35 % мол. объем закачанного гелия за весь период – около 140 млн м³.

По состоянию на июнь 2023 года Амурский ГПЗ не был введен в эксплуатацию, а его запуск начался в августе. В настоящее время режим работы УМВГК не является проектным, так как объемы гелия в сырьевом газе УМВГК значительно превышают проектную мощность установки, что обосновано требованиями к вводу в эксплуатацию гелиевых блоков Амурского ГПЗ. До ввода в эксплуатацию Амурского ГПЗ УМВГК работала в режиме, обеспечивающем минимизацию потерь гелия в газе, направляемом на экспорт в КНР, то есть обеспечивала максимальное извлечение гелия из сырьевого газа с максимальным использованием всего имеющегося мембранного оборудования.

Несмотря на «жесткий» режим эксплуатации, уровень извлечения гелия из поступающего на УМВГК газа НТС Чаюдинского НГКМ составляет свыше 97 %, что выше проектного показателя (95 %). Остаточное содержание гелия в смесевом подготовленном газе (смесь ретенатов 1-й и 2-й ступеней) находится на уровне 0,023 % мол., что ниже требуемых 0,05 % мол. После смешения подготовленного на УМВГК газа с газом Ковыктинского ГКМ байпасом УМВГК и газами стабилизации УСК итоговая концентрация гелия в направляемом в МГ газе составляет от 0,15 до 0,30 % мол.

По степени извлечения гелия установлено, что остаточное содержание гелия в ретенате для мембран UBE (1-я и 2-я технологические линии) составляет в среднем 0,2–0,025 % мол., а для мембран «Грасис» (3-я и 4-я технологические линии) данный показатель существенно ниже и составляет в среднем 0,006–0,008 % мол. Таким образом, при сопоставимой загрузке мембраны «Грасис» обеспечивают гораздо более высокий уровень извлечения гелия.

Все это приводит к тому, что показатели работы УМВГК на текущий момент даже выше проектных.

Дальнейшее развитие УМВГК

По результатам более чем трехлетнего мониторинга работы УМВГК разработаны рекомендации по повышению ее эффективности. В частности, на базе математического моделирования выявлена возможность увеличения эффективности работы 2-й ступени УМВГК на базе ее реконструкции путем разбивки 2-й ступени на два последовательных блока вместо одного эксплуатируемого по проекту. Расчетно получено, что реконструкция сможет обеспечить снижение затрат на приобретение новых МЭ, сокращение потребления топливного газа на ДКС, сокращение объема закачиваемого в пласт метана в составе ГК. В 2024 году планируется проведение работ по апробации технического решения на УМВГК. В случае подтверждения расчетных данных прогнозируется получение достаточно высокой экономической эффективности.

С учетом имеющихся в ПАО «Газпром» планов по увеличению добычи гелийсодержащих газов на других месторождениях Восточной Сибири, а также ограничений рынка гелия УМВГК имеет значительные перспективы по расширению мощности.

Заключение

1. Впервые в мире получены уникальные данные по мембранному извлечению гелия из природного газа высокого давления.
2. Создана не имеющая мировых аналогов промышленная установка, подтвердившая работоспособность в течение 3,5 лет эксплуатации.
3. Выполнен комплекс работ, обеспечивший использование в структуре установки полностью российского оборудования, включая МЭ.
4. Обеспечено получение фактического экономического эффекта и определены потенциальные ниши использования мембранной технологии для нужд ПАО «Газпром».
5. На основании опыта эксплуатации можно сделать вывод о высоких эксплуатационных характеристиках УМВГК, превышающих проектный уровень.
6. Разработана и адаптирована к реальным условиям эксплуатации математическая модель установки мембранного извлечения гелия, обеспечивающая моделирование ее работы с точностью, позволяющей оперативное управление.

Список источников

1. Огрель Л. Российский рынок гелия в условиях санкционного давления // Гелий 2022. Доклад на X юбилейной конференции CREON conferences. URL: <http://creon-conferences.com>.
2. Патент РФ № 114423 – Установка очистки природного газа высокого давления от гелия, 2012 г.
3. Маркелов В. А., Вагарин А. В., Павленко Н. Н., Кисленко Н. Н., Кононов А. В. Установка мембранного выделения гелиевого концентрата – важное звено в технологическом комплексе «Сила Сибири», обеспечивающее решение задач глобальной энергетики // Газовая промышленность. 2022. Специальный выпуск № 3. С. 78–91.
4. Маркелов В. А., Шпигель И. Г., Кисленко Н. Н., Пырков А. Ю., Гулянский М. А., Котенко А. А., Кононов А. В. Создание отечественных газоразделительных мембран для выделения гелия из природного газа // Наука и техника в газовой промышленности. 2022. № 2. С. 3–16.
5. Павленко В. В., Кисленко Н. Н., Емельянов П. Е. Регулирование поставок гелия на Амурский газоперерабатывающий завод на базе расчетной модели мембранного газоразделения установки выделения гелия Чаяндинского нефтегазового месторождения // Газовая промышленность. 2021. Специальный выпуск № 1. С. 26–33.

References

1. Ogrel L. Russian helium market under sanctions pressure // Helium 2022. Paper at the 10th anniversary CREON conference. URL: <http://creon-conferences.com>. (In Russ.).
2. Patent (RF) No. 114423 – High pressure gas processing unit for helium extraction, 2012. (In Russ.).
3. Markelov V. A., Vagarin A. V., Pavlenko V. V., Kislenco N. N., Kononov A. V. Membrane helium extraction plant: An important element in the Power of Siberia system that addressed the challenges of the global power industry // Gas Industry. 2022. Special edition No. 3. P. 78–91. (In Russ.).
4. Markelov V. A., Shpigel I. G., Kislenco N. N., Pyrkov A. Y., Gulyanskiy M. A., Kotenko A. A., Kononov A. V. Gas separation membranes for helium extraction from natural gas // Science and technology in Gas Industry. 2022. No. 2. P. 3–16. (In Russ.).
5. Pavlenko V. V., Kislenco N. N., Emelyanov P. E. Regulation of helium supplies to the Amur gas processing plant based on a computational model of membrane gas separation of helium recovery unit of the Chayandinskoye oil and gas field // Gas Industry. 2021. Special edition No. 1. P. 26–33. (In Russ.).

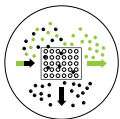
Информация об авторах

Вадим Владимирович Павленко,
главный инженер – первый заместитель
генерального директора
Алексей Викторович Кононов,
главный инженер – первый заместитель
генерального директора

Information about the authors

Vadim V. Pavlenko,
chief engineer – first deputy general director
Alexey V. Kononov,
chief engineer – first deputy general director

Статья поступила в редакцию 08.12.2023; одобрена после рецензирования 15.02.2024; принята к публикации 12.03.2024.
The article was submitted 08.12.2023; approved after reviewing 15.02.2024; accepted for publication 12.03.2024.



Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 84–91

Научная статья
УДК 665.632
EDN NIULCM

РАЗРАБОТКА ИННОВАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНОГО ГЕЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАН

Павел Евгеньевич Емельянов¹, Святослав Николаевич Кисленко²

¹ООО «Газпром проектирование», Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

¹emelianov@proektirovanie.gazprom.ru

²s@kislenko.ru

Аннотация. В статье представлены результаты исследований по разработке схем, альтернативных традиционной криогенной технологии, получения товарного гелия с использованием мембранно-криогенной и мембранной технологии. Представлены принципиальные схемные решения

и материально-компонентные балансы применительно к газу Ковыктинского ГКМ, результаты анализа экономической эффективности разработанных решений и даны рекомендации по использованию разработанных технологий на объектах ПАО «Газпром».

Ключевые слова: мембранное газоразделение, криогенная технология, материально-компонентные балансы, экономическая эффективность

Для цитирования: Емельянов П. Е., Кисленко С. Н. Разработка инновационной технологии получения товарного гелия с использованием мембран // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 84–91. EDN NIULCM.

Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):84-91

Original article
UDC 665.632
EDN HIULCM

DEVELOPMENT OF INNOVATIVE MEMBRANE TECHNOLOGY FOR COMMERCIAL HELIUM PRODUCTION

Pavel E. Emelyanov¹, Svyatoslav N. Kislenco²

¹LLC "Gazprom proektirovanie", St. Petersburg, Russia

²Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

¹emelianov@proektirovanie.gazprom.ru

²s@kislenco.ru

Abstract. The article presents the results of research on the non-cryogenic technologies for commercial helium production, including membrane-cryogenic and membrane ones. Basic schemes and component material balances are shown for natural gas from the Kovyktinskoye

gas and condensate field. The results of the feasibility studies are presented and recommendations are given for further implementation of developed technologies at Gazprom PJSC facilities.

Keywords: membrane separation, cryogenic technology, component material balances, feasibility study

For citation: : Emelyanov P. E., Kislenco S. N. Development of innovative membrane technology for commercial helium production. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):84-91. (In Russ.). EDN HIULCM.

.....

Введение

В ПАО «Газпром» разработана и найдена практическое применение технология мембранного газоразделения – построена крупнейшая в мире установка мембранного выделения гелиевого концентрата (УМВГК) из газа Чаюдинского НГКМ, являющаяся частью комплекса «Сила Сибири» [1, 2]. УМВГК предназначена для регулирования содержания гелия в составе газа, направляемого в магистральный газопровод (МГ) «Сила Сибири» и далее на Амурский газоперерабатывающий завод (АмГПЗ), где реализовано производство товарного гелия. Избыточные для рынка объемы гелия выделяются на УМВГК в виде гелиевого кон-

центрата (ГК) и закачиваются в пласты Чаюдинского НГКМ на долгосрочное хранение.

УМВГК является уникальным проектом, не имеющим аналогов не только в России, но и за рубежом. Установка введена в эксплуатацию в марте 2020 года, и на текущий момент можно констатировать, что, несмотря на «детские болезни», в целом УМВГК справляется с поставленными задачами, обеспечивая требуемый уровень качества газа, поставляемого в МГ «Сила Сибири».

В планы ПАО «Газпром» входит расширение восточной системы газоснабжения (ВСГ), что предполагает увеличение добычи гелийсодержащего газа. Ограниченная производительность АмГПЗ и необходимость

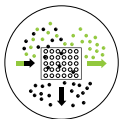


Рисунок 1 – Этапность и структура капитальных вложений гелиевого производства

выделения гелия из дополнительных объемов газа требует создания новых гелиевых производств, и в настоящее время рассматриваются различные точки их размещения на территории Восточной Сибири и Дальнего Востока.

Положительный опыт эксплуатации УМВГК и наличие на территории РФ производства мембранного оборудования полного цикла (АО «Грасис») дают основания для дальнейшего внедрения мембранной технологии для задач выделения гелия, а также для иных применений.

Производство товарного сжиженного гелия из природного газа в соответствии с традиционной технологией включает следующие основные стадии:

1. Очистка и подготовка газа (осушка, очистка от CO_2 , удаление ртути).
2. Получение гелиевого концентрата с концентрацией гелия до 70–80 %.
3. Тонкая очистка гелия от примесных компонентов (водород, азот, CO_2).
4. Сжижение гелия.

Стадийность процесса и структура капитальных вложений традиционного гелиевого производства схематично представлены на рисунке 1.

Процесс получения ГК традиционно реализуется на базе криогенной технологии. Однако она весьма

дорогостоящая, энергозатратная и сложная в обслуживании.

На примере природного газа Ковыктинского ГКМ специалистами ООО «Газпром проектирование» разработаны два варианта технологии получения гелиевого концентрата с применением мембранных методов на базе:

- мембранно-криогенного выделения гелия (технология МКВГ);
- только мембранной технологии.

Разработки проводились путем выполнения расчетных исследований с использованием математической модели мембранного газоразделения, разработанной в структуре ООО «Газпром проектирование» и адаптированной по результатам опытно-промышленных испытаний на ОПМУ Ковыктинского ГКМ и промышленной эксплуатации УМВГК Чаяндинского НГКМ. Подробное описание модели представлено в [3].

Мембранно-криогенная технология

Суть предлагаемой мембранно-криогенной технологии выделения гелия (МКВГ) заключается в первичном получении ГК, содержащего до 50 % гелия, при мембранном газоразделении с последующим направлением ГК на криогенный блок. Такое первичное концентрирование позволяет в 10–20 раз снизить объем ГК, направ-

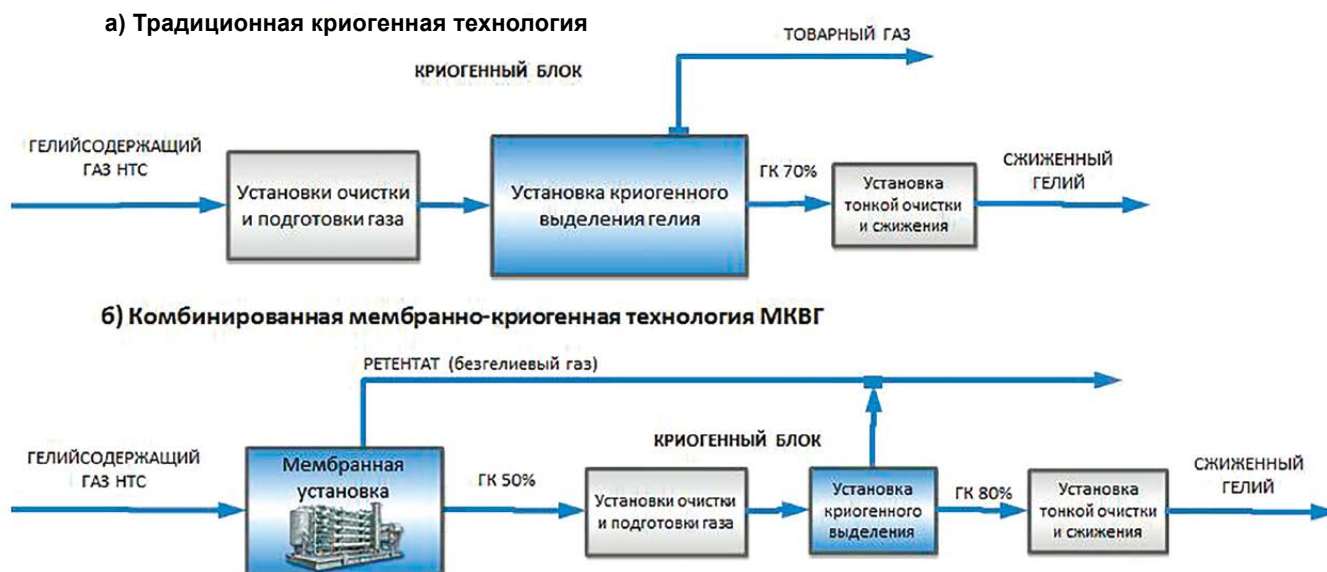


Рисунок 2 – Блок-схемы традиционной криогенной технологии (а) и рассматриваемой технологии МКВГ (б)

ляемого на криогенный блок, и тем самым обеспечить снижение капитальных вложений (КВ) и эксплуатационных затрат (ЭЗ) на производство товарного гелия. Таким образом, технология МКВГ направлена на повышение экономической эффективности проекта за счет снижения капитальных и эксплуатационных затрат по отношению к традиционной криогенной технологии.

Блок-схемы традиционной криогенной технологии и технологии МКВГ представлены на **рисунке 2** (см. с. 86).

На примере состава газа Ковыктинского ГКМ проработаны различные схемы мембранного и криогенного блоков, а также их различные сочетания. В частности, применительно к блокам мембранного газоразделения рассмотрены варианты использования одно- и двухступенчатых схем с различной организацией рецикловых потоков, проведена оптимизация режимов работы мембранных блоков, обеспечивающих снижение затрат в их создании. Применительно к блоку криогенной ректификации также рассмотрены различные схемные решения, в частности двух- и трехколонные схемы с различными холодильными циклами.

В расчетах приняты следующие исходные данные:

- концентрация гелия в сырьевом газе – 0,25 % мол. (соответствует газу НТС Ковыктинского ГКМ);
- степень извлечения гелия – 95 %;

- давление входного газа – 10 МПа (соответствует давлению на входе газа в магистральный газопровод после компримирования);
- давление пермеата – 0,2 МПа на первой и второй ступенях газоразделения.

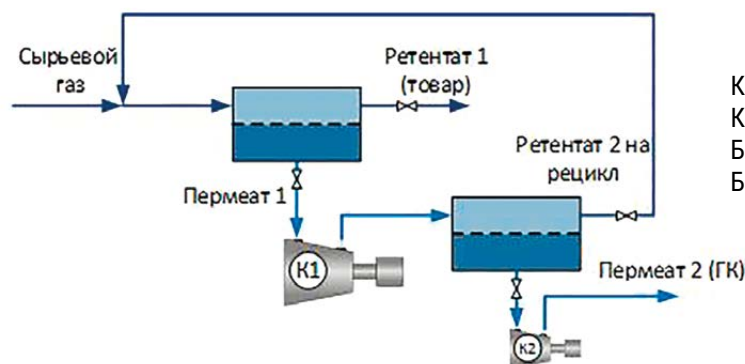
В качестве критерия, на основании которого осуществлялась оптимизация схемных решений, приняты суммарные капитальные вложения и энергетические затраты по всем блокам.

В результате расчетных проработок получено, что оптимальным вариантом технологии МКВГ, обеспечивающим минимальные КВ и ЭЗ, из всех рассмотренных вариантов является:

1. По мембранному блоку:

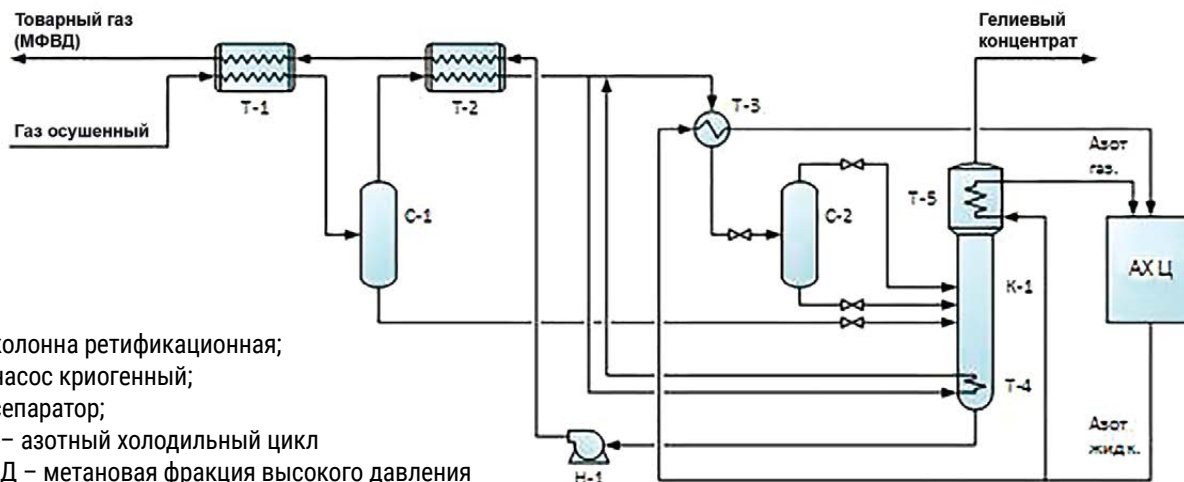
- двухступенчатая схема мембранной установки с организацией рецикла ретентата (**рисунок 3**);
- концентрация гелия в составе пермеата 2-й ступени, являющегося сырьем криогенного блока, – 50 %;
- температура газа, поступающего на блок мембранного разделения (БМР) 1-й и 2-й ступеней газоразделения, – 60 °С.

По криогенному блоку в соответствии с принятым критерием минимизации КВ принята схема с одной колонной с применением внешнего азотного холодильного цикла (**рисунок 4**).



К 1 – межступенчатый компрессор;
К 2 – компрессор гелиевого концентрата;
БМР 1 – блок мембранного разделения 1-й ступени;
БМР 2 – блок мембранного разделения 2-й ступени

Рисунок 3 – Схема двухступенчатого получения гелиевого концентрата с рециклом ретентата 2-й ступени



К – колонна ректификационная;
Н – насос криогенный;
С – сепаратор;
АХЦ – азотный холодильный цикл
МФВД – метановая фракция высокого давления

Рисунок 4 – схема криогенного блока с одной колонной с использованием азотного холодильного цикла (АХЦ)

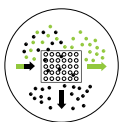


Таблица 1 – Материально-компонентный баланс мембранной установки в составе технологии МКВГ (для объема сырьевого газа 5 млрд м³/год)

Количество МЭ, шт.	Сырьевой газ	Рецикл от 2-й ступени	1-я ступень разделения			Байпас 2-я ступень	2-я ступень разделения			Байпас 2-я ступень+ ПГ 2-я ступень на рецикл
			199 МЭ				6 МЭ			
			ВХОД	ВЫХОД			ВХОД	ВЫХОД		
Параметр		Сырье 1-я ступень	ПГ 1-я ступень	Пермеат 1-я ступень		Сырье 2-я ступень	ПГ 2-я ступень	Пермеат 2-я ступень		
Расход объемный:										
– млрд ст.м ³ /год;	5,000	0,408	5,408	4,973	0,435	0,239	0,196	0,169	0,027	0,408
– тыс. ст.м ³ /ч	595,238	48,539	643,777	592,030	51,747	28,465	23,281	20,074	3,208	48,539
Температура, °С	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Давление, МПа (абс.)	10,0	10,0	10,0	10,0	0,2	10,0	10,0	10,0	0,2	10,0
Состав, % мол.										
Водород	0,0500	1,2652	0,1416	0,0037	1,7194	1,7194	1,7194	0,6211	8,5927	1,2652
Гелий	0,2836	5,6569	0,6887	0,0142	8,4056	8,4056	8,4056	1,7590	50,0003	5,6569
Азот	1,6206	2,0748	1,6548	1,6234	2,0141	2,0141	2,0141	2,1608	1,0960	2,0748
Кислород	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
СО ₂	0,0405	0,1749	0,0506	0,0337	0,2445	0,2445	0,2445	0,0763	1,2969	0,1749
Вода	0,0008	0,0265	0,0027	0,0000	0,0337	0,0337	0,0337	0,0163	0,1421	0,0265
Метанол	0,0340	1,1261	0,1163	0,0015	1,4307	1,4307	1,4307	0,6942	6,0393	1,1261
Метан	91,24	88,21	91,01	91,56	84,77	84,77	84,77	93,09	32,68	88,21
Этан	4,8781	1,2663	4,6058	4,9038	1,1964	1,1964	1,1964	1,3655	0,1379	1,2663
Пропан	1,1060	0,1141	1,0312	1,1120	0,1074	0,1074	0,1074	0,1236	0,0061	0,1141
Бутаны	0,5391	0,0556	0,5026	0,5420	0,0523	0,0523	0,0523	0,0602	0,0029	0,0556
С ₅₊	0,1992	0,0226	0,1859	0,2003	0,0212	0,0212	0,0212	0,0246	0,0000	0,0226
Извлечение гелия, % к СГ									95,0 %	

В **таблице 1** представлен материально-компонентный баланс мембранной части установки МКВГ, полученный по результатам расчетного моделирования [4] с учетом оптимизации процесса.

На примере газа Ковыктинского ГКМ при реализации технологии МКВГ значение КВ составило 51 % от традиционной криогенной схемы, значение ЭЗ составило 35 % от традиционной криогенной схемы. Также по результатам проведенных экономических расчетов получено, что технология МКВГ обеспечивает увеличение более чем на 80 % чистого дисконтированного дохода (ЧДД) относительно традиционной криогенной схемы.

Мембранная технология

Также разработана технология выделения гелия только за счет использования мембранных методов, без применения криогенных процессов (**рисунок 5**).

В расчетах приняты исходные данные, аналогичные принятым для технологии МКВГ (представлены выше). В ходе проработки проанализировано несколько вариантов установок мембранного выделения – в две и три ступени с различными схемами организации рециклов. На **рисунке 6** (см. с. 89) представлен один из рассмотренных вариантов двухступенчатой схемы, описанной Бейкером [4].

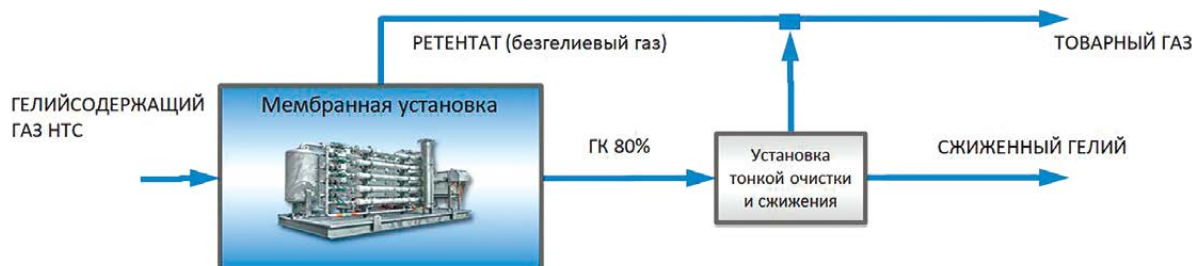


Рисунок 5 – Блок-схемы мембранной технологии получения товарного гелия

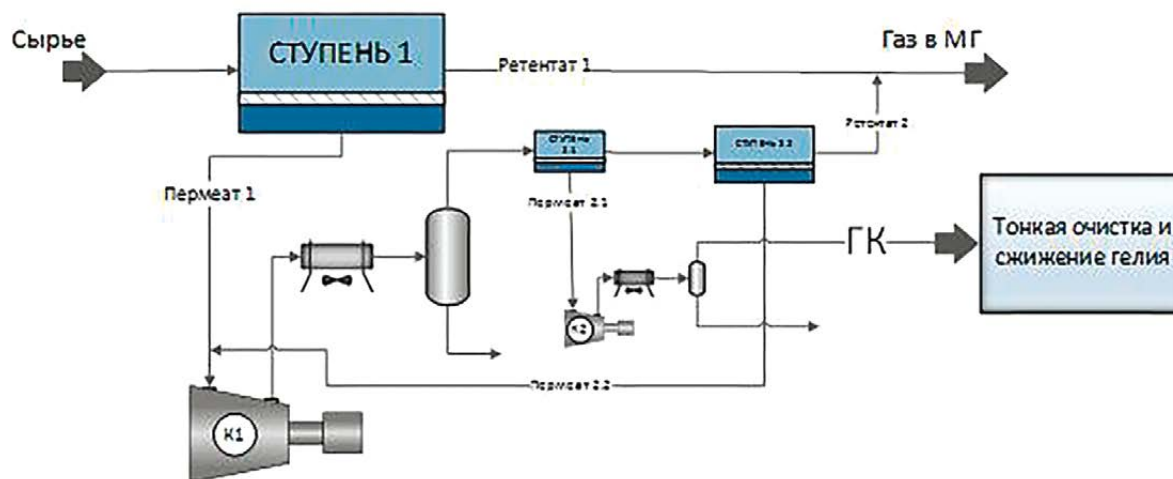


Рисунок 6 – Один из рассмотренных вариантов схем мембранной установки:
 К 1 – межступенчатый компрессор; К 2 – компрессор гелиевого концентрата

При проработке схемных решений задействованы следующие критерии:

- обеспечение извлечения гелия на уровне не менее 95 %;
- концентрация гелия в составе ГК не менее 80 %;
- минимизация КВ и энергозатрат.

В результате разработана новая схема, включающая три ступени газоразделения с развитой системой рециклов, обеспечивающая:

- КВ на уровне двухступенчатой МУ в составе МКВГ;

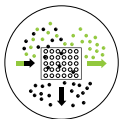
- энергопотребление на уровне двухступенчатой МУ в составе МКВГ.

В настоящее время на разработанную схему планируется подача заявки на получение патента, в связи с чем детальная схема не представлена. Новая инновационная схема рассматривается в качестве конкурента технологии МКВГ.

В **таблице 2** представлено сопоставление основных показателей разработанных технологий в сравнении с базовой криогенной технологией.

Таблица 2 – Сравнение основных показателей технологий выделения и получения товарного гелия на примере газа Ковыктинского ГКМ объемом 5 млрд м³/год

Технологические показатели	Традиционная криогеника	МКВГ	МУ (в 3 ступени)
Загрузка по сырьевому природному газу, млрд ст.м ³ /год		5	
Концентрация гелия в сырье, % мол.		0,25	
Производительность мембранной установки, млрд ст.м ³ /год	–	5	5
Концентрация гелия на выходе МУ, % мол.	–	50	80
Производительность установки криогенной переработки и выделения гелия, млрд ст.м ³ /год	5	0,026	–
Объем товарного газа в МГ, млрд ст. м ³ /год	4,8	4,83	4,9
Объем выработки товарного жидкого гелия:			
• млн ст. м ³ /год;	14,18	13,45	13,45
• тыс. тонн/год	2,4	2,2	2,2
Расчетная суммарная степень извлечения гелия от потенциала в сырье, %	99,90	94,80	94,90
Энергетические затраты за 25 лет, тыс. МВт,	14,1	3,1	2,3
• на УМВГК;	–	2,1	2,3
• на криогенной установке	14,1	0,9	0
Экономические показатели			
Суммарные капитальные вложения, %	100	51	38
Общие эксплуатационные затраты за 25 лет, %	100	35	30
Увеличение ЧДД относительно «базового» варианта, %	–	81,20	93,20



В представленной таблице видны очевидные преимущества методов выделения гелия с применением мембранной технологии как по капитальным, так и по эксплуатационным затратам.

Между тем следует отметить и недостатки разработанных технологий. Это связано с тем, что, помимо выделения гелия, традиционная криогенная технология обеспечивает также выделение азота. Разработанные и предлагаемые к использованию схемы на базе мембранного газоразделения не позволяют это сделать, так как практически весь азот остается в составе подготовленного газа, а извлекается лишь гелий с примесями метана и других компонентов. Данное обстоятельство обусловлено крайне низкой селективностью существующих в мире мембран по паре азот/метан. В случае повышенного содержания в исходном газе азота и при наличии ограничений по его содержанию в подготовленном газе, как в случае с газом месторождений Восточной Сибири, указанное обстоятельство не позволяет применять рассмотренный вариант технологии в чистом виде.

В то же время при расширении системы ВСГ существует возможность организации движения газовых потоков с поставкой в КНР без необходимости выделения азота. Это возможно при объединении газовых потоков, транспортируемых по трубопроводам «Сила Сибири» и Сахалин – Хабаровск – Владивосток, в единую систему с реализацией газа в КНР в различных географических точках. Именно такая схема рассматривается в качестве одной из возможных к реализации в настоящее время. Ключевую роль в этой системе может играть также рассматриваемый к созданию завод СПГ в г. Владивостоке. Сама по себе технология СПГ уже предполагает деазотирование газа, что исключает необходимость строительства иных производств по деазотированию. Данное обстоятельство полностью нивелирует указанные недостатки технологий, базирующихся на использовании мембранной технологии, что открывает широкие перспективы по их применению для задач выделения гелия на территории Восточной Сибири.

Обсуждение

При расширении ВСГ остро встает вопрос создания дополнительных мощностей по выделению гелия из природного газа Восточной Сибири. Традиционная криогенная технология крайне дорогостоящая и энергоемкая, что требует разработки новых решений. На текущий момент в качестве альтернативы выступают мембранные и комбинированные методы.

Технология МКВГ, в случае ее реализации, способна резко повысить экономические показатели проекта за счет очевидных преимуществ, таких как:

- экономия капитальных вложений свыше 51 %;
- экономия эксплуатационных затрат до 35 %;
- увеличение чистого дисконтированного дохода более чем на 80 %.

Разработанная ООО «Газпром проектирование» схема выделения гелия только на основе мембранных методов позволяет добиться еще более высоких экономических показателей, так как обеспечивает извлечение гелия на уровне 95 % с получением ГК с концентрацией гелия 80 % мол. Это позволяет направить получаемый на мембранах гелиевый концентрат сразу на установку тонкой очистки, полностью отказавшись от дорогостоящей установки криогенной ректификации. При этом как по капитальным затратам, так и по энергопотреблению разработанная схема сопоставима с частью схемы мембранного газоразделения в составе технологии МКВГ, для ее реализации не требуется использование криогенного блока.

Между тем рассмотренные технологии не лишены недостатков: в отличие от криогенной технологии, все они не обеспечивают выделение азота, что требуется при освоении месторождений Восточной Сибири. Однако в случае принятия решений по строительству завода СПГ в г. Владивостоке проблема с выделением азота может быть решена с учетом того, что сжижение метана без стадии деазотирования невозможно.

Заключение

Разработаны высокоэффективные схемы мембранно-криогенной и мембранной технологии, обеспечивающие более чем двукратную экономию капитальных и эксплуатационных затрат по отношению к криогенной технологии. Методы базируются на 100 % отечественном оборудовании.

В планы ПАО «Газпром» входит расширение восточной системы газоснабжения (ВСГ), что предполагает увеличение добычи гелийсодержащего газа. Основным преимуществом криогенной технологии является ее способность выделять азот, что невозможно осуществить на базе разработанных технологий. Однако в случае принятия решений по строительству завода СПГ в г. Владивостоке проблема с выделением азота уходит автоматически. Это открывает широкие возможности по применению мембранной технологии для задач выделения гелия на территории Восточной Сибири с гораздо более высокой степенью экономической эффективности.

Список источников

1. Вагарин В. А., Павленко В. В., Кисленко Н. Н., Емельянов П. Е. Промышленная установка мембранного выделения гелия на Чайандинском НГКМ – уникальный проект ООО «Газпром проектирование» // Наука и техника в газовой промышленности. 2020. № 4. С. 17–27.
2. Шпигель И. Г., Шашмулин С. В., Давыдов Ю. С., Кисленко Н. Н., Емельянов П. Е., Пырков А. Ю. Результаты эксплуатации и направления оптимизации работы установки мембранного выделения гелия Чайандинского месторождения // Наука и техника в газовой промышленности. 2021. № 4. С. 17–31.
3. Павленко В. В., Кисленко Н. Н., Емельянов П. Е., Пырков А. Ю., Задорожная Е. А. Регулирование поставок гелия на Амурский газоперерабатывающий завод на базе расчетной модели мембранного газоразделения установки выделения гелия Чайандинского нефтегазоконденсатного месторождения // Газовая промышленность. 2021. Специальный выпуск № 1. С. 26–33.
4. Richard W. Baker, John Wiley & Sons, Membrane Technology and Applications, 2nd ed., Ltd., UK (2004), ISBN: 978-0-470-02038-8.

References

1. Vagarin V. A., Pavlenko V. V., Kislenco N. N., Emelyanov P. E. Industrial unit for membrane helium extraction at the Chayandinskoe oil and gas condensate field – unique project of Gazprom Proektirovanie LLC // Science and technology in Gas Industry. 2020. No. 4. P. 17–27. (In Russ.).
2. Shpigel I. G., Shashmurin S. V., Davydov Y. S., Kislenco N. N., Emelyanov P. E., Pyrkov A. Y. Results of operation and promising directions for optimizing the operation of the helium membrane separation unit at the Chayandinskoy field // Science and technology in Gas Industry. 2021. No. 4. P. 17–31. (In Russ.).
3. Pavlenko V. V., Kislenco N. N., Emelyanov P. E., Pyrkov A. Y., Zadarozhnaya E. A. Regulation of helium supplies to the Amur gas processing plant based on a computational model of membrane gas separation of helium recovery unit of the Chayandinskoye oil and gas field // Gas Industry. 2021. Special edition No. 1. P. 26–33. (In Russ.).
4. Richard W. Baker, John Wiley & Sons, Membrane Technology and Applications, 2nd ed., Ltd., UK (2004), ISBN: 978-0-470-02038-8.

Информация об авторах

Павел Евгеньевич Емельянов,

начальник отдела перспективного развития
Саратовского филиала ООО «Газпром проектирование»

Святослав Николаевич Кисленко,

магистрант

Information about the authors

Pavel E. Emelyanov,

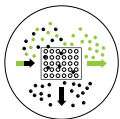
head of prospective development department,
LLC “Gazprom proektirovanie”, Saratov branch

Svyatoslav N. Kislenco,

graduate student

Статья поступила в редакцию 08.12.2023; одобрена после рецензирования 14.02.2024; принята к публикации 07.03.2024.

The article was submitted 08.12.2023; approved after reviewing 14.02.2024; accepted for publication 07.03.2024.



Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 92–98

Научная статья
УДК 544.6.018.464:544.478.01
EDN JPFQSU

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ЭТАНОЛА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ

Ю. Н. Беспалко¹, Н. Ф. Еремеев², А. В. Краснов³, Е. М. Садовская⁴, Л. Н. Боброва⁵,
М. А. Михайленко⁶, М. В. Коробейников⁷, В. А. Садыков⁸

^{1, 2, 3, 4, 5, 8}Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

⁶Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

⁷Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

¹bspalko@catalysis.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0995-1526>

²yeremeev21@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-3494-2771>

³intoleadensky@gmail.com

⁴sadovsk@catalysis.ru

⁵lbobrova@catalysis.ru

⁶mikhailenko@solid.nsc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1233-5225>

⁷M.V.Korobeynikov@inp.nsc.ru

⁸Sadykov@catalysis.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2404-0325>

Аннотация. В настоящей публикации представлены материалы по разработке и исследованию технологии получения водорода с использованием реакторов, которые состоят из нанесенных асимметричных водородпроводящих мембран и блочных катализаторов в реакции паровой конверсии этанола. Благодаря превосходным свойствам (высокой селективности, высокой термостабильности, высокой водородо-

проницаемости и низкой стоимости) такие реакторы являются привлекательными для технологии получения водорода. В данной статье представлен обзор исследовательской деятельности по разработкам и применению асимметричных нанокompозитных мембран на пористых носителях для получения чистого водорода из продуктов трансформации биотоплив в каталитических реакторах.

Ключевые слова: смешанные оксиды, нанокompозитные материалы, каталитический мембранный реактор, паровая конверсия этанола в синтез-газ, математическое моделирование

Финансирование: работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 23-73-00045).

Для цитирования: Беспалко Ю. Н., Еремеев Н. Ф., Краснов А. В., Садовская Е. М., Боброва Л. Н., Михайленко М. А., Коробейников М. В., Садыков В. А. Получение водорода из этанола в каталитическом мембранном реакторе // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 92–98. EDN JPFQSU.

© Беспалко Ю. Н., Еремеев Н. Ф., Краснов А. В., Садовская Е. М., Боброва Л. Н., Михайленко М. А., Коробейников М. В., Садыков В. А., 2024

© Bospalko Yu. N., Eremeev N. F., Krasnov A. V., Sadovskaya E. M., Bobrova L. N., Mikhailenko M. A., Korobeynikov M. V., Sadykov V. A., 2024

Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):92-98

Original article

UDC 544.6.018.464:544.478.01

EDN JPFQSU

HYDROGEN PRODUCTION FROM ETHANOL IN A CATALYTIC MEMBRANE REACTOR

Yu. N. Bepalko¹, N. F. Ereemeev², A. V. Krasnov³, E. M. Sadovskaya⁴, L. N. Bobrova⁵,
M. A. Mikhailenko⁶, M. V. Korobeynikov⁷, V. A. Sadykov⁸

^{1,2,3,4,5,8}Boskov institute of catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

⁶Institute of solid state chemistry and mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

⁷Budker institute of nuclear physics SB RAS, Novosibirsk, Russia

¹bepalko@catalysis.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0995-1526>

²eremeev21@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-3494-2771>

³intoleadensky@gmail.com

⁴sadovsk@catalysis.ru

⁵bobrova@catalysis.ru

⁶mikhailenko@solid.nsc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1233-5225>

⁷M.V.Korobeynikov@inp.nsc.ru

⁸Sadykov@catalysis.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2404-0325>

Abstract. This publication presents materials on the development and research of technology for hydrogen producing using reactors with supported asymmetric hydrogen-conducting membranes and structured catalysts in the ethanol steam reforming. Due to their excellent properties (high selectivity, high thermal stability, high hydrogen permeability and

low cost), such reactors are attractive for hydrogen production technology. This article provides an overview of research activities on the development and application of asymmetric nanocomposite membranes on porous supports for the production of pure hydrogen from biofuel transformation products in catalytic reactors.

Keywords: mixed oxides, nanocomposite materials, catalytic membrane reactor, ethanol steam reforming into synthesis gas, mathematical modeling

Funding: the work was carried out with the support of the Russian science foundation (project 23-73-00045).

For citation: Bepalko Yu. N., Ereemeev N. F., Krasnov A. V., Sadovskaya E. M., Bobrova L. N., Mikhailenko M. A., Korobeynikov M. V., Sadykov V. A. Hydrogen production from ethanol in a catalytic membrane reactor. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):92-98. (In Russ.). EDN JPFQSU.

Введение

Водородное топливо все больше привлекает внимание в качестве потенциального экологически чистого энергоносителя. На данный момент водород преимущественно получают путем конверсии ископаемых топлив: попутных нефтяных газов, природного газа и газификации угля. И только около 5 % от общего

производства водорода приходится на совокупность передовых методов, таких как конверсия биомассы и альтернативных источников энергии (солнечный свет, ветер и т. п.) [1–3]. В связи с растущим спросом и ужесточением требований к его производству необходимо развитие вышеперечисленных методов, способствующих уменьшению углеродного следа

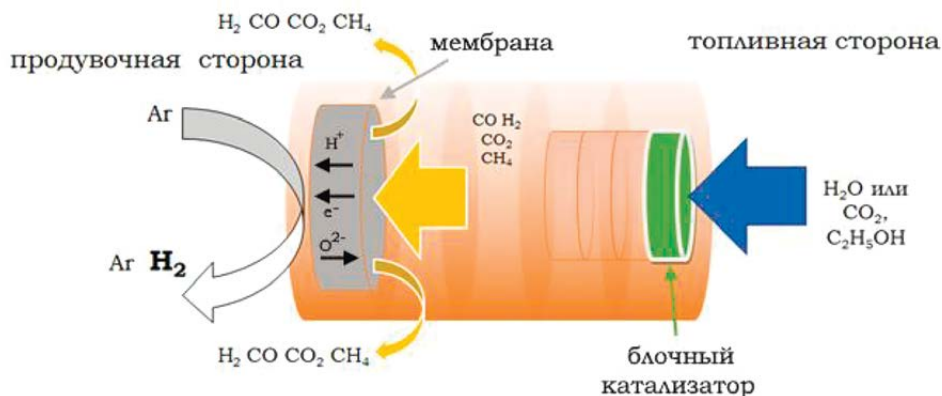
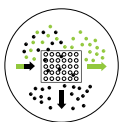


Рисунок 1 – Принцип работы каталитического реактора на основе водородпроводящей мембраны для получения водорода путем паровой или углекислотной конверсии этанола

в процессе получения H_2 . Преобразование биоэтанола, полученного конверсией биомассы, в водород путем паровой конверсии является недорогим, доступным и простым в исполнении методом [4]. Биоэтанол имеет ряд преимуществ в качестве источника H_2 благодаря простоте хранения, обработки и безопасной транспортировке из-за его низкой токсичности и летучести.

Одним из перспективных подходов к реализации процессов конверсии биоэтанола и других биотоплив является создание каталитических мембранных реакторов, в которых в одном пространстве происходят и каталитическая реакция, и разделение продуктов этой реакции с помощью мембраны. Одним из основных преимуществ таких реакторов по сравнению с реакторами, в которых каталитическая реакция и процесс разделения продуктов реакции пространственно разделены, является непрерывный отвод продукта реакции – водорода, что позволяет сдвинуть равновесие в системе в сторону его образования [5, 6]. Перспективным подходом для создания таких мембран является разработка асимметричных мембран с тонким пермselectивным слоем, обеспечивающим высокую водородную проницаемость, и прочным пористым носителем, обеспечивающим высокие механические характеристики.

В настоящее время в нашей стране проводится реализация мероприятий, направленных на стимулиро-

вание разработок, коммерциализацию и внедрение отечественных водородных технологий. В рамках выполнения грантов Российского научного фонда и государственного задания Института катализа СО РАН разработаны каталитические мембранные реакторы для получения чистого водорода [4–8].

Каталитические реакторы на основе водородпроводящих мембран, материалы для их создания и методы их исследования

На **рисунках 1 и 2** схематически изображен мембранный реактор, в котором в едином пространстве расположены активный и стабильный катализатор и мембрана с селективной водородной проницаемостью. Мембранный реактор сочетает в себе протекание химических превращений и процессы разделения, что создает основу эффективной и экологически чистой технологии получения чистого водорода из биоэтанола.

Асимметричные планарные мембраны состоят из нескольких слоев, последовательно нанесенных на высокопористые объемно-структурированные градиентные металлические носители (**рисунок 3**, см. с. 95).

Пенопористая подложка из никель-алюминиевого сплава для мембраны, состоящая из микропористого слоя с размером пор ~ 100 мкм и макропористого ячеистого слоя с размером ячеек от 1,5 до 2,0 мм, обеспе-

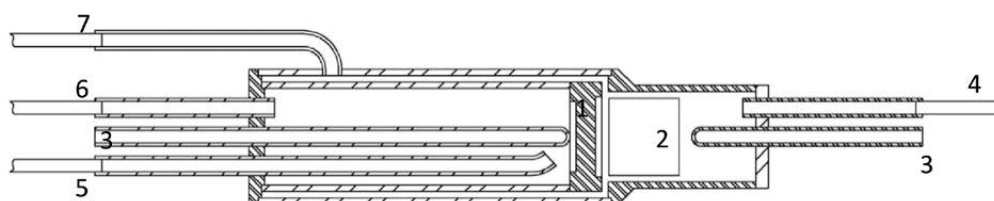


Рисунок 2 – Схема реактора на основе асимметричной нанесенной протонпроводящей мембраны и каталитического блока: 1 – мембрана; 2 – блок; 3 – термопарные карманы; 4 – труба подачи топливной смеси; 5 – приемная труба продувки; 6 – выпускная труба продувки; 7 – байпасная труба сброса [8]

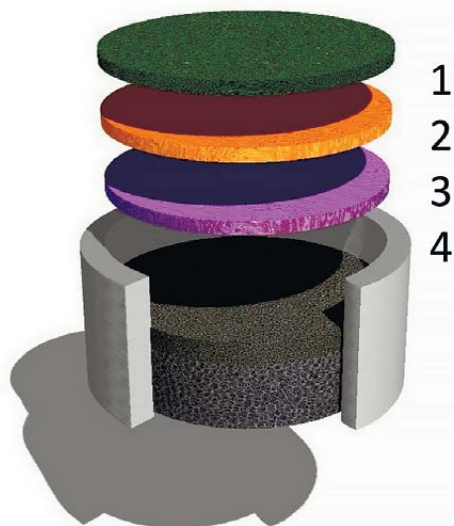


Рисунок 3 – Схема каталитической мембраны, где: 1 – каталитический слой; 2 и 3 – функциональный нанокompозитный слой; 4 – металлический пенопористый носитель [6]

чивает градиент состава и пористой структуры. Пористая структура микропористого слоя обеспечивает возможность нанесения тонкого газоплотного мембранного покрытия. Функциональный слой состоит из двухфазного нанокompозита с различным гранулометрическим составом (до 7,5 вес. % в расчете на массу всей мембраны), закрепленного на поверхности металлического пенопористого носителя с градиентной пористостью [8].

Использование композитных керамометаллических материалов является перспективным подходом к получению более экономичных и высокопроизводительных водородпроводящих мембран. Преимущество двухфазных систем заключается в том, что они совмещают в себе полезные свойства материалов разной природы. Входящая в состав керамическая фаза улучшает механическую стабильность и обладает высокой протонной проводимостью, в то время как металлическая фаза, помимо высокой электронной проводимости, обеспечивает также термомеханическую прочность. Высокая электронная проводимость нужна во избежание лимитирования медленным переносом электронов (рисунок 1). Также высокая кислород-ионная проводимость (формула (1)) способствует увеличению выхода водорода по причине участия анионов кислорода в транспорте протонов и за счет реакции разложения воды [6, 8–11]:

$$j_{H_2} = -\frac{RT}{8F^2 l} \int_{(1)} \sigma_H \left(\frac{\sigma_O + \sigma_{el}}{\sigma_H + \sigma_O + \sigma_{el}} d \ln P_{H_2} + \frac{\sigma_O}{\sigma_H + \sigma_O + \sigma_{el}} d \ln P_{O_2} \right), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; F – постоянная Фарадея; l – толщина мембраны; σ_H , σ_O и σ_{el} – протонная, кислород-ионная и электронная проводимость соответственно; P_{H_2} и P_{O_2} – парциаль-

ное давление водорода и кислорода соответственно; индексы (1) и (2) обозначают значения для топливной и продувочной сторон мембраны соответственно.

Для создания газоплотного функционального (пермselectивного) слоя каталитической мембраны были синтезированы композиты с использованием порошков вольфрамата неодима ($Nd_{5,5}WO_{11,25-8}$), скандата лантана ($La_{0,96}Sr_{0,04}ScO_3$) и наночастиц никель-медного сплава, полученных методом механической активации и модифицированным методом Пекини. Порошки композитов были спрессованы в таблетки и спечены с использованием обычного спекания в печи на воздухе в течение 10 часов, а также с использованием радиационно-термического спекания при температуре 1100 °C в течение 30 минут [6, 12–14]. Общая и протонная проводимость материалов были изучены методами Ван-дер-По и импеданс-спектроскопии. Кислородная подвижность была изучена методом термопрограммированного изотопного обмена кислорода с $C^{18}O_2$ в проточном реакторе. Согласно данным, полученным в результате исследования транспортных свойств, композиты обладают высокой общей ($\sim 10^2$ – 10^3 См/см при 600 °C) и протонной ($\sim 10^{-4}$ См/см при 600 °C) проводимостью, а также умеренной кислородной подвижностью (коэффициент самодиффузии кислорода $D_o \sim 10$ – $12 \cdot 10^{-10}$ см²/с при 600 °C). При этом вольфрамат неодима также имел канал быстрой диффузии кислорода по междоменным границам ($D_o \sim 10^{-6}$ см²/с при 600 °C), охватывающий около 5 % всего кислорода [13, 14]. Данные свойства способны обеспечить сопряженный перенос электронов, протонов и ионов кислорода в условиях функционирования мембраны и, соответственно, высокую водородную проницаемость мембраны.

Нанесение нанокompозита на металлические подложки с градиентной пористостью на основе Ni-Al пеносплава осуществлялось с топливной стороны мембраны из суспензии с последующей прокалкой при 1100 °C в потоке смеси аргона и водорода до достижения газоплотной структуры. На **рисушке 4** (см. с. 96) представлены снимки сканирующей микроскопии (СЭМ) среза готовой мембраны. Была отработана методика нанесения функциональных слоев так, чтобы газоплотный слой композита был одновременно тонким и обладал достаточной прочностью для выдерживания давления газового потока.

Блочный носитель катализатора сотовой структуры был изготовлен на основе фольги из фехраля с защитным слоем $\alpha-Al_2O_3$, на который был нанесен методом пропитки активный компонент ($5\%Ni + 1\%Ru/Ce_{0,35}Pr_{0,15}Sm_{0,15}Zr_{0,35}O_{2-x}$) [8, 15, 16].

Испытания мембранных реакторов в реакции ПКЭ

Полученная конструкция мембранного каталитического реактора была протестирована с варьированием параметров: концентрация и скорость подачи исходных реагентов, температурные режимы. В разных опытах концентрация этанола в подаваемой смеси

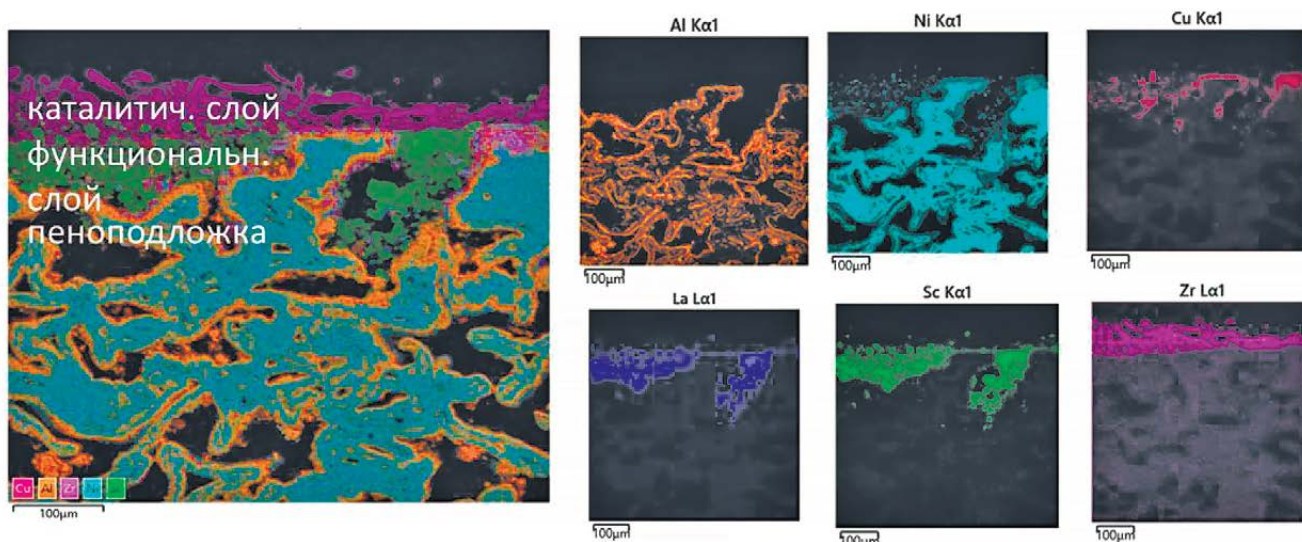
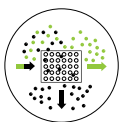


Рисунок 4 – Снимки СЭМ с элементным картированием мембраны с функциональным слоем на основе $Ni_{50}Cu_{50}/La_{0,96}Sr_{0,04}Sc_{0,03}$ [12]

была 1,5–33 % об., время контакта на блочном катализаторе варьировалось в пределах 2–10 с. За счет высокой активности каталитического блока наблюдается почти полная конверсия этанола. Показано, что оптимальными условиями подавления коксообразования являются использование смеси этанола и воды с соотношением 1:6 в низкотемпературном режиме либо с соотношением 1:4 в области средних температур [15].

Согласно данным математического моделирования процесса в каталитическом мембранном реакторе [16], важную роль в характеристиках его протекания играет не только перенос через газоплотный слой мембраны, но и газофазная диффузия в пористых слоях мембраны, которая определяет до 70 % сопротивления массопереносу и является скоростью определяющим процессом (рисунок 5).

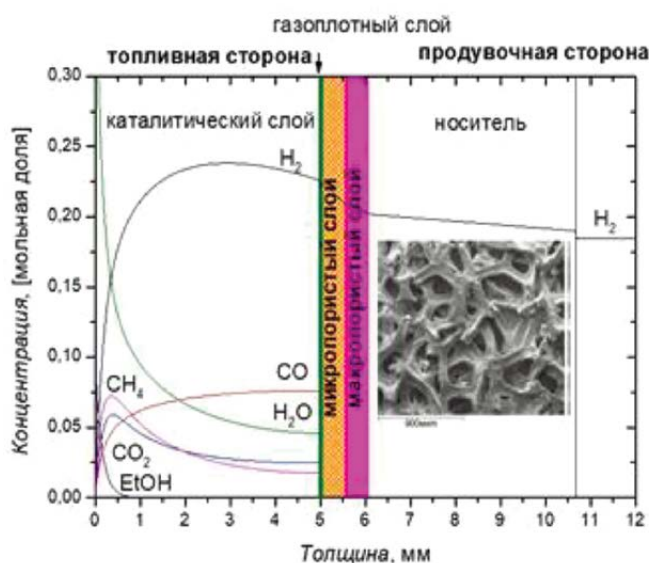


Рисунок 5 – Профиль концентрации продуктов реакции вдоль мембраны [16]

При испытании мембраны с нанесенными компонентами $Ni_{50}Cu_{50}/La_{0,96}Sr_{0,04}Sc_{0,03}$ и $Ni_{50}Cu_{50}/Nd_{5,5}WO_{11,25}$ был достигнут высокий поток водорода ~ 2 мл $H_2/(cm^2 \cdot min)$ и ~ 3 мл $H_2/(cm^2 \cdot min)$ при 700 и 800 °C соответственно, что является высоким показателем и обеспечивается высокой смешанной кислород-ионной-протонной-электронной проводимостью нанокompозитов. Для мембраны с нанесенными слоями катализатора в реакции паровой конверсии этанола проницаемость была не выше 1,2 мл $H_2/(cm^2 \cdot min)$, что показывает преимущество использования блочного катализатора [15]. Было показано, что кажущаяся энергия активации водородной проницаемости мембраны (~ 10 – 20 кДж/моль) значительно ниже кажущейся энергии активации протонной проводимости композита, из которого изготовлен функциональный (пермиселективный) слой мембраны. Согласно данным математического моделирования, это объясняется высоким влиянием массопереноса в газовой фазе в пористом носителе. Однако такие низкие значения кажущейся энергии активации позволяют сохранять высокую водородную проницаемость мембраны даже в области средних и низких температур [5–8, 15, 16].

На рисунке 6 (см. с. 97) показана зависимость водородной проницаемости асимметричной водород-проводящей мембраны от температуры и степени разбавления этанола при подаче на топливную сторону смеси этанола и паров воды, на продувочную сторону 7 Нл/ч Ar . Основными продуктами реакции паровой конверсии этанола являлись диоксид углерода, монооксид углерода и водород, метан и другие углеводороды. С повышением температуры происходил рост конверсии этанола и снижение выхода метана и других углеводородов. Блочный катализатор и его расположение относительно мембраны также влияют на характеристики каталитической реакции и выход водорода [8, 15, 16].

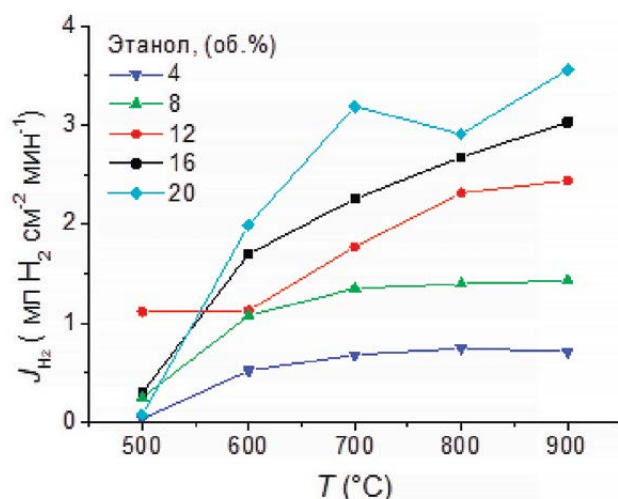


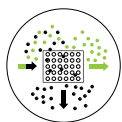
Рисунок 6 – Зависимость водородной проницаемости асимметричной водородпроводящей мембраны от температуры при проведении реакции паровой конверсии этанола, мольное соотношение паров воды к парам этанола = 4 [15]

Заключение

Использование каталитических мембранных реакторов, в которых в одном пространстве происходят каталитическая реакция превращения биотоплива и выделение продукта реакции – водорода, является одним из перспективных процессов получения водорода. Биоэтанол в качестве реагента для таких процессов рассматривается с точки зрения его доступности, дешевизны и относительно низкой токсичности. Асимметричные нанесенные водородпроводящие мембраны на основе прочных пористых носителей и тонкого функционального (перм-селективного) слоя позволяют сочетать достаточные механическую прочность и водородную проницаемость. С помощью физико-химических методов исследования, включая методы Ван-дер-По и изотопного обмена кислорода, были продемонстрированы хорошие показатели протонной, кислород-ионной и электронной проводимости материалов на основе скандата лантана, вольфрамата неодима и никель-медного сплава. Лабораторные образцы каталитических мембранных реакторов на основе водородпроводящих мембран с пермселективными слоями, изготовленными из перспективных материалов, и высокоактивных каталитических блоков показали высокую эффективность в получении водорода в реакции паровой конверсии этанола. Таким образом, разработанные каталитические мембранные реакторы представляют потенциальный интерес для получения чистого водорода.

Список источников

1. Dash S. K., Chakraborty S., Elangovan D. A brief review of hydrogen production methods and their challenges // *Energies*. 2023. V. 16. No. 3. Art. 1141.
2. Garzón Baquero J. E., Monsalve D. B. From fossil fuel energy to hydrogen energy: Transformation of fossil fuel energy economies into hydrogen economies through social entrepreneurship // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. V. 54. P. 574–585.
3. Арутюнов В. С. Роль газохимических технологий в водородной энергетике // Получение, хранение и применение водорода. Новые идеи и перспективные разработки / Под ред. С. М. Алдошина, А. Л. Максимова, В. С. Арутюнова, И. В. Седова. Москва: РАН, 2023. С. 7–21.
4. Xiang Y., Xin R., Fan X. Catalytic conversion of bioethanol to value-added chemicals and fuels: A review // *Resources Chemicals and Materials*. 2023. V. 1. No. 1. P. 47–68.
5. Sadykov V. A., Krasnov A. V., Fedorova Y. E., Lukashevich A. I., Bepalko Y. N., Ereemeev N. F., Skriabin P. I., Valeev K. R., Smorygo O. L. Novel nanocomposite materials for oxygen and hydrogen separation membranes // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. No. 25. P. 13575–13585.
6. Sadykov V. A., Ereemeev N. F., Fedorova Y. E., Krasnov A. V., Bobrova L. N., Bepalko Y. N., Lukashevich A. I., Skriabin P. I., Smorygo O. L., Van Veen A. C. Design and performance of asymmetric supported membranes for oxygen and hydrogen separation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. No. 3. P. 20222–20239.
7. Садыков В. А., Симонов М. Н., Беспалко Ю. Н., Боброва Л. Н., Еремеев Н. Ф., Арапова М. В., Смаль Е. А., Мезенцева Н. В., Павлова С. Н. Дизайн и характеристика нанокompозитных катализаторов трансформации биотоплив в синтез-газ и водород в структурированных реакторах и мембранах // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 5. С. 588–611.
8. Bobrova L., Ereemeev N., Vernikovskaya N., Sadykov V., Smorygo O. Effect of asymmetric membrane structure on hydrogen transport resistance and performance of a catalytic membrane reactor for ethanol steam reforming // *Membranes*. 2021. V. 11. No. 5. P. 332:1–29.
9. Cheng H. Dual-Phase Mixed Protonic-Electronic Conducting Hydrogen Separation Membranes: A Review // *Membranes*. 2022. V. 12. No. 7.
10. Liang W., Zhang Y., Hu T., Jiang H. Enhanced H₂ production by using La_{5.5}W_{0.11}.₂₅-δ-La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.3}-δ mixed oxygen ion-proton-electron triple-conducting membrane // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. No. 66. P. 33143–33151.
11. Fontaine M., Norby T., Larring Y., Grande R., Bredesen R. Oxygen and hydrogen separation membranes based on dense ceramic conductors // *Membrane Science and Technology*, Volume – Elsevier; Editors: R. Mallada and M. Menéndez. 2008. P. 401–458.
12. Харина С. Н., Беспалко Ю. Н., Еремеев Н. Ф., Кригер Т. А., Симонов М. Н., Садыков В. А. Синтез и исследование композитных материалов для каталитических мембран с селективной водородной проницаемостью // *Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии*. VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция: сборник тезисов докладов, 16–18 мая 2023 г., Омск. С. 117–118.
13. Ereemeev N. F., Bepalko Y. N., Sadovskaya E. M., Skriabin P. I., Krieger T. A., Ishchenko A. V., Sadykov V. A. Structural and transport properties of Nd tungstates and their composites with Ni_{0.5}Cu_{0.5}O obtained by mechanical activation // *Dalton Transactions*. 2022. V. 51. No. 19. P. 7705–7714.
14. Sadykov V., Bepalko Y., Sadovskaya E., Krieger T., Belyaev V., Ereemeev N., Mikhailenko M., Bryazgin A., Korobeynikov M., Ulihin A., Uvarov N. Structural and transport properties of e-beam sintered lanthanide tungstates and tungstates-molybdates // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. No. 19. 3282:1–11.



15. Ereemeev N., Krasnov A., Bespalko Y., Bobrova L., Smorygo O., Sadykov V. An experimental performance study of a catalytic membrane reactor for ethanol steam reforming over a metal honeycomb catalyst // *Membranes*. 2021. V. 11. No. 10. P. 790:1–21.
16. Bobrova L., Vernikovskaya N., Ereemeev N., Sadykov V. Model-based performance analysis of membrane reactor with ethanol steam reforming over a monolith // *Membranes*. 2022. V. 12. No. 8. P. 741:1–24.

References

1. Dash S. K., Chakraborty S., Elangovan D. A brief review of hydrogen production methods and their challenges // *Energies*. 2023. V. 16. No. 3. Art. 1141.
2. Garzón Baquero J. E., Monsalve D. B. From fossil fuel energy to hydrogen energy: Transformation of fossil fuel energy economies into hydrogen economies through social entrepreneurship // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. V. 54. P. 574–585.
3. Arutyunov V. S. The role of gas chemical technologies in hydrogen energy // *Production, storage and use of hydrogen. New ideas and promising developments* / Ed. C. M. Aldoshina, A. L. Maksimova, V. S. Arutyunova, I. V. Sedova. Moscow: RAS, 2023. P. 7–21. (In Russ.)
4. Xiang Y., Xin R., Fan X. Catalytic conversion of bioethanol to value-added chemicals and fuels: A review // *Resources Chemicals and Materials*. 2023. V. 1. No. 1. P. 47–68.
5. Sadykov V. A., Krasnov A. V., Fedorova Y. E., Lukashevich A. I., Bespalko Y. N., Ereemeev N. F., Skriabin P. I., Valeev K. R., Smorygo O. L. Novel nanocomposite materials for oxygen and hydrogen separation membranes // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. No. 25. P. 13575–13585.
6. Sadykov V. A., Ereemeev N. F., Fedorova Y. E., Krasnov A. V., Bobrova L. N., Bespalko Y. N., Lukashevich A. I., Skriabin P. I., Smorygo O. L., Van Veen A. C. Design and performance of asymmetric supported membranes for oxygen and hydrogen separation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. No. 3. P. 20222–20239.
7. Sadykov V. A., Simonov M. N., Bespalko Yu. N., Bobrova L. N., Ereemeev N. F., Arapova M. V., Smal E. A., Mezentseva N. V., Pavlova S. N. Design and characterization of nanocomposite catalysts for the transformation of biofuels into synthesis gas and hydrogen in structured reactors and membranes // *Kinetics and Catalysis*. 2019. V. 60. No. 5. P. 588–611. (In Russ.)
8. Bobrova L., Ereemeev N., Vernikovskaya N., Sadykov V., Smorygo O. Effect of asymmetric membrane structure on hydrogen transport resistance and performance of a catalytic membrane reactor for ethanol steam reforming // *Membranes*. 2021. V. 11. No. 5. P. 332:1–29.
9. Cheng H. Dual-Phase Mixed Protonic-Electronic Conducting Hydrogen Separation Membranes: A Review // *Membranes*. 2022. V. 12. No. 7.
10. Liang W., Zhang Y., Hu T., Jiang H. Enhanced H₂ production by using La_{5.5}WO_{11.25}-δ-La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃-δ mixed oxygen ion-proton-electron triple-conducting membrane // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. No. 66. P. 33143–33151.
11. Fontaine M., Norby T., Larring Y., Grande R., Bredesen R. Oxygen and hydrogen separation membranes based on dense ceramic conductors // *Membrane Science and Technology, Volume – Elsevier*; Editors: R. Mallada and M. Menéndez. 2008. P. 401–458.
12. Kharina S. N., Bespalko Yu. N., Ereemeev N. F., Kriger T. A., Simonov M. N., Sadykov V. A. Synthesis and study of composite materials for catalytic membranes with selective hydrogen permeability // *Chemistry under the sign of SIGMA: research, innovation, technology. VII All-Russian Scientific Youth School-Conference: collection of abstracts of reports, May 16–18, 2023, Omsk*. P. 117–118. (In Russ.)
13. Ereemeev N. F., Bespalko Y. N., Sadovskaya E. M., Skriabin P. I., Krieger T. A., Ishchenko A. V., Sadykov V. A. Structural and transport properties of Nd tungstates and their composites with Ni_{0.5}Cu_{0.5}O obtained by mechanical activation // *Dalton Transactions*. 2022. V. 51. No. 19. P. 7705–7714.
14. Sadykov V., Bespalko Y., Sadovskaya E., Krieger T., Belyaev V., Ereemeev N., Mikhailenko M., Bryazgin A., Korobeynikov M., Ulihin A., Uvarov N. Structural and transport properties of e-beam sintered lanthanide tungstates and tungstates-molybdates // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. No. 19. 3282:1–11.
15. Ereemeev N., Krasnov A., Bespalko Y., Bobrova L., Smorygo O., Sadykov V. An experimental performance study of a catalytic membrane reactor for ethanol steam reforming over a metal honeycomb catalyst // *Membranes*. 2021. V. 11. No. 10. P. 790:1–21.
16. Bobrova L., Vernikovskaya N., Ereemeev N., Sadykov V. Model-based performance analysis of membrane reactor with ethanol steam reforming over a monolith // *Membranes*. 2022. V. 12. No. 8. P. 741:1–24.

Информация об авторах

Юлия Николаевна Беспалко, кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Никита Федорович Еремеев, кандидат химических наук, научный сотрудник

Алексей Вячеславович Краснов, инженер

Екатерина Михайловна Садовская, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Людмила Николаевна Боброва, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Михаил Александрович Михайленко, кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Михаил Васильевич Коробейников, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Владислав Александрович Садыков, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник

Information about the authors

Yulia N. Bespalko, candidate of chemical sciences, senior researcher

Nikita F. Ereemeev, candidate of chemical sciences, researcher

Alexey V. Krasnov, engineer

Ekaterina M. Sadovskaya, candidate of technical sciences, senior researcher

Lyudmila N. Bobrova, candidate of technical sciences, senior researcher

Mikhail A. Mikhailenko, candidate of chemical sciences, senior researcher

Mikhail V. Korobeynikov, candidate of technical sciences, senior researcher

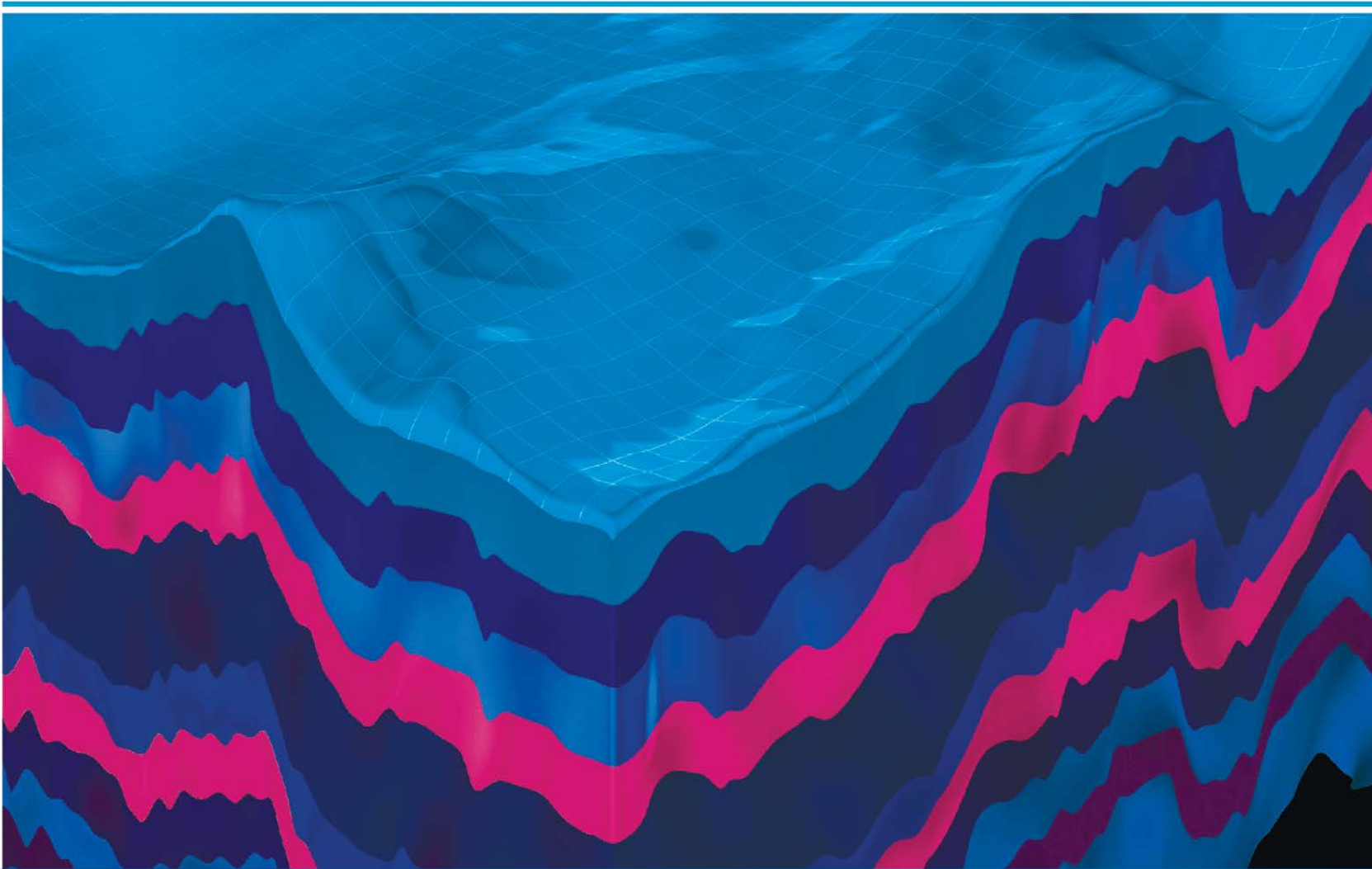
Vladislav A. Sadykov, doctor of chemical sciences, professor, chief researcher

Статья поступила в редакцию 01.02.2024; одобрена после рецензирования 20.02.2024; принята к публикации 07.03.2024.
The article was submitted 01.02.2024; approved after reviewing 20.02.2024; accepted for publication 07.03.2024.



Геомодель 2024

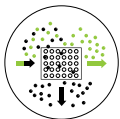
26-я конференция по вопросам геологоразведки
и разработки месторождений нефти и газа



ОКОНЧАНИЕ ПРИЕМА ТЕЗИСОВ – 15 МАЯ 2024 г.

9-12 СЕНТЯБРЯ 2024 Г. / ГЕЛЕНДЖИК, РОССИЯ

www.geomodel.ru



Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 100–106

Научная статья

УДК 544.6.018.464:544.478.01

EDN UIDJVL

МЕМБРАННЫЕ КОНТАКТОРЫ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ЭТИЛЕН/ЭТАН НА ОСНОВЕ ОЛЕФИН-СЕЛЕКТИВНЫХ ГИДРОФОБНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

Е. А. Грушевенко¹, П. О. Токарев², И. Л. Борисов³, Т. С. Анохина⁴, С. Д. Баженов⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

¹evgrushevenko@ips.ac.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0995-1526>

²tokarevpo@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0009-0007-9843-6847>

³boril@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

⁴tsanokhina@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7963-1379>

⁵sbazhenov@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>

Аннотация. Селективное выделение олефинов из смеси с парафинами является важной задачей нефтехимии. Мембранная абсорбция-десорбция олефинов с применением водных растворов солей серебра в качестве селективного абсорбента является перспективной альтернативой дистилляционному разделению. Разработка мембран, обеспечивающих дополнительный селективный перенос этилена, является важной практической задачей. В данной работе представлено сравнение переноса этилена через гидрофобную мембрану из полиоктилметилсилоксана, наполненную наночастицами серебра (9 % масс.), и гидрофильную мембрану на основе альгината серебра, содержащую серебро как в виде

противоиона альгиновой кислоты, так и в форме наночастиц (55 % масс.). Сравнение эффективности переноса этилена через мембраны обоих типов проведено в мембранном контакторе газ-жидкость при разделении бинарных смесей этилен/этан с различной концентрацией этилена (2,5–19 % об.). Показано, что при одинаковой скорости подачи газовой смеси и жидкого абсорбента (водного раствора нитрата серебра) массоперенос этилена и селективность его выделения максимальны при использовании гидрофильной мембраны Alg Ag: при разделении смеси, содержащей 19 % об. этилена, коэффициент его массопереноса составил 2000 GPU при достижении фактора разделения этилен/этан 21.

Ключевые слова: олефин-селективная мембрана, альгинат серебра, полиоктилметилсилоксан, мембранный контактор газ-жидкость, олефин, парафин, разделение

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке РЦНИ (РФФИ) и INSF, номер проекта 20-58-56026.

Для цитирования: Грушевенко Е. А., Токарев П. О., Борисов И. Л., Анохина Т. С., Баженов С. Д. Мембранные контакторы газ-жидкость для разделения смеси этилен/этан на основе олефин-селективных гидрофобных и гидрофильных композиционных мембран // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 100–106. EDN UIDJVL.

© Грушевенко Е. А., Токарев П. О., Борисов И. Л., Анохина Т. С., Баженов С. Д., 2024

© Grushevenko E. A., Tokarev P. O., Borisov I. L., Anokhina T. S., Bazhenov S. D., 2024

Original article

UDC 544.6.018.464:544.478.01

EDN UIDJVL

GAS-LIQUID MEMBRANE CONTACTORS BASED ON OLEFIN-SELECTIVE HYDROPHOBIC AND HYDROPHILIC COMPOSITE MEMBRANES FOR THE SEPARATION OF ETHYLENE/ETHANE MIXTURES

E. A. Grushevenko¹, P. O. Tokarev², I. L. Borisov³, T. S. Anokhina⁴, S. D. Bazhenov⁵

^{1,2,3,4,5}A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

¹evgrushevenko@ips.ac.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0995-1526>

²tokarevpo@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0009-0007-9843-6847>

³boril@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

⁴tsanokhina@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7963-1379>

⁵sbazhenov@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>

Abstract. The selective separation of olefins from mixtures with paraffins is a significant task in petrochemistry. The use of membrane gas absorption/desorption for the separation of olefins with aqueous solutions of silver salts as a selective solvent, in contrast to distillation, represents a promising alternative. The development of membranes that provide additional selective ethylene mass transfer represents an important practical challenge. This paper presents a comparison of ethylene transfer through hydrophobic membranes made from poly (octylmethylsiloxane), filled with silver nanoparticles (9% wt.), and hydrophilic membranes based on silver alginate, which contain silver both as

alginate counter-ion and as nanoparticles (55 % wt.). The efficiency of ethylene transfer through both types of membrane was evaluated in a gas-liquid contactor while separating ethylene-ethane binary mixtures with various concentrations of ethylene (2.5–19 %). It has been demonstrated that, at the same gas mixture and solvent (an aqueous solution of silver nitrate) flowrates, mass transfer of ethylene and its selectivity are maximized when using an Alg Ag hydrophilic membrane. During the separation of a mixture containing 19 % vol. of ethylene, the mass-transfer coefficient for ethylene reached 2000 GPU and the ethylene/ethane separation ratio was 21.

Keywords: olefin-selective membrane, composite membrane, silver alginate, polyoctylmethylsiloxane, gas-liquid membrane contactor, olefin, paraffin, separation

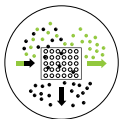
Funding: the reported study was funded by RCSI (RFBR) and INSF, project number 20-58-56026.

For citation: Grushevenko E. A., Tokarev P. O., Borisov I. L., Anokhina T. S., Bazhenov S. D. Gas-liquid membrane contactors based on olefin-selective hydrophobic and hydrophilic composite membranes for the separation of ethylene/ethane mixtures. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):100-106. (In Russ.). EDN UIDJVL.

Введение

Разделение предельных и непредельных углеводородов, в частности этана и этилена, – важнейшая задача в нефтехимической промышленности. Этилен является основным сырьем для получения базовых поли-

меров и полимеров специального назначения, а также широко используется для синтеза целого спектра органических веществ. Основной проблемой при разделении молекул олефинов и парафинов с одинаковым числом атомов углерода является небольшая разница



в их температурах кипения. Этим обусловлены высокие капитальные и энергетические затраты в процессе их разделения методом низкотемпературной дистилляции при повышенных давлениях, где используются металлоемкие колонные аппараты тарельчатого либо насадочного типа [1]. Альтернативой дистилляционному разделению может служить технология мембранной абсорбции олефинов, в которой объединяются преимущества абсорбционного метода разделения (непрерывность процесса и высокая селективность поглощения олефинов водными растворами солей переходных металлов, в частности серебра) и достоинства мембранных технологий (известная и постоянная площадь массообмена, компактность за счет высокой удельной поверхности массопереноса, модульность, отсутствие прямого смешения фаз, широкий диапазон и независимость регулирования потоков газовой и жидкой фаз). В данном случае селективность разделения олефинов и парафинов, помимо избирательной растворимости в жидком абсорбенте, может быть дополнительно повышена за счет специфической селективности мембраны по отношению к непредельному углеводороду (этилену). Такая комбинация позволяет увеличить перенос этилена в мембранном контакторе при сохранении минимальных затрат энергии на разделительный процесс [2]. В качестве жидких абсорбентов олефинов применяют водные растворы солей серебра, в частности нитраты [3, 4] и тетрафторбораты [5] или ионные жидкости [6, 7]. Соли серебра способны образовывать комплексы с олефинами, тем самым обеспечивая их селективное выделение из газовых смесей. В этой связи введение ионов или наночастиц серебра в матрицу мембранного материала может повысить селективность и проницаемость мембраны по олефинам, что, в свою очередь, позволит интенсифицировать его массоперенос в мембранно-абсорбционной системе [8].

Разработка гибридной мембраны, обладающей избирательной селективностью по этилену, для мембранного контактора газ-жидкость является нетривиальной задачей. В данном случае необходим подбор совместимых олефин-селективных добавок наночастиц или ионов серебра и полимерных матриц [9]. Например, в случае гидрофильных полимерных матриц, таких как поливиниловый спирт или полиэтиленоксид, требуется добавка, стабилизирующая серебро в ионной форме [10, 11]. Данная проблема представляется существенной в случае применения мембраны в процессе мембранного газоразделения, однако в случае мембранной абсорбции/десорбции олефинов роль стабилизатора может выполнять абсорбент. Интересным представляется применение в качестве мембранных материалов полиэлектролитов, где противоионом функциональным группам полимерной матрицы может быть катион серебра, например альгинат серебра [12], который ранее не был изучен в процессе мембранной абсорбции олефинов. В случае гидрофобных полимерных матриц, таких как полидиметилсилоксан (ПДМС) и полиоктилметилсилоксан (ПОМС), существование серебра в ионной форме не обнаружено,

однако продемонстрирована возможность введения наночастиц серебра, которые также позволяют интенсифицировать перенос этилена через мембрану [13, 14]. В данной работе впервые представлено сравнение массопереноса этилена в мембранном контакторе газ-жидкость с применением композиционных мембран с тонким гидрофильным слоем из альгината серебра (Alg Ag) и тонким гидрофобным слоем из ПОМС, наполненного наночастицами серебра (ПОМС-Ag).

Получение Ag-содержащих гидрофобных мембран

Синтез гидрофобного ПОМС-Ag проводили по реакции гидросилилирования согласно одностадийной методике, описанной в работе [14]. На первом этапе полиметилгидросилоксан (ПМГС, $M_n = 1900$ г/моль (ABCR, Germany)), 1-октен (98 % масс., Sigma-Aldrich, USA), 1,7-октадиен (98 % масс., Sigma-Aldrich, USA) смешивают в мольном отношении ПМГС:1-октен:1,7-октадиен – 10:9,4:2,6 в присутствии 2,3 % масс. катализатора Карстеда в растворе изооктана (Химмед, ХЧ). Полученный раствор перемешивают в течение двух часов при 60 °С. Затем в реакционную смесь вводят полидиметилсилоксан (ПДМС, $M_n = 25\ 000$ г/моль (Sigma-Aldrich, USA)), растворенный в изооктане. Перемешивание при 60 °С продолжают в течение одного часа. По истечении этого времени в реакционную смесь добавляют 3 % раствор ПМГС в изооктане (при этом добавленное количество ПМГС составляет 8 % масс. от исходного количества ПМГС). Перемешивание раствора продолжается при 60 °С до достижения вязкости реакционной смеси 15 МПа·с. Суммарная концентрация ПОМС в растворе изооктана составляет 12,5 % масс. На втором этапе осуществляли введение наночастиц серебра путем дисперсии твердой соли $AgBF_4$ (Sigma-Aldrich, USA) в ультразвуковой ванне в течение 20 минут. Селективный слой ПОМС-Ag на поверхность плоской подложки МФФК-1 (Владипор, РФ) наносили методом касания (kiss-coating). Данный метод нанесения позволяет минимизировать толщину селективного слоя и затекание раствора селективного слоя в поры мембран за счет того, что подложка контактирует только с поверхностью формовочного раствора селективного слоя (полимерного геля ПОМС). Полученную мембрану сушили при 100 °С в течение 12 часов. Полученные композиционные мембраны обозначены как ПОМС/МФФК.

Количественное содержание серебра в матрице ПОМС было подтверждено методом рентгенофлуоресцентного анализа с дисперсией по длине волны на последовательном рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL PERFORM'X (Thermo Fischer Scientific) с использованием родиевой трубки. Содержание серебра в матрице ПОМС составило 10 % масс.

Рентгеновские дифракционные спектры образцов получены на рентгеновской установке Rigaku Rotaflex RU-200 с вращающимся медным анодом (CuK α -излучение, Ni-фильтр), режим работы установки: 30 кВ – 100 мА. Рентгеновская съемка проводилась с помощью горизонтального широкоугольного гониометра Rigaku D/MAX-RC по схеме Брэгга – Brentano в гео-

метрии θ – 2θ . Сканирование проводилось в угловом диапазоне 5–55 град. по 2θ со скоростью 2 град/мин и с шагом 0,04 град. В качестве детектора дифрагированного рентгеновского излучения выступал сцинтилляционный счетчик. На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что в матрице ПОМС диспергированы наночастицы серебра размером 8 нм.

Получение Ag-содержащих гидрофильных мембран

Для введения в матрицу гидрогеля на основе альгиновой кислоты активного компонента (серебра) был выбран нитрат серебра (95 %, Химмед, Россия) в качестве прекурсора. Альгинат натрия был приобретен у Rhône-Poulenc (Париж, Франция) и использован без дополнительной очистки. Молекулярная масса полимера составила $M_w = 1,2 \times 10^6$, соотношение β -D-маннуровой (M) и α -L-гулуриновой (G) кислот, равное $M/G = 5,5$. Мембраны из альгината серебра были приготовлены методом «инверсии фаз». Водную композицию альгината натрия (3 % масс.) наносили на плоскую листовую пористую мембрану МФК-1 с помощью ракеля с толщиной зазора 200 мкм. Время воздействия сшивающего агента – 0,7M раствора нитрата серебра в воде – составляло 30 минут.

На основании данных элементного анализа определено содержание серебра в полимерной матрице альгината, которое составило 55 % масс. Исходя из стехиометрии взаимодействия нитрата серебра и аль-

гината натрия, теоретически возможное количество ионов серебра составило бы 38 % масс. В этой связи логично предположить, что в данной полимерной системе серебро находится не только в форме катиона, но и в форме металлического серебра. Из литературы известно, что полисахариды являются мягкими восстановителями [15], что приводит к постепенному превращению катионов серебра в его атомы. Образование «сшивающих» мостиков в полимере оказывается возможным благодаря образованию ионных связей, а также хелатов по гидроксильным группам альгината и d-орбиталям серебра, что уже было выявлено на примере другого полисахарида – хитозана [16]. Ранее в работе [12] на основании данных координационной и оптической спектроскопии было подтверждено внедрение серебра в матрицу альгината не только в ионной форме, но и в форме наночастиц при осаждении пленок альгината натрия в концентрированные растворы нитрата серебра.

Сравнение массопереноса этилена и этана в мембранных контакторах газ-жидкость с гидрофобными и гидрофильными мембранами

Схема лабораторной установки для изучения процесса разделения смесей этилена и этана в лабораторном мембранном контакторе газ-жидкость на основе гидрофобных и гидрофильных мембран представлена на **рисунке 1** и аналогична представленной в работе [4].

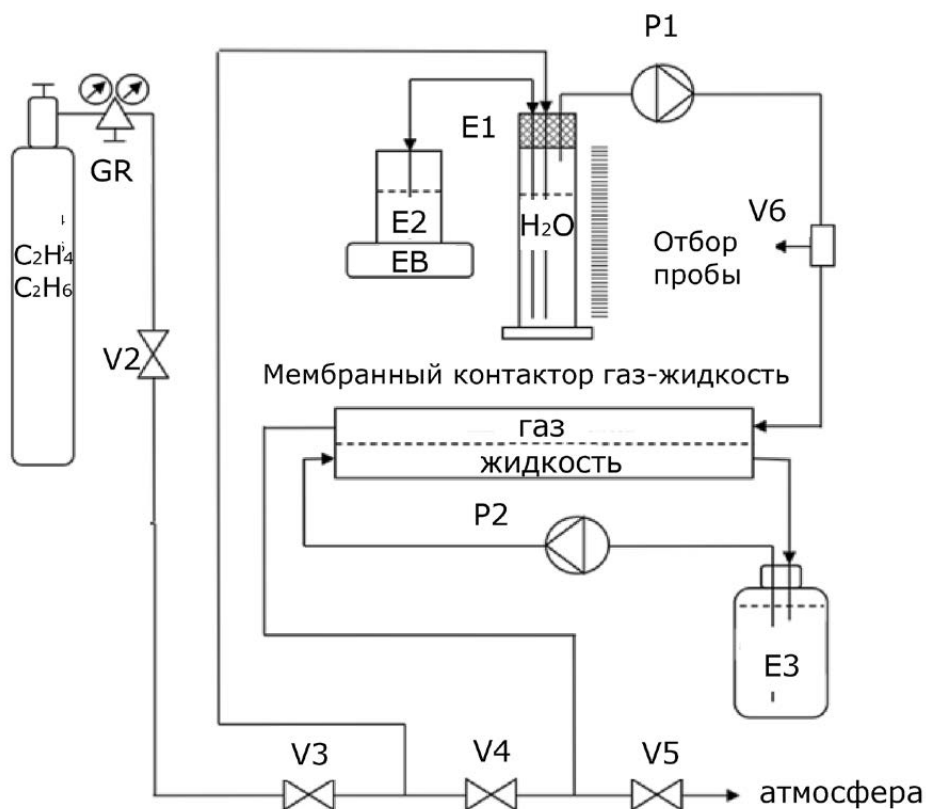
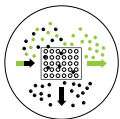


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки мембранного контактора газ-жидкость для разделения этилена и этана. GR – газовые редукторы; P1, P2 – перистальтические насосы; E1, E2, E3 – емкости; EB – электронные весы; V1–V6 – вентили



Эксперименты проводили следующим образом: емкость E1 заполняли водой через вентиль V6 до появления воды в емкости E2. После этого выходное давление в газовом редукторе GR1 выставляли на значение 0,5 атм. Предварительно рассчитанное количество этилена подавали в емкость E1 с помощью вентиля V2 и V3; при этом соответствующий объем воды переходил из емкости E1 в емкость E2. Для продувки газового канала мембранного контактора газ-жидкость газовой смесью из градуированного цилиндра ГР открывали вентиль V6 и включали перистальтический насос P1. После нескольких (3-4) повторяющихся циклов продувки вентили V3 и V6 закрывали, открывали вентиль V4 и включали перистальтические насосы P1 и P2. В течение всего времени проведения экспериментов через пробоотборник проводился регулярный отбор проб для хроматографического анализа. Одновременно с этим измеряли убыль массы воды в стакане E2 в соответствии с показаниями электронных весов EB, другими словами, убыль объема газовой смеси в газовом канале мембранного контактора газ-жидкость.

Входной поток газовой смеси (бинарная смесь этилен/этан с содержанием этилена 2,5–19 % об.) подавали со стороны пористой подложки (давление газовой фазы 1,6 ата). Объем газовой фазы составлял 1000 мл. Расход газовой фазы – 5 мл/мин. Абсорбент этилена (0,7Н водный раствор AgNO₃) подавали со стороны селективного слоя композиционной мембраны. Приготовление водных растворов осуществляли путем растворения необходимой навески соли в дистиллированной воде. Объем раствора составлял 1000 мл. Давление жидкой фазы – 1,12 ата для предотвращения образования пузырьков газа у поверхности мембраны. Расход жидкой фазы – 5 мл/мин. Отбор проб на анализ осуществляли каждые 30 минут. Жидкий абсорбент и газовая смесь приводились в контакт в мембранном контакторе в режиме противотока. Течение газовой смеси и жидкого абсорбента осуществлялось в рециркуляционном режиме с заданными скоростями.

Анализ состава газовой смеси проводили на газовом хроматографе «Газохром-2000» (Хроматэк, Россия). Хроматограф оснащен детектором теплопроводности и насадочной колонкой, заполненной 20 % масс. гептадеканом на диатомитовом носителе. Анализ газовой пробы объемом 0,5 мл проводился в следующем режиме: температура термостата крана-дозатора – 50 °С, температура термостата колонок – 50 °С, температура термостата детекторов – 160 °С, расход газа-носителя (гелий) – 30 мл/мин.

Мольный поток компонента газовой смеси (л/(м²ч)) в контакторе определялся по формуле (1):

$$J_i = \frac{V_i(0) - V_i(t)}{t \cdot A} \frac{273}{T \theta_0}, \quad (1)$$

где T – температура эксперимента; t – расчетное время эксперимента; $V_i(0)$ – начальный объем газа; $V_i(t)$ – объем газа в момент времени t ; A – площадь поверхности раздела фаз, равная 20 см².

Проницаемость компонента газовой смеси рассчитывали как отношение потока компонента газовой смеси к трансмембранной разнице парциальных давлений газа. Коэффициент массопереноса в газовой фазе K (см/с) может быть рассчитан по формуле (2):

$$K_i = \frac{J_i}{\Delta x_i} \frac{RT}{p}, \quad (2)$$

где J_i – мольный поток газообразного этилена, определенный по уравнению (4); (Δx_i) – среднелогарифмическая разность концентраций этилена в разделяемой газовой смеси и пермеате; R – универсальная газовая постоянная; p – общее давление газа в разделяемой смеси. Коэффициент массопереноса определяли в GPU – gas permeance units (1 GPU = 10⁻⁶ см³(н.у.)/(см² с см Hg)).

Поскольку жидкий абсорбент находится в избытке, то концентрацией газа в жидкости можно пренебречь [17]. Тогда выражение для (Δx_i) соответствует формуле (3):

$$\overline{\Delta x_i} = \frac{x_i(0) - x_i(t)}{\ln(x_i(0)/x_i(t))}, \quad (3)$$

Здесь $x_i(0)$ – начальная мольная концентрация компонента газовой смеси на входе в мембранный контактор; $x_i(t)$ – мольная концентрация компонента газовой смеси после нахождения ее в контакторе в течение периода времени t .

Величина фактора разделения (селективности разделения) смеси этилен/этан в мембранном контакторе определяется по формуле (4):

$$\alpha = K_{C_2H_4}/K_{C_2H_6}. \quad (4)$$

Сравнение эффективности функционирования контакторов газ-жидкость на основе мембран обоих типов проводили при различных концентрациях этилена в разделяемой смеси. Поскольку ключевыми индикаторами работы мембранного контактора в режиме абсорбции являются коэффициент массопереноса этилена и фактор разделения, то именно эти величины были взяты за основу сравнения работы гидрофобной мембраны ПОМС-Ag и гидрофильной мембраны Alg Ag. Результаты сравнения представлены на **рисунке 2** (см. с. 105).

Обнаружено, что массоперенос этилена через гидрофильную мембрану Alg Ag протекает более эффективно. Это связано как с большим количеством переносчика этилена (серебра) в материале гидрофильной мембраны, так и с тем, что ионная форма серебра при транспорте этилена более предпочтительна, чем его наночастицы. При низких концентрациях этилена (2,5–5 % об.) коэффициент массопереноса C₂H₄ для двух типов мембран сопоставим. Селективность выделения этилена из смеси с этаном также имеет выраженную концентрационную зависимость: при снижении концентрации этилена с 20 до 2,5 % об. в исходной смеси селективность снижается почти в четыре раза. Фактор разделения газовой смеси в контакторе на основе гидрофильной мем-

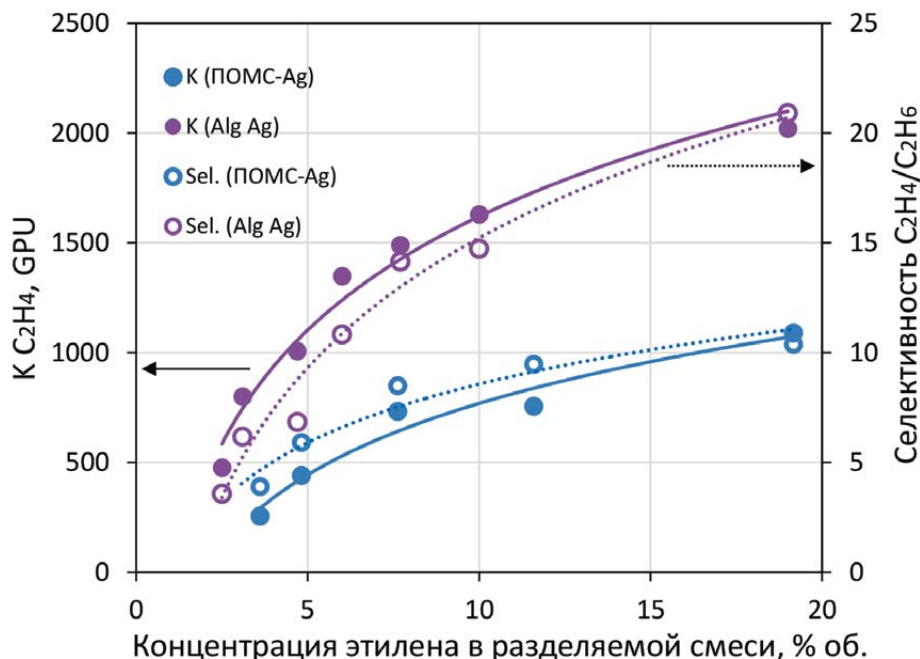


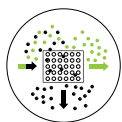
Рисунок 2 – Сравнение коэффициентов массопереноса этилена $K_{C_2H_4}$ и фактора разделения (селективности разделения) бинарной смеси этилен/этан в мембранных контакторах на основе гидрофобной мембраны ПОМС-Аg (синий) и гидрофильной мембраны Аlg Аg (фиолетовый)

мембраны Аlg Аg в два раза выше фактора разделения для контактора на основе гидрофобной мембраны ПОМС-Аg во всем исследованном диапазоне концентраций. Различие переноса C_2H_4 через гидрофобную и гидрофильную мембрану также может быть вызвано различным смачиванием поверхности мембраны жидким абсорбентом, который обеспечивает минимальную концентрацию этилена под мембраной. В случае гидрофобной мембраны ПОМС-Аg смачивание поверхности селективного слоя мембраны может быть неполным, вследствие чего отвод этилена в абсорбент может быть затруднен. На основании полученных данных можно утверждать, что применение гидрофильной мембраны в мембранном абсорбере для извлечения этилена из смеси с этаном позволяет достичь лучших транспортных и разделительных характеристик в сравнении с абсорбером на гидрофобной мембране.

Заключение

Применение мембранных контакторов газ-жидкость для селективного разделения смесей предельных и непредельных углеводородов на примере смеси этилен/этан является перспективной альтернативой традиционной криогенной дистилляции. Разработка мембран, обеспечивающих селективный массоперенос этилена, является важной практической задачей. В данной работе представлено сравнение компози-

онных мембран с тонкими слоями из гидрофобного полиоктилметилсилоксана, наполненного наночастицами серебра (9 % масс.), и гидрофильного альгината серебра, содержащего серебро как в виде противоиона альгиновой кислоты, так и в форме наночастиц (55 % масс.). Сравнение эффективности массопереноса этилена при применении мембран обоих типов проведено в мембранном контакторе газ-жидкость при различной концентрации этилена в разделяемой смеси (2,5–19 % об.). Показано, что при одинаковой скорости подачи газовой смеси и жидкого абсорбента (водного раствора нитрата серебра) массоперенос этилена и селективность его выделения максимальны при использовании гидрофильной мембраны Аlg Аg: при разделении смеси, содержащей 19 % об. этилена, коэффициент его массопереноса составил 2000 GPU при достижении фактора разделения смеси этилен/этан 21. Для мембранного контактора газ-жидкость с применением композиционной мембраны с тонким слоем из гидрофобного ПОМС-Аg данные показатели вдвое меньше. Полученные результаты связаны как с большим количеством переносчика этилена (серебра) в гидрофильной мембране, так и с лучшим смачиванием поверхности мембраны абсорбентом. Можно утверждать, что применение мембранного контактора на основе гидрофильных мембран для выделения этилена из смеси с этаном является предпочтительным.



Список источников / References

1. Bazhenov S. D., Bilyukevich A. V., Volkov A. V. Gas-Liquid Hollow Fiber Membrane Contactors for Different Applications // *Fibers*. 2018. V. 6. Art. 76.
2. Pabby A. K., Sastre A. M. State-of-the-Art Review on Hollow Fibre Contactor Technology and Membrane-Based Extraction Processes // *Journal of Membrane Science*. 2013. V. 430. P. 263–303.
3. Ghasem N., Al-Marzouqi M., Ismail Z. Gas-Liquid Membrane Contactor for Ethylene/Ethane Separation by Aqueous Silver Nitrate Solution // *Separation and Purification Technology*. 2014. V. 127. P. 140–148.
4. Ovcharova A., Vasilevsky V., Borisov I., Bazhenov S., Volkov A., Bilyukevich A., Volkov V. Polysulfone Porous Hollow Fiber Membranes for Ethylene-Ethane Separation in Gas-Liquid Membrane Contactor // *Separation and Purification Technology*. 2017. V. 183. P. 162–172.
5. Ortiz A., Gorri D., Irabien Á., Ortiz I. Separation of Propylene/Propane Mixtures Using Ag⁺-RTIL Solutions. Evaluation and Comparison of the Performance of Gas-Liquid Contactors // *Journal of Membrane Science*. 2010. V. 360. P. 130–141.
6. Fallanza M., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I. Effect of Liquid Flow on the Separation of Propylene/Propane Mixtures with a Gas/Liquid Membrane Contactor Using Ag⁺-RTIL Solutions // *Desalination and Water Treatment*. 2011. V. 27. P. 123–129.
7. Friess K., Izák P., Kárászová M., Pasichnyk M., Lanč M., Nikolaeva D., Luis P., Jansen J.C. A Review on Ionic Liquid Gas Separation Membranes // *Membranes*. 2021. V. 11. No. 2. Art. 97.
8. Zarca R., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I. A Practical Approach to Fixed-Site-Carrier Facilitated Transport Modeling for the Separation of Propylene/Propane Mixtures through Silver-Containing Polymeric Membranes // *Separation and Purification Technology*. 2017. V. 180. P. 82–89.
9. Campos A. C. C., dos Reis R. A., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I. A perspective of solutions for membrane instabilities in olefin/paraffin separations: a review // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018. V. 57. No. 31. P. 10071–10085.
10. Park Y. S., Chun S., Kang Y. S., Kang S. W. Durable Poly(Vinyl Alcohol)/AgBF₄/Al(NO₃)₃ Complex Membrane with High Permeance for Propylene/Propane Separation // *Separation and Purification Technology*. 2017. V. 174. No. 3. P. 39–43.
11. Song D., Kang Y. S., Kang S. W. Highly Permeable and Stabilized Olefin Transport Membranes Based on a Poly(Ethylene Oxide) Matrix and Al(NO₃)₃ // *Journal of Membrane Science*. 2015. V. 474. P. 273–276.
12. Dmitrieva E., Grushevenko E., Razlataya D., Golubev G., Rokhmanka T., Anokhina T., Bazhenov S. Alginate Ag for Composite Hollow Fiber Membrane: Formation and Ethylene/Ethane Gas Mixture Separation // *Membranes*. 2022. V. 12. No. 11. Art. 1090.
13. Kim J. H., Won J., Kang Y. S. Olefin-Induced Dissolution of Silver Salts Physically Dispersed in Inert Polymers and Their Application to Olefin/Paraffin Separation // *Journal of Membrane Science*. 2004. V. 241. No. 2. P. 403–407.
14. Grushevenko E., Balyin A., Ashimov R., Sokolov S., Legkov S., Bondarenko G., Borisov I., Sadeghi M., Bazhenov S., Volkov A. Hydrophobic Ag-Containing Polyoctylmethylsiloxane-Based Membranes for Ethylene/Ethane Separation in Gas-Liquid Membrane Contactor // *Polymers*. 2022. V. 14. No. 8. Art. 1625.
15. Latif U., Al-Rubeaan K., Saeb A. T. M. A Review on Antimicrobial Chitosan-Silver Nanocomposites: A Roadmap Toward Pathogen Targeted Synthesis // *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater*. 2022. V. 64. P. 448–458.
16. Noonikara-Poyil A., Cui H., Yakovenko A. A., Stephens P. W., Lin R. B., Wang B., Dias H. R. A Molecular Compound for Highly Selective Purification of Ethylene // *Angewandte Chemie*. 2021. V. 133. P. 27390–27394.
17. Qi Z., Cussler E. L. Microporous hollow fibers for gas absorption: I. Mass transfer in the liquid // *Journal of Membrane Science*. 1985. V. 23. No. 3. P. 321–332.

Информация об авторах

Евгения Александровна Грушевенко,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Павел Олегович Токарев,

младший научный сотрудник

Илья Леонидович Борисов,

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

Татьяна Сергеевна Анохина,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Степан Дмитриевич Баженов,

кандидат химических наук, заведующий лабораторией

Information about the authors

Evgenia A. Grushevenko,

candidate of chemical sciences, senior researcher

Pavel O. Tokarev,

junior researcher

Ilya L. Borisov,

andidate of chemical sciences, leading researcher

Tatiana S. Anokhina,

candidate of chemical sciences, senior researcher

Stepan D. Bazhenov,

andidate of chemical sciences, head of laboratory

Статья поступила в редакцию 04.03.2024; одобрена после рецензирования 12.03.2024; принята к публикации 12.03.2024.
The article was submitted 04.03.2024; approved after reviewing 12.03.2024; accepted for publication 12.03.2024.



ИРКУТСКАЯ
НЕФТЯНАЯ
КОМПАНИЯ



Геомодель



СИГМА-ГЕО



БайкалГео'24

Научно-практическая конференция

ТЕМЫ НАУЧНЫХ СЕССИЙ

I. Пленарная сессия

II. Региональная геология,
геологоразведка и геологическое
моделирование

III. Геофизические методы поиска
и разведки месторождения полезных
ископаемых

IV. Петрофизика и ГИС

V. Бурение и разработка
месторождений нефти и газа

VI. 300 лет Российской академии наук: научные
подходы к решению задач геологоразведки
и разработки месторождений

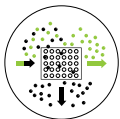
VII. Эффективные методы изучения
криолитозоны и поисков подземных вод

VIII. Геологоразведка в инвестиционном
планировании

IX. Круглый стол:
Эффективные методы заводнения и
увеличения нефтеотдачи

Окончание приёма тезисов докладов 1 мая 2024 г.

17-21 июня 2024
г. Иркутск



Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 108–121

Научный обзор
УДК 66.081.6
EDN PRHVNA

МЕМБРАННОЕ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЕ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

С. Д. Баженов¹, А. Ю. Алентьев², М. Г. Шалыгин³, И. Л. Борисов⁴, Т. С. Анохина⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия

¹sbazhenov@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>

²alentiev@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8034-9146>,

³mshalygin@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5139-2265>

⁴boril@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

⁵tsanokhina@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7963-1379>

Аннотация. Мембранное газоразделение с использованием полимерных мембран является одной из быстроразвивающихся энергосберегающих технологий. В статье описан круг задач мембранного газоразделения и показана актуальность применения мембранных методов для их решения. Представлен спектр коммерческих полимеров и перспективных

синтетических полимерных материалов для таких важных задач газоразделения, как разделение воздуха, выделение углекислого газа, водорода и гелия из природных и промышленных газовых смесей, разделение смеси азота и метана. Продемонстрированы перспективные направления развития мембранного газоразделения.

Ключевые слова: мембраны, газоразделение, мембранная технология

Финансирование: работа выполнена в рамках госзадания ИНХС им. А. В. Топчиева РАН. Раздел 4 выполнен на базе ИНХС им А. В. Топчиева РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-79-10400.

Для цитирования: Баженов С. Д., Алентьев А. Ю., Шалыгин М. Г., Борисов И. Л., Анохина Т. С. Мембранное газоразделение: современное состояние и перспективы // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 108–121. EDN PRHVNA.

© Баженов С. Д., Алентьев А. Ю., Шалыгин М. Г., Борисов И. Л., Анохина Т. С., 2024

© Bazhenov S. D., Alentiev A. Yu., Shalygin M. G., Borisov I. L., Anokhina T. S., 2024

Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):108-121

Scientific review
UDC 66.081.6
EDN PRHVHA

MEMBRANE GAS SEPARATION: STATE-OF-THE-ART AND PERSPECTIVES

Stepan D. Bazhenov¹, Alexander Yu. Alentiev², Maxim G. Shalygin³, Ilya L. Borisov⁴, Tatiana S. Anokhina⁵

^{1,2,3,4,5}A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

¹sbazhenov@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>

²alentiev@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8034-9146>,

³mshalygin@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5139-2265>

⁴boril@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0406-6280>

⁵tsanokhina@ips.ac.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7963-1379>

Abstract. Membrane gas separation using polymer membranes is one of the rapidly developing energy-saving technologies. The article describes the range of problems of membrane gas separation and shows the relevance of using membrane methods to solve them. A range of commercial polymers and promising synthetic

polymer materials is presented for such important gas separation tasks as air separation, separation of carbon dioxide, hydrogen and helium from natural and industrial gas mixtures, and separation of a mixture of nitrogen and methane. Promising directions for the development of membrane gas separation have been demonstrated.

Keywords: membranes, gas separation, membrane technology

Funding: this work was carried out within the state program of TIPS RAS. Paragraph 4 was carried out in TIPS RAS, and was financially supported by the Russian science foundation (project no. 21-79-10400).

For citation: Bazhenov S. D., Alentiev A. Yu., Shalygin M. G., Borisov I. L., Anokhina T. S. Membrane gas separation: state-of-the-art and perspectives. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):108-121. (In Russ.). EDN PRHVHA.

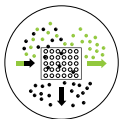
.....

Введение

В основных производственных циклах до 40–50 % требуемой энергии тратится на разделение сырьевых смесей или образующихся продуктов энергозатратными термическими методами. Современная мембранная технология позволяет интенсифицировать производственные циклы за счет уменьшения энергопотребления и отходообразования, снижения производственных затрат, в том числе благодаря компактности и модульности разделительного оборудования.

Например, во многих регионах мира баромембранное опреснение морской воды является основным способом получения питьевой воды из-за 10-кратного преимущества в энергоэффективности перед термическими вариантами опреснения, в то время как его воздействие на окружающую среду минимально.

Мембранное газоразделение – процесс разделения газовых смесей с помощью мембран, движущей силой которого является разность парциальных давлений компонентов с разных сторон мембраны. В процессе



смесь разделяется на два потока: пермеат – проходящий через мембрану и обогащенный более проникаемым компонентом поток, ретентат – остающийся над мембраной поток, обогащенный менее проникаемым компонентом. В отличие от традиционных процессов (криогенная ректификация, адсорбция), в мембранном газоразделении фазовый переход отсутствует. Отсутствие движущихся частей делает мембранные системы привлекательными для использования в удаленных местах, где важна максимальная надежность. Компактность оборудования и малая занимаемая площадь делают такие системы перспективными для изолированных локаций (например, для морских газоперерабатывающих платформ).

1. Мембранное газоразделение: основы процесса

Газоразделение с использованием синтетических полимерных мембран основано на механизме «растворения – диффузии». Проникающий газ (пенетрант) сорбируется на поверхности мембраны, диффундирует под действием градиента концентрации в направлении противоположной поверхности мембраны (где концентрация пенетранта ниже), а затем десорбируется с противоположной поверхности мембраны. Двумя базовыми характеристиками мембраны являются:

1) коэффициент проницаемости (характеристика мембранного материала) или проницаемость (характеристика мембраны), которые определяют транспортные свойства (производительность) мембран по целевому компоненту, коэффициент проницаемости (P), как правило, приводится во внесистемных единицах Баррер: $1 \text{ Баррер} = 10^{-10} \cdot \text{см}^3(\text{н.у.}) \cdot \text{см} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.})$;

2) идеальная селективность (отношение проницаемостей или коэффициентов проницаемостей двух газов), которая определяет разделительные свойства мембран. Эффективность полимерного материала для разделения той или иной пары газов определяется положением на соответствующих диаграммах «проницаемость – селективность» (диаграммах Робсона) по отношению к так называемым верхним границам распределения [1–6]. Верхние границы на диаграммах Робсона формируются полимерами с наиболее выгодным сочетанием проницаемость/селективность.

Современное мембранное газоразделение базируется на разработках в области мембранной водоподготовки. В 1959–1962 годах Сидни Лоэб и Сириванан Сурираджан создали первую обратноосмотическую асимметричную мембрану, состоящую из тонкого непористого полимерного разделительного слоя поверх более толстого пористого подложечного слоя, обеспечивающего механическую прочность. Подобная технология была применена в 1970-х годах в СССР. впервые был осуществлен весь цикл работ от синтеза и промышленного производства полимера поливинилтриметилсилана (ПВТМС) до постановки производства плоских асимметричных газоразделительных мембран на его основе.

2. Основные процессы мембранного газоразделения

Современный мировой рынок газо- и пароразделительных мембран оценивается в 1,0–1,4 млрд долларов США ежегодно, с оценкой в 957,47 млн долларов США в 2021 году с учетом влияния пандемии COVID-19. Ожидается, что в течение прогнозируемого периода (2022–2027 годы) среднегодовой темп его роста составит 5,87 % [7]. Основными мировыми производителями газоразделительных мембран являются: Air Liquide, Air Products Inc., DIC Corporation, FUJIFILM Corporation, Schlumberger Limited, Ube Industries Ltd, GENERON LLC, Honeywell International Inc., Membrane Technology and Research Inc., Evonik, Toray, Linde PLC (Praxair), Parker Hannifin Corp, Atlas Copco AB, AIRRANE. Основные производители газоразделительных мембран в России: НПК «Грасис», ОАО «НПО «Гелиймаш», ЗАО НТЦ «Владипор», ПАО «Криогенмаш» и ряд других компаний.

Процессы мембранного газоразделения построены на использовании асимметричных или композиционных плоских или полволоконных мембран на основе стеклообразных и/или высокоэластичных синтетических полимеров с селективными слоями толщиной от нескольких десятков нанометров до единиц микрометров. Изготовление таких мембран является сложной технологической задачей, для решения которой необходим правильный подбор существующих или синтез новых полимеров с требуемым сочетанием ряда характеристик (транспортные и разделительные свойства, молекулярно-массовое распределение, механическая прочность, химическая и термическая стабильность, стоимость и т.д.). Сегодня большинство мембран изготавливается на основе промышленных полимеров массового производства (таблица 1, см. с. 111). При этом требования к материалам для разных задач существенно различаются.

Улавливание паров из газовых потоков, извлечение углеводородов C_2 – C_4 из природных и попутных газов осуществляется с помощью мембран из каучукообразных полимеров: полидиметилсилоксана (ПДМС) или других полисилоксанов. Существует альтернативное направление, предполагающее использование высокопроницаемых полинонборненов или полиацетиленов (например, политриметилсилпропин (ПТМСП)), которое находится на этапе лабораторных исследований.

3.1. Разделение воздуха

Процессы разделения компонентов воздуха, главным образом получения азота из воздуха, среди мембранных газоразделительных процессов занимают особое место. На сегодняшний день более 60 % рынка мембранных газоразделительных технологий занимают процессы получения смесей, обогащенных азотом [10, 11]. Смесей с содержанием азота в диапазоне от 90 до 99,9 % необходимы для создания инертных и пожаробезопасных атмосфер (процессы энергетики, переработки пластмасс, химические реакторы, заполнение топливных баков, танкеров, трубопроводных линий),

Таблица 1 – Основные области применения промышленного мембранного газоразделения [9, 10]

Процесс	Пара основных разделяемых компонентов смеси	Полимер селективного слоя	Размер рынка
Разделение воздуха (получение азота)	O_2/N_2	Полиимиды (ПИ), полисульфон (ПСФ), полифениленоксид (ПФО), тетрабромполикарбонат (ТБПК), ПВТМС*	≈800 млн USD/год
Газопереработка: • выделение кислых компонентов; • выделение гелия	CO_2/CH_4 , H_2S/CH_4 He/CH_4	Ацетат целлюлозы, полиимиды, перфторированные полимеры	≈300 млн USD/год
Рекуперация водорода: • в синтезе аммиака; • в синтезе метанола (контроль состава синтез-газа); • в нефтехимических процессах	H_2/N_2 , H_2/CO H_2/CH_4	Полисульфон, полиимиды, ПВТМС*	≈200 млн USD/год
Рекуперация паров	C_3H_6/N_2 , C_2H_4/N_2 , C_2H_4/Ar , C_3H_8/CH_4 , CH_4/N_2 , пары бензина/воздух	Кремнийорганические эластомеры	≈100 млн USD/год

* На данный момент промышленно не производится.

в пищевой промышленности для хранения продуктов питания, для хранения лекарств, в металлообработке. Технический азот различных концентраций применяется в процессах получения синтез-газа [12]. Доступность исходного сырья, простота получения таких смесей в ретентате, невысокие требования к материалам мембран (отсутствие требования высокой термической стабильности из-за протекания процесса при низких перепадах давления и температуре окружающей среды) [13], широкие возможности применения азотных смесей [12–14] диктуют распространенность этой технологии. Во всех вышеперечисленных случаях применяются одно-, двух- или трехступенчатые схемы процесса в зависимости от материала мембраны и требуемой чистоты получаемого газа [13].

3.1.1. Существующие и перспективные мембранные материалы

Исчерпывающий обзор по существующим и перспективным мембранным материалам для задачи газоразделения представлен в недавней обзорной работе [15], где показано, что на диаграмме «проницаемость – селективность» (диаграмма Робсона) [1–3] для пары кислород/азот (рисунок 1) положение верхней границы значительно изменялось с исследованием новых классов полимеров и с 2015 года определяется высокопроницаемыми частично-лестничными полимерами и полиимидами на их основе [3, 16]. Перспективные мембранные материалы, представленные на рисунке 1, при многообещающих газотранспортных и разделительных характеристиках пока обладают

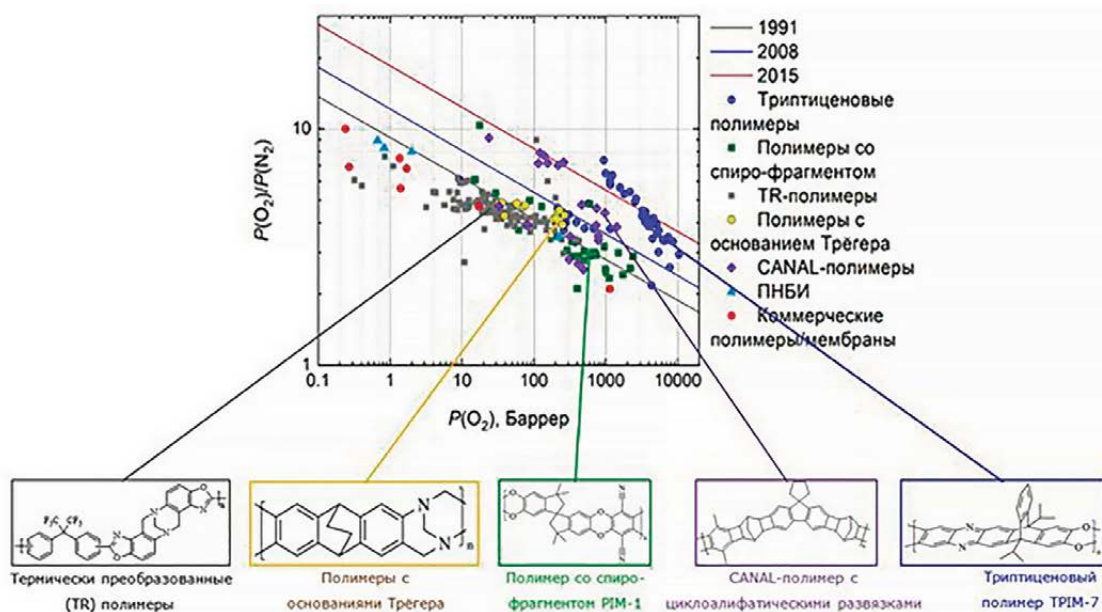
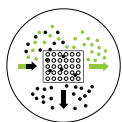


Рисунок 1 – Диаграмма Робсона для пары газов O_2/N_2 (адаптировано из [15])



несколькими существенными недостатками. Например, полимеры со спиро-фрагментами [6, 11, 17–26] и основаниями Трегера [6, 11, 27–30] не обладают стабильностью транспортных и разделительных свойств во времени [16], а их синтез реализован только в лабораторном масштабе. Полимер PIM-1, определяющий верхнюю границу 2008 года [2], считается весьма перспективным материалом для задачи воздухоразделения [11], однако необходимы более дешевые методы его синтеза. Интересны полимеры, содержащие триптиценовые фрагменты [5, 6, 11, 31–34], а также Catalytic Arene–Norbornene Annulation (CANAL)-полимеры [30, 35, 36], но их синтез весьма дорог, а свойства нестабильны во времени [5, 30, 35, 36]. Тем не менее ситуация с синтезом стабильного во времени политриметилсилпропина [37] (через 30 лет после появления первичных газоразделительных данных) позволяет и эту группу полимеров отнести к перспективным материалам для разделения смеси кислород/азот. TR-полимеры (жесткоцепные полибензоксазолы, полученные твердофазной термохимической реакцией) [33, 38, 39–49] на сегодняшний день не обладают необходимыми механическими характеристиками для получения на их основе коммерческих мембран, при этом некоторые из них [6] могут представлять интерес в будущем.

На диаграмме представлены верхние границы 1991, 2008 и 2015 годов, а также данные для полимеров, исследованные после 2018 года и содержащие триптиценовые фрагменты, спиро-фрагменты, основания Трегера, TR-полимеры, CANAL-полимеры, полинафтоилбензимидазол и коммерческие полимеры, применяемые сегодня для мембран в процессах разделения воздуха, указанные в таблице 1. Также представлены примеры химических структур перспективных полимеров.

3.1.2. Промышленная реализация технологии

Интересным является тот факт, что ни один из коммерческих полимеров не достигает даже верхней границы 1991 года [1]. Однако эффективные технологии получения мембран из этих полимеров и устойчивость транспортных параметров во времени по-прежнему

способствуют их использованию в современной промышленности. В **таблице 2** представлены коммерческие мембраны современных вендоров процессов воздухоразделения.

Технология мембранного получения технического азота доведена до уровня готовности технологии (УГТ) 9; практически все производители имеют собственные варианты мембран и технических решений для данной задачи. В России АО «Грасис» на основе полиимидных полуволоконных мембран собственного производства производятся азотные генераторы со следующими параметрами: производительность – до 5000 м³/ч, чистота азота – до 99,9 %, давление – до 35 МПа [50]. Также при сотрудничестве РХТУ им. Д. И. Менделеева и НПО «Гелиймаш» разработаны и запущены в производство полуволоконные мембраны из ПФО и модули на их основе для генерации инертных газов в авиационной технике [51].

3.2. Выделение компонентов из природного газа

3.2.1. Гелий

На сегодняшний день гелий относится к невозобновляемым природным ресурсам. При этом объемы потребления He определяют уровень развития государств, поскольку он незаменим в высокотехнологичных областях промышленности (заправка магнитно-резонансных томографов, сварка, микроэлектроника и др.), научных исследованиях и других важных сферах народного хозяйства (обнаружение утечек, воздухоплавание, дыхательные смеси и др.). От четверти до трети мировых разведанных запасов He сосредоточено в российских нефтегазовых месторождениях. Традиционный криогенный метод извлечения He из природного газа (типичное содержание He – 0,05–0,60 % об.) достаточно энергозатратен, следовательно, себестоимость He весьма высока. Гелий в высоких концентрациях (0,15–1 %) содержится в природном газе месторождений Восточной Сибири и Республики Саха (Якутия), однако в этих условиях использование криогенного метода не всегда технически возможно и экономически целесообразно. В результате перспективно мембранное газоразделение.

Таблица 2 – Современные мембраны для разделения компонентов воздуха и материалы селективного слоя [15]

Мембрана	Производитель	Тип мембраны	Полимер	P(O ₂), Баррер	α(O ₂ /N ₂)
Generon	Generon	ПВ, АС	ТБПК	1,36	7,5
Parker	Parker-Hannifin	ПВ	ПФО	17	4,7
Sepuran	Evonik	ПВ	ПИ P84	0,24	10
UBE	UBE Corporation	ПВ	ПИ Upilex-R	0,27	6,9
Teflon AF2400	Biogeneral	ПВ, АС	AF2400	1140	2,1
PRIZM	Air products	ПВ	ПСФ	1,4	5,6
MEDAL	Air liquide	ПВ	ПИ/полиарамид	–	6–8

ПВ – полое волокно, АС – асимметричная плоская мембрана.

Таблица 3 – Современные мембраны для выделения гелия из природного газа и материалы селективного слоя [15]

Мембрана	Полимер	P(He), Баррер	$\alpha(\text{He}/\text{CH}_4)$
Generon	ТБПК	17,6	140
UBE	ПИ Upilex-R	4,5*	170
Teflon AF2400	AF2400	2740	6,3
PRIZM	ПСФ	13	49
Грасис	ПИ	360 GPU	76

3.2.1.1. Существующие и перспективные мембранные материалы

Поскольку в природном газе концентрация He мала, то для успешного извлечения максимального его количества в первую очередь необходимы высокие значения селективности мембран, в то время как их проницаемость второстепенна. Основными материалами являются высокопрочные, низкопроницаемые и высокоселективные полиимиды (таблица 3). Различные компании предлагают собственные технические решения, однако наиболее распространены полиимидные мембраны UBE (Япония). В Российской Федерации производство отечественных полуволоконных полиимидных мембран (материал мембраны не разглашается) и модулей на их основе налажено компанией «Грасис» [52].

На диаграммах «проницаемость – селективность» [1, 2, 4] для пары He/CH₄ оптимальным сочетанием свойств обладают в основном фторсодержащие и перфторированные полимерные материалы [2]. Их положение на верхней границе, как правило, объясняется снижением растворимости в этих полимерах метана, в результате чего возрастает селективность по гелию [53]. Среди примеров таких полимерных материалов можно выделить аморфные тефлоны AF [54] и другие полимерфтордиоксолы [53, 55], аморфный полигексафторпропилен (ПГФП) и его сополимеры с тетрафторэтиленом [53, 56]. Стоит отметить, что последние, отожженные выше температуры стеклования, в целом определяют на диаграммах положение верхней границы 2019 года [4]. Несмотря на перспективные свой-

ства, сейчас нет примеров применения таких материалов для решения задачи выделения He из природного газа вследствие их высокой стоимости. В качестве альтернативы предложено поверхностное фторирование коммерчески доступных мембранных материалов, которое для ряда высокопроницаемых полимеров приводит к высоким селективностям He/CH₄ практически без потери производительности [57–59], однако подобная модификация мембран также пока не нашла широкого применения ввиду технической сложности процесса.

3.2.1.2. Реализация технологии

Технология мембранного получения гелиевого концентрата из природного газа доведена до УГТ 9. Одной из крупнейших установок в мире является двухступенчатая установка мембранного выделения гелиевого концентрата (УМВГК), перерабатывающая газ Чаяндинского НГКМ (ресурсная база для газопровода «Сила Сибири»), расположенная в Республике Саха (Якутия) (рисунок 2).

Разработана и спроектирована ООО «Газпром проектирование», ООО «Газпром развитие» и АО «Грасис» для ПАО «Газпром», запущена в эксплуатацию в 2020 году. Номинальная мощность установки по сырьевому газу – до 87,5 млн м³/сут при давлениях газового потока до 10,27 МПа; обеспечивает снижение содержания He в газе с 0,5 % до < 005 %. Используются полые полиимидные волокна производства компании UBE (Япония), а также отечественные мембраны АО «Грасис» [60]. Проницаемость таких мембран по гелию



а)



б)

Рисунок 2 – Внешний вид УМВГК (а) [62] и мембранных модулей УМВГК (б) [63] на Чаяндинском НГКМ

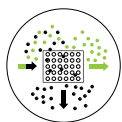


Таблица 4 – Современные мембраны для выделения гелия из природного газа и материалы селективного слоя [15]

Мембрана	Полимер	$P(H_2)$, Баррер	$(H_2/N_2) \approx (H_2/CO)$	$\alpha(H_2/CH_4)$
Generon	ТБПК	16	89	133
SEPURAN (Evonik)	ПИ Р84	7,2	300	300
UBE	ПИ Upilex-R			
BPDA-pp'ODA	4,7	120	180	
PRIZM (Air Products)	ПСФ	14	56	56
MEDAL (Air Liquide)	ПИ/ полиарамид	100 GPU	–	>200
Biogeneral	Teflon AF2400	2 400	4,3	5,5
Поливинилтриметилсилан (Кусковский химический завод, СССР)	ПВТМС	200	20	13
Мембрана ИНХС РАН	ПСФ	14	50–70	50–70

достигает $1,0 \text{ Нм}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}\text{бар}^{-1}$, при этом селективность (He/CH_4) достигает 76 [15]. В качестве зарубежного примера можно привести комбинированную установку мембранно-адсорбционного извлечения гелия из природного газа, которая расположена в Battle Creek (Саскачеван, Канада). Разработана компанией Air Liquide, оператором является North American Helium, запущена в 2022 году [61]. Номинальная мощность установки по сырьевому газу – до 0,57 млн $\text{м}^3/\text{сут}$; при исходном содержании He в перерабатываемом газе менее 1 % установка позволяет получать He чистотой 99–99,999 % (доочистка – КЦА). В качестве мембран используют полые волокна на основе полиимидов производства Air Liquide типа MEDAL. Проницаемость таких мембран по гелию достигает $0,8\text{--}1,2 \text{ Нм}^3\text{м}^{-2}\text{ч}^{-1}\text{бар}^{-1}$, при этом реальная селективность (He/CH_4) варьируется в пределах 60–80.

3.2.2. Сероводород, диоксид углерода

Одним из основных многотоннажных мембранных процессов является выделение кислых газов из ПГ (таблица 4), однако при этом его доля на рынке очистки ПГ достигает ~10 % (остальное – аминная очистка газа). Главной задачей в этом случае является извлечение углекислого газа (CO_2) и сероводорода (H_2S). ПГ может содержать до 35 % H_2S (в случае газа Астраханского НГКМ [64]), а также 20–40 % CO_2 [65, 66], в некоторых случаях – вплоть до 70 % [65, 66]. Коэффициент проницаемости CO_2 для подавляющего числа полимерных мембранных материалов значительно выше, чем коэффициент проницаемости CH_4 , а селективность разделения пары газов CO_2/CH_4 определяется селективностью и диффузии, и растворимости. В процессе разделения природного газа пермеат обогащается быстропроницающими H_2S и CO_2 , а CH_4 концентрируется в ретентате, что весьма выгодно, как и в случае получения технического азота из воздуха.

3.2.2.1. Существующие и перспективные мембранные материалы

С 80-х годов XX века разработаны и применяются полволоконные и плоские асимметричные мембра-

ны на основе дешевого полимера массового производства – ацетата целлюлозы (Separex) [67–69], – несмотря на то, что проницаемость по CO_2 для него не превышает 6 Баррер [70], а идеальная селективность по паре CO_2/CH_4 составляет 29. В качестве альтернативы предлагаются существующие мембраны на основе более селективных и проницаемых полиимидов [71]. Однако при переходе к полевым испытаниям в реальных условиях они демонстрируют снижение фактора разделения пары CO_2/CH_4 из-за эффекта пластификации материала мембран (рисунок 3) [71].

3.2.2.2. Реализация технологии

Технология мембранной очистки ПГ доведена до УГТ 9. Крупнейшим заводом мембранной переработки природного газа является газовый терминал Terengganu, перерабатывающий газ месторождения Чакеравала (Малайзия) (рисунок 4, см. с. 115).

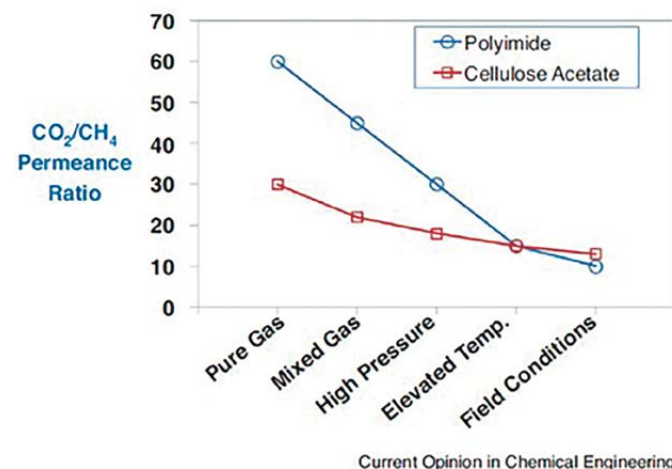


Рисунок 3 – Снижение селективности мембран из полиимида и ацетата целлюлозы при переходе от лабораторных испытаний к разделению реальных смесей (адаптировано из [71])



Рисунок 4 – Мембранная установка для извлечения кислых компонентов из ПГ месторождения Чакеравала – терминал Terengganu (адаптировано из [72])

Разработан компанией Schlumberger, оператором является PETRONAS, запущен в 2017 году. Мощности мембранной очистки достигают 36,2 млн м³/сут при давлениях газового потока 5,2 МПа; очистка от CO₂ – с 30 % до < 8 %. По данным разработчика, выигрыш в размерах установки в сравнении с аминной очисткой составляет до 60 %. В качестве мембран используют полые волокна из триацетата целлюлозы типа CYNARA PN-1 dual-zoned membrane. Проницаемость таких мембран по CO₂ составляет 0,25 Нм³·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹, при этом реальная селективность (CO₂/CH₄) – всего 12–15, в то время как селективность (H₂S/CH₄) чуть выше и достигает 19 [72]. В России газоразделительные системы на основе полиимидных полволоконных мембран разработаны и предлагаются АО «Грасис» [73].

3.3. Рекуперация водорода

Извлечение H₂ из промышленных газовых смесей – первый пример эффективного промышленного использования мембранного газоразделения. С конца 70-х годов XX века основными задачами были рекуперация водорода из продувочных газов процесса синтеза аммиака, а также регулирование состава синтез-газа при синтезе метанола. Основными параметрами газов для разделения в этих случаях являются H₂/N₂, H₂/CO, H₂/CO₂ и H₂/CH₄. На сегодняшний день задача эффективного извлечения водорода снова стоит на повестке в рамках перехода промышленности на водородную энергетику. Одной из перспективных технологий низкоуглеродного получения H₂ является пиролиз углеводородов, и в рамках нее основная задача заключается в разделении пары H₂/CH₄.

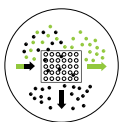
3.3.1. Существующие и перспективные мембранные материалы

В случае средне- и низкопроницаемых стеклообразных полимеров селективность H₂/CH₄ определяется селективностью диффузии, поэтому водородом как быстропроницающим компонентом обогащается пермеат, а CH₄ концентрируется в ретентате. Если в водородсодержащих смесях концентрация водоро-

да велика, то, как и в случае получения обогащенного кислородом воздуха, необходимо не столько увеличение проницаемости мембран по H₂, сколько существенное увеличение селективности. Соответственно, как и для извлечения He из природного газа, основными материалами, как правило, являются высоко-селективные ПИ, а применять высокопроницаемые полимеры нерационально. Данное утверждение верно для разделения пары H₂/CH₄. Поскольку метан и азот достаточно схожи по свойствам проницаемости в полимерных материалах, то и для успешного разделения пары H₂/N₂ требуются высокоселективные по водороду материалы – в основном ПИ, хотя в настоящее время, как и в предыдущих случаях, используют мембраны из ПСФ благодаря его доступности, невысокой стоимости и повышенной относительно ПИ газопроницаемости, несмотря на их существенно меньшую селективность [74]. Помимо указанных материалов, в случае пары H₂/CH₄, как и для извлечения He из природного газа, хорошим сочетанием проницаемости и селективности обладают перфторированные аморфные полимеры [4], что объясняется пониженной растворимостью углеводородов в таких материалах. Напротив, их применение для разделения пары H₂/N₂ не является перспективным; для этой задачи положение верхней границы на диаграмме «проницаемость – селективность» определяется частично-лестничными полимерами с жестким изломом основной цепи [3], а также TR-полимерами с аналогичными фрагментами [6]. Однако проблемы синтеза и стабильности свойств рассмотренных полимеров пока затрудняют их применение для производства мембран.

В случае разделения газов, содержащих пару H₂/CO, применение высокопроницаемых полимеров невыгодно, для регулирования состава синтез-газа также используют высокоселективные полиимиды или полисульфон. В целом, если полимер имеет привлекательную селективность для пары газов H₂/N₂ он будет применим и для разделения пары газов H₂/CO.

Среди указанных материалов отдельно стоит отметить высокопроницаемый стеклообразный



кремнийсодержащий полимер ПВТМС, газоразделительные мембраны из которого были разработаны в ИНХС РАН в 1970-х годах в СССР и который по-прежнему обладает достаточно привлекательным сочетанием транспортных и разделительных свойств.

В таблице 4 представлены существующие коммерческие материалы и их транспортные и разделительные свойства при разделении водородсодержащих пар газов.

3.3.2. Реализация технологии

За рубежом первые коммерчески успешные газоразделительные мембраны в виде полых волокон из полисульфона были разработаны компанией Permea (сейчас – подразделение Air Products). Первые мембраны стали применять для воздухоразделения и отделения водорода от азота, аргона и метана в продувочных газах агрегатов синтеза аммиака. В СССР впервые в мире были созданы и выпускались промышленно плоские асимметричные газоразделительные мембраны из ПВТМС (рисунок 5).

С их применением в 1986 году в г. Гродно был осуществлен запуск установки по выделению водорода с чистотой 99 % из смеси с азотом и метаном производительностью 9 м³/ч. В Невинномысском ПО «АЗОТ» была запущена мембранная установка для регенерации водорода из продувочных газов синтеза аммиака производительностью 10 000 м³/ч.

В настоящее время мембранное газоразделение для извлечения H₂ из водородсодержащих газов доведено до УГТ 9. Примерами процессов, требующих разделения водородсодержащих газовых смесей, являются:

- производство аммиака;
- производство метанола;
- гидрокрекинг;
- регенерация продувочного газа;
- десульфирование;



Рисунок 5 – Асимметричная плоская газоразделительная мембрана из ПВТМС

- синтез Фишера – Тропша;
- регулирование соотношения H₂/CO в синтез-газе;
- газожидкостная конверсия (GTL).

Кроме того, мембранное выделение водорода в ряде случаев рассматривается в комбинации с другими методами, такими как КЦА и криогенная технология, позволяющая улучшить экономические показатели разделительного процесса в целом.

Существующие коммерческие компании имеют собственные решения для извлечения водорода. Например, Air Liquide предлагает линейку мембранных модулей и систем под торговой маркой MEDAL™, позиционируемых для решения широкого спектра задач [75]. Половолоконные модули MEDAL™ из полиимида/полиарамида могут быть адаптированы в том числе под задачу очистки H₂. Для выделения водорода компанией были специально разработаны мембранные модули диаметром 12 дюймов, способные функционировать при давлении более 90 бар. Air Products предлагает линейку систем мембранного разделения газовых смесей под торговой маркой PRISM®, в том числе для извлечения H₂. Мембранные модули на основе ПСФ с тонким слоем ПДМС выпускают с диаметром 4 и 8 дюймов и корпусами из алюминия или ABS-пластика с алюминиевыми муфтами. Мембраны из ПСФ могут выдерживать температуры до 90 °С. Компания Evonik предлагает специализированное решение для выделения и очистки водорода – мембранные модули под торговой маркой SEPURAN® Noble [76] на основе полых волокон из полиимида P84. Половолоконные модули из ТБПК от Generon предназначены для разделения воздуха, но также могут быть использованы для извлечения H₂ [77]. Достоинствами решений компании являются: высокая степень извлечения водорода (90–99 %); высокая чистота водорода в продукте (до 99,9 %); широкий диапазон обрабатываемых потоков (от 12 до 120 000 м³/ч); низкие эксплуатационные затраты. Конкурентоспособны технические решения от UBE: компания предлагает три типа полволоконных ПИ мембран, характеристики которых представлены в таблице 5 (см. с. 117).

Мембраны всех указанных типов могут быть установлены в модули длиной от 2 до 4 м и диаметром от 4 до 8 дюймов.

Российская компания «Грасис» также предоставляет специализированные решения для задачи извлечения водорода с применением собственных полволоконных мембран (материал мембран не разглашается). Основные характеристики установок для выделения водорода компании «Грасис» представлены в таблице 6 (см. с. 117).

4. Перспективные процессы мембранного газоразделения

В современной промышленности существует ряд разделительных задач, для которых использование мембранного газоразделения крайне перспективно для снижения энергозатрат, но при этом существующие полимерные мембраны неприменимы. Такие за-

Таблица 5 – Характеристики полуволоконных мембран UBE для выделения водорода [78]

Показатели	Тип мембраны		
	A	B-L	B-H
Рабочее давление, бар	до 35	до 35	до 100
Рабочая температура, °C	до 150	до 150	до 100

Таблица 6 – Основные характеристики установок для выделения водорода АО «Грасис» (адаптировано из [79])

Производительность, м ³ /ч	1000 – 50 000
Максимальное рабочее давление, бар	10–120
Рабочая температура, °C	5–40
Чистота H ₂ , %	90–99,9
Точка росы, °C	–40...–60

дачи представлены в таблице 7 (построена на базе публикаций [8, 9]), в которой также отражены оценки свойств мембран, требуемых для достижения коммерческой жизнеспособности газоразделения.

Одной из основных задач является извлечение CO₂ из различных газовых сред. В области очистки ПГ необходима разработка устойчивых к пластификации мембран с селективностью по CO₂ и H₂S, в 1,5–2 раза большей по сравнению с существующими мембранами из ацетата целлюлозы. Разработка таких мембран позволит увеличить долю рынка за счет уменьшения потерь углеводородов в процессе мембранного газоразделения и уменьшит долю энергоемкой абсорбционной очистки газа аминами [9]. В области снижения выбросов климатически активных газов для построения низкоуглеродной экономики мембранное газоразделение является одним из трех основных технологических решений для извлечения CO₂ из сбросных газов энергетического сектора (наряду с абсорбцией аминами и адсорбционной очисткой на твердых сорбентах). В данном направлении необходимо создание мембран с высокой проницаемостью по CO₂ (более 3 Нм³·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹) и селективностью пары газов CO₂/N₂ не менее 30, что обусловлено энергетической выгодностью реализации схемы процесса с вакуумированием пермеата. В мире ведется широкий фронт работ по созданию полимерных материалов для разделения пары газов CO₂/N₂ [15], создаются мембраны на основе CO₂-селективных сополимеров полиэтиленоксида (PEBAx или PolyActive) с близкими к требуемым свойствами [80–82]. Стоит отметить, что компания MTR (США) уже продемонстрировала возможности мембранного газоразделения для извлечения CO₂ из газов ТЭЦ на пилотном уровне [83]. Мембранная технология также позволяет улучшить существующую технологию абсорбционного улавливания CO₂ с применением алканоламиновых абсорбентов. Так, для предотвращения окислительной деградации аминов перспективно извлечение растворенного кислорода в мембранных

модулях – контакторах «газ – жидкость» [84]. В ИНХС РАН для этой задачи предложено использовать композиционные мембраны с тонким высокопроницаемым защитным слоем (проведены исследования по выбору пористых подложек для создания таких композиционных мембран [85]; для создания тонких защитных слоев композиционных мембран в работе [86] предложено использование смеси высокопроницаемого полимера поли[1-(триметилсиллил)-1-пропина] (ПТМСП) и поливинилтриметилсилана (ПВТМС) как агента, стабилизирующего транспортные свойства ПТМСП; изучены транспортные и разделительные характеристики таких материалов по O₂, CO₂ и парам абсорбентов). Наконец, в рамках работы [87] реализован процесс удаления растворенного O₂ из модельного абсорбента на основе моноэтаноламина и продемонстрировано влияние типа подложки (пористые трубчатые керамические и полуволоконные ПСФ мембраны) и добавления ПВТМС в материал тонкого защитного слоя на степень извлечения растворенного O₂ при проведении процесса мембранной деоксигенации.

Еще одной крайне важной разделительной задачей современной промышленности является разделение предельных и непредельных углеводородов для производства пластмасс, таких как полиэтилен и полипропилен. Мировое ежегодное производство этилена и пропилена превышает 200 млн тонн. Промышленное разделение олефинов и предельных углеводородов (например, отделение этилена от этана) основано на криогенной ректификации при повышенных давлениях при температурах до –160 °C. На этот процесс приходится 0,3 % (!) мирового потребления энергии (эквивалент годового энергопотребления Сингапура). Мембранное газоразделение, не требующее фазового перехода, может снизить энергоемкость процесса до 10 раз, что пропорционально снижает углеродный след продукции [88]. Однако для этой задачи необходима разработка специальных селективных материалов и крупномасштабное производство олефин-селективных мембран со стабильными во времени свойствами. В настоящее время в мире такие мембраны только выходят на уровень демонстрации технологии (УГТ 5-6, например, в случае компании Compact Membrane Systems с мембранами на основе перфторированных материалов с ионами серебра [89]). В РФ развитие технологии находится на уровне УГТ 2-4: разработаны лабораторные образцы газоразделительных мембран [90] и мембранных контакторов [91] для этой задачи.

Перспективным направлением является создание нового поколения термоустойчивых полимерных мембран, функционирующих при температурах выше

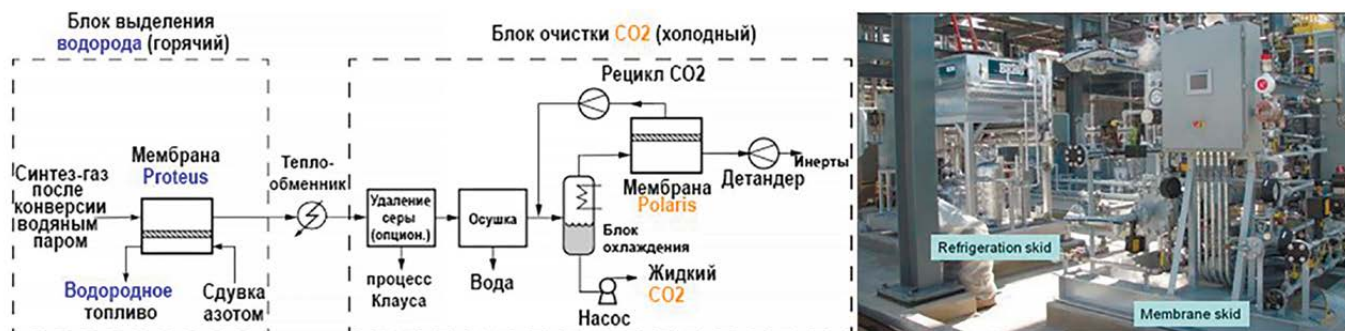
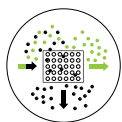


Рисунок 6 – Процесс высокотемпературного извлечения H_2 компании MTR (адаптировано из [94])

100 °С, на основе полимеров с высокой термической и гидролитической стабильностью (например, полигетероариленов, содержащих бензимидазольные фрагменты, – полибензимидазолов или полинафтоиленбензимидазолов) для задач высокотемпературного газоразделения, например, при получении водорода [92]. Газоразделительные мембраны для таких жестких условий практически не распространены, однако потенциал их практического применения крайне велик. Так, в процессе промышленного получения водорода методом паровой конверсии метана (при температурах более 800 °С) с последующей реакцией водяного газа при 200–350 °С получается высокотемпературная смесь, которая помимо водорода содержит около 20 % CO_2 , метан, пары воды и некоторое количество СО. Очевидно, что энергетически выгодно выделять водород из этой смеси при ее рабочей температуре. Однако применение существующих на сегодняшний день коммерческих полимерных мембран лимитируется их недостаточными термостойкостью и гидролитической стабильностью и, следовательно, необходимостью охлаждения газовых потоков до температур существенно ниже 100 °С. В мире лидирующие позиции по созданию мембран для данной задачи занимает MTR. Компанией разработан процесс MTR's pre-combustion two-step membrane CO_2 capture process, который реализован на пилотной установке (УГТ 4-6) для мембранного извлечения водорода из синтез-газа после паровой конверсии углеводородов (Рио-Виста, Калифорния, США) (рисунок 6).

Мощность процесса достигает 80 м³/сут по синтез-газу при давлениях газового потока до 1,0 МПа и температуре до 200 °С (состав газового потока: ~35 % H_2 , 50 % CO_2 , 2000 ppm H_2S , баланс – CH_4). Используются рулонные мембранные элементы с композиционными мембранами (материал не раскрывается) типа Proteus™. Проницаемость таких мембран по H_2 составляет 0,75 Нм³·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹, при этом реальная селективность (H_2/CO_2) достигает 32 [93].

В Российской Федерации разработки в данном направлении находятся на уровне УГТ 2-3. Разработаны плоские композиционные мембраны с тонким селективным слоем из полинафтоиленбензимидазола-О [95], обладающие высокой селективностью по водороду (до 230 по паре водород/метан) [96]. Устойчивость

разработанных мембран к парам воды, углеводородам, а также кислым газам позволяет расширить их использование для разделения агрессивных газовых сред химических и нефтехимических производств.

Некоторые другие перспективные направления применения мембранного газоразделения также представлены в таблице 7 (см. с. 119).

Заклучение

В химической промышленности мембранное газоразделение на сегодняшний день хорошо зарекомендовало себя и конкурирует с такими технологиями разделения, как криогенная дистилляция, абсорбция и короткоцикловая адсорбция. Мембранные процессы разделения конкурентоспособны при рассмотрении совокупности экономических, экологических и технических аспектов, а также аспекта безопасности эксплуатации.

Будучи первоначально разработанными для рекуперации водорода, в настоящее время мембранные газоразделительные системы нашли промышленное применение для ряда технологических задач (производство газов, обогащенных азотом и кислородом, извлечение H_2 из потоков нефтеперерабатывающих заводов, извлечение CO_2 и H_2S из природного газа).

Основной задачей мембранного газоразделения является его имплементация в существующие технологические процессы с целью их совершенствования. Например, мембранная разделительная аппаратура меньше, чем традиционные разделительные установки соответствующей мощности, поэтому ее применение перспективно для очистки природного газа на шельфе.

Перспективными направлениями ее применения являются извлечение CO_2 из потоков дымовых газов для построения низкоуглеродной экономики, дезазотация природного газа, разделение предельных и непредельных углеводородов и др. Многообещающе выглядит применение мембранного газоразделения в нефтехимической отрасли, однако для этого необходима разработка новых мембранных материалов и мембран, способных выдерживать сложные технологические условия: повышенную температуру, высокие давления, агрессивные среды.

Исследования в области получения полимерных мембран, проведенные в последние годы, привели

Таблица 7 – Потенциальные области применения мембранного газоразделения и целевые свойства мембран

Процесс	Разделение	Свойства мембран		Комментарии
		Селективность	Проницаемость Нм ³ м ⁻² ч ⁻¹ бар ⁻¹	
Улавливание CO₂:				
• из природного газа (газопереработка)	CO ₂ /CH ₄	20–30	> 0,3	Устоявшаяся область мембранного газоразделения. Необходимы более проницаемые и селективные мембраны. Цель – занятие доли гораздо более крупного рынка аминной абсорбции.
• из сбросных газов (декарбонизация)	CO ₂ /N ₂	30–50	3–15	Улавливание CO ₂ из энергетических и промышленных дымовых газов. Необходимы высокопроницаемые мембраны.
• из синтез-газа	H ₂ /CO ₂ CO ₂ /H ₂	> 10 > 20	> 0,5	Процессы газохимии. Необходимы высокотемпературные высокопроницаемые водород-селективные или CO ₂ -селективные мембраны
• Разделение предельных и непредельных углеводородов	C _n H _{2n} /C _n H _{2n+2}	> 5	> 0,1	Ближайший рынок – рекуперация непредельных УВ из продувочных газов реакторов пиролиза. Будущий рынок – разделение газов парового крекинга или отходящих газов установок каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора.
• Деазотация природного газа	N ₂ /CH ₄ CH ₄ /N ₂	> 6 > 3,5	–	Извлечение из ПГ азота – инертного газа, – который значительно снижает теплотворную способность товарного газа. Сложная задача ввиду близости физико-химических свойств азота и метана.
Разделение паров:				
ароматические/ алифатические; полярные/ неполярные	Ароматические/ алифатические Полярные/ неполярные	> 10	> 1,5	Пароразделение для снижения стоимости и энергопотребления ректификации/дистилляции. Необходимы химически и термически стойкие мембраны.
Вода/растворители	H ₂ O/этанол H ₂ O/изо-пропанол	50–100	3–10	Дегидратация растворителя. Для коммерческой пригодности процесс должен быть реализован как процесс высокотемпературного пароразделения. Необходимы химически и термически стойкие мембраны.

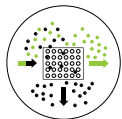
к разработке систем, которые позволяют получать или разделять газы при низких затратах.

Тем не менее потенциал этой технологии реализован не полностью: технические сложности, связанные с предварительной обработкой потоков, сроком службы мембран, их селективностью и проницаемостью, ограничивают рост масштабов промышленного применения мембранного газоразделения. Сейчас реализуется большое количество исследований по усовершенствованию мембранных материалов, поскольку материаловедение является критически важным аспектом. Вместе с тем внимание исследователей должно быть уделено разработке и получе-

нию механически прочных мембран, отвечающих ключевым критериям надежности и долговечности для промышленного использования. Применение мембранного газоразделения в сочетании с традиционными разделительными технологиями в комбинированных процессах также достаточно перспективно. С развитием новых технологических концепций и технологий, вероятно, появятся новые области применения мембранного газоразделения. Проведение опытных испытаний новых мембран и мембранных систем, демонстрационные проекты, подобные тем, которые осуществляются в настоящее время, могут ускорить это развитие.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. L.M. Robeson. *Journal of Membrane Science*, 62, 165 (1991).
2. L.M. Robeson. *Journal of Membrane Science*, 320, 390 (2008).
3. R. Swaidan, B. Ghanem, I. Pinnau. *ACS Macro Letters*, 4, 947 (2015).
4. A.X. Wu, J.A. Drayton, Z.P. Smith. *AIChE J*, 65, e16700 (2019).
5. B. Comesaña-Gándara, J. Chen, C.G. Bezzu, M. Carta, I. Rose, M.-C. Ferrari, E. Esposito, A. Fuoco, J.C. Jansen, N.B. McKeown. *Energy Environ. Sci.*, 12, 2733 (2019).
6. W.H. Lee, J.G. Seong, X. Hu, Y.M. Lee. *Journal of Polymer Science*, 58, 2450 (2020).
7. URL: <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/gas-separation-membrane-market>.
8. Richard W. Baker and Bee Ting Low, *Macromolecules* 2014 47 (20), 6999-7013.
9. Michele Galizia, Won Seok Chi, Zachary P. Smith, Timothy C. Merkel, Richard W. Baker, and Benny D. Freeman, *Macromolecules* 2017 50 (20), 7809-7843.
10. M. Galizia, W.S. Chi, Z.P. Smith, T.C. Merkel, R.W. Baker, B.D. Freeman. *Macromolecules*, 50, 7809 (2017).
11. Y. Wang, X. Ma, B.S. Ghanem, F. Alghunaimi, I. Pinnau, Y. Han. *Materials Today Nano*, 3, 69 (2018).
12. S.Y. Yoon, B.S. Choi, J.H. Ahn, T.S. Kim. *Applied Thermal Engineering*, 151, 163 (2019).
13. M. Bozorg, B. Addis, V. Piccialli, A.A. Ramirez-Santos, C. Castel, I. Pinnau, E. Favre. *Chemical Engineering Science*, 207, 1196 (2019).
14. K. Dionysios S., F. Evangelos P. *Int. J. Membrane Sci. Technol.*, 9, 14 (2022).
15. Алентьев А. Ю., Рыжих В. Е., Сырцова Д. А., Белов, Н. А. Полимерные материалы для решения актуальных задач мембранного газоразделения // *Успехи химии / Russian Chemical Reviews*. 2023. № 92 (6).
16. Z.-X. Low, P.M. Budd, N.B. McKeown, D.A. Patterson. *Chem. Rev.*, 118, 5871 (2018).



17. B. B. Shrestha, K. Wakimoto, Z. Wang, A. P. Isfahani, T. Suma, E. Sivaniah, B. Ghalei. *RSC Advances*, 8, 6326 (2018).
18. K. Halder, P. Georgopoulos, S. Shishatskiy, V. Filiz, V. Abetz. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 56, 2752 (2018).
19. C.G. Bezzi, M. Carta, M.-C. Ferrari, J.C. Jansen, M. Monteleone, E. Esposito, A. Fuoco, K. Hart, T.P. Liyana-Arachchi, C.M. Colina, N.B. McKeown. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 10507 (2018).
20. I. Hossain, A. Al Munsur, T.-H. Kim. *Membranes*, 9, 113 (2019).
21. A. Fuoco, B. Satilmis, T. Uyar, M. Monteleone, E. Esposito, C. Muzzi, E. Tocci, M. Longo, M.P. De Santo, M. Lanč, K. Friess, O. Vopička, P. Izák, J.C. Jansen. *Journal of Membrane Science*, 594, 117460 (2020).
22. I. Hossain, A. Husna, D. Kim, T.-H. Kim. *Membrane Journal*, 30, 420 (2020).
23. X. Han, J. Zhang, C. Yue, J. Pang, H. Zhang, Z. Jiang. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 91, 102 (2020).
24. Z. Zhu, H. Dong, K. Li, Q. Li, J. Li, X. Ma. *Separation and Purification Technology*, 262, 118313 (2021).
25. E. Caliskan, S. Shishatskiy, S. Neumann, V. Abetz, V. Filiz. *Polymers*, 14, 119 (2021).
26. L. Starannikova, N. Belov, V. Shantarovich, J. Zhang, J. Jin, Y. Yampolskii. *Journal of Membrane Science*, 548, 593 (2018).
27. X. Hu, Y. He, Z. Wang, J. Yan. *Polymer*, 153, 173 (2018).
28. X. Xu, J. Wang, J. Dong, H.-B. Li, Q. Zhang, X. Zhao. *Journal of Membrane Science*, 602, 117967 (2020).
29. X. Hu, W.H. Lee, J.Y. Bae, J. Zhao, J.S. Kim, Z. Wang, J. Yan, Y.M. Lee. *Journal of Membrane Science*, 615, 118533 (2020).
30. M.A. Abdulhamid, H.W.H. Lai, Y. Wang, Z. Jin, Y.C. Teo, X. Ma, I. Pinnau, Y. Xia. *Chemistry of Materials*, 31, 1767 (2019).
31. A.Yu. Alent'ev, V.E. Ryzhikh, N.A. Belov. *Polym. Sci. Ser. C*, 62, 238 (2020).
32. B.S. Ghanem, F. Alghunaimi, Y. Wang, G. Genduso, I. Pinnau. *ACS Omega*, 3, 11874 (2018).
33. A. Yerzhankyz, B.S. Ghanem, Y. Wang, N. Alaslai, I. Pinnau. *Journal of Membrane Science*, 595, 117512 (2020).
34. A.A. Shamsabadi, F. Seidi, M. Nozari, M. Soroush. *ChemSusChem*, 11, 472 (2018).
35. X. Ma, H.W.H. Lai, Y. Wang, A. Alhazmi, Y. Xia, I. Pinnau. *ACS Macro Letters*, 9, 680 (2020).
36. H.W.H. Lai, F.M. Benedetti, J.M. Ahn, A.M. Robinson, Y. Wang, I. Pinnau, Z.P. Smith, Y. Xia. *Science*, 375, 1390 (2022).
37. S.M. Matson, V.P. Makrushin, I.S. Levin, E.G. Litvinova, V.S. Khotimskiy. *Membr. Membr. Technol.*, 2, 383 (2020).
38. S.M. Meckler, J.E. Bachman, B.P. Robertson, C. Zhu, J.R. Long, B.A. Helms. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 4912 (2018).
39. B. Diez, P. Cuadrado, Á. Marcos-Fernández, J.G. de la Campa, A. Tena, P. Prádanos, L. Palacio, Y.M. Lee, C. Alvarez, Á.E. Lozano, A. Hernández. *Reactive and Functional Polymers*, 127, 38 (2018).
40. J. Lee, J.S. Kim, J.F. Kim, H.J. Jo, H. Park, J.G. Seong, Y.M. Lee. *Journal of Membrane Science*, 573, 393 (2019).
41. S. Luo, Q. Zhang, T.K. Bear, T.E. Curtis, R.K. Roeder, C.M. Doherty, A.J. Hill, R. Guo. *Journal of Membrane Science*, 551, 305 (2018).
42. M.S. AlQahtani, K. Mezghani. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 51, 262 (2018).
43. L. Ye, L. Wang, X. Jie, C. Yu, G. Kang, Y. Cao. *Journal of Membrane Science*, 573, 21 (2019).
44. D. Meis, A. Tena, S. Neumann, P. Georgopoulos, T. Emmeler, S. Shishatskiy, S. Rangou, V. Filiz, V. Abetz. *Polym. Chem.*, 9, 3987 (2018).
45. X. Jiang, X. Xiao, J. Dong, X. Xu, X. Zhao, Q. Zhang. *Journal of Membrane Science*, 564, 605 (2018).
46. J.S. Kim, S.J. Moon, H.H. Wang, S. Kim, Y.M. Lee. *Journal of Membrane Science*, 582, 381 (2019).
47. C. Aguilar-Lugo, C. Álvarez, Y.M. Lee, J.G. de la Campa, Á.E. Lozano. *Macromolecules*, 51, 1605 (2018).
48. X. Hu, W.H. Lee, J.Y. Bae, J.S. Kim, J.T. Jung, H.H. Wang, H.J. Park, Y.M. Lee. *Journal of Membrane Science*, 612, 118437 (2020).
49. S. Luo, Q. Zhang, L. Zhu, H. Lin, B.A. Kazanowska, C.M. Doherty, A.J. Hill, P. Gao, R. Guo. *Chem. Mater.*, 30, 5322 (2018).
50. URL: <https://www.grasys.ru/products/azotnye-ustanovki-i-stancii/membrannye-ustanovki/>.
51. URL: <http://geliymash.ru/production/membrannoe-oborudovanie/>.
52. Гулянский М. А., Котенко А. А., Крашенинников Е. Г., Кузьменко М. Е., Потехин С. В., Федотов А. А. Успехи применения отечественных мембран производства НПК «Грасис» в задаче промышленного выделения гелия из природного газа // МЕМБРАНЫ-2022. XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием): тезисы докладов. РХТУ им. Д. И. Менделеева, Тульская область, 2022. С. 146.
53. Yu. Yampolskii, N. Belov, A. Alentiev. *Journal of Membrane Science*, 598, 117779 (2020).
54. A.Yu. Alentiev, Yu.P. Yampolskii, V.P. Shantarovich, S.M. Nemser, N.A. Platé. *Journal of Membrane Science*, 126, 123 (1997).
55. N. Belov, R. Nikiforov, E. Polunin, Yu. Pogodina, I. Zavarzin, V. Shantarovich, Yu. Yampolskii. *Journal of Membrane Science*, 565, 112 (2018).
56. R. Nikiforov, N. Belov, A. Zharov, I. Konovalova, B. Shkyrarak, Yu. Yampolskii. *Journal of Membrane Science*, 540, 129 (2017).
57. N.A. Belov, D.S. Pashkevich, A.Y. Alentiev, A. Tressaud. *Membranes*, 11, 713 (2021).
58. N.A. Belov, A.Yu. Alentiev, R.Yu. Nikiforov, S.V. Chirkov, D.A. Bezgin, D.A. Syrsova, V.E. Ryzhikh, I.I. Ponomarev. *Polymers*, in press (2022).
59. X. Ma, K. Li, Z. Zhu, H. Dong, J. Lv, Y. Wang, I. Pinnau, J. Li, B. Chen, Y. Han. *J. Mater. Chem. A*, 9, 18313 (2021).
60. Вагарин В. А., Павленко В. В., Кисленко Н. Н., Емельянов П. Е. Промышленная установка мембранного выделения гелия на Чаяндинском НГКМ – уникальный проект ООО «Газпром проектирование» // Наука и техника в газовой промышленности. 2020. № 4. С. 16–26.
61. URL: <https://advancedseparations.airliquide.com/air-liquide-has-successfully-delivered-largest-helium-purification-plant-canada>.
62. URL: <https://www.gazprom.ru/about/subsidiaries/news/2022/october/article558400/>.
63. URL: <https://www.grasys.ru/proekty/ustanovki-vydeleniya-i-kontsentrirovaniya-geliya/chayandinskoe-ngkm/>.
64. Хайрулин С. Р., Филиппов А. Г., Исмагилов З. Р., Красильникова О. В. Исследование процесса прямого окисления сероводорода в составе природного газа Астраханского газоконденсатного месторождения // Газовая промышленность. 2016. № 10 (744). С. 38–46.
65. A.Yu. Alentiev, V.E. Ryzhikh, N.A. Belov. *Polym. Sci. Ser. C*, 63, 181 (2021).
66. A.Yu. Alent'ev, A.V. Volkov, I.V. Vorotyntsev, A.L. Maksimov, A.B. Yaroslavtsev. *Membr. Membr. Technol.*, 3, 255 (2021).
67. R.W. Baker, B.T. Low. *Macromolecules*, 47, 6999 (2014).
68. A.F. Ismail, K. Chandra Khulbe, T. Matsuura. 1st ed. 2015. Springer International Publishing: Imprint: Springer, Cham, 2015.
69. M. Galizia, W.S. Chi, Z.P. Smith, T.C. Merkel, R.W. Baker, B.D. Freeman. *Macromolecules*, 50, 7809 (2017).
70. База данных «Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров», Информрегистр РФ, № 3585. ИИХС РАН (1998).
71. Lloyd S White, Effect of operating environment on membrane performance, *Current Opinion in Chemical Engineering*, Vol.28, 2020, P. 105-111.
72. URL: <https://www.gmsthailand.com/product/cynara-acid-gas-removal-membrane-system>.
73. URL: <https://www.grasys.ru/products/uglevodorodnye-ustanovki-podgotovki-gaza/udalenie-serovodoroda/>.
74. M. Yáñez, A. Ortiz, D. Gorri, I. Ortiz. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 17507 (2021).
75. URL: <https://www.airliquideadvancedseparations.com/syngas-ratio-adjustment-applications>.
76. URL: <https://www.membrane-separation.com/en/hydrogen/recovery-with-sepuran-noble>.
77. URL: <https://www.generon.com/product/hydrogen-recovery-packages/>.
78. URL: <https://www.ube.com/contents/en/chemical/separation/index.html>.
79. URL: <https://www.grasys.ru>.
80. White L. S., Amo K. D., Wu T., & Merkel T. C. (2017). Extended field trials of Polaris sweep modules for carbon capture. *Journal of Membrane Science*, 542, 217-225.
81. Schult K., Pohlmann J., Shishatskiy S., Brinkmann T. Applicability of PolyActive™ Thin Film Composite Membranes for CO₂ Separation from C₂H₄ Containing Multi-Component Gas Mixtures at Pressures up to 30 Bar. *Membranes* 2018, 8, 27.
82. URL: <https://mtrccs.com/>.
83. URL: <https://mtrccs.com/natural-gas-fired-power-plants/>.
84. Bazhenov S. D. (2022). Prospects for membrane deoxygenation of alkanolamine CO₂ solvents to prevent their degradation (A minireview). *Petroleum Chemistry*, 62(6), 643-653.
85. Kalmykov D., Shirokikh S., Grushevenko E. A., Legkov S. A., Bondarenko G. N., Anokhina T. S., Molchanov S.P., Bazhenov S. D. (2023). Stability of Porous Polymeric Membranes in Amine Solvents for Membrane Contactor Applications. *Membranes*, 13(6), 544.
86. Kalmykov D., Balyin A., Yushkin A., Grushevenko E., Sokolov S., Malakhov A., Volkov A., Bazhenov S. (2022). Membranes Based on PTMSP/PVTMS Blends for Membrane Contactor Applications. *Membranes*, 12(11), 1160.
87. Kalmykov D. O., Shirokikh S. A., Matveev D. N., Anokhina T. S., & Bazhenov S. D. (2023). Deoxygenation of CO₂ Absorbent Based on Monoethanolamine in Gas–Liquid Membrane Contactors Using Composite Membranes. *Membranes and Membrane Technologies*, 5(5), 333-343.
88. Sholl D. S., & Lively R. P. (2016). Seven chemical separations to change the world. *Nature*, 532(7600), 435-437.
89. URL: <https://compactmembrane.com/olefin-paraffin-separation/>.
90. Volkov A. O., Golubenko D. V., & Yaroslavtsev A. B. (2021). *Sep. Purif. Technol.* 254, 117562.
91. Malakhov A. O., Bazhenov S. D., Vasilievsky V. P., Borisov I. L., Ovcharova A. A., Bilydukevich A. V., Volkov V. V., Giorno L. & Volkov A. V. (2019). *Sep. Purif. Technol.* 219, 64-73.
92. X. Li, R.P. Singh, K.W. Dudeck, K.A. Berchtold, B.C. Benicewicz // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 461. P. 59-68.
93. Kniep J., Salim W., Merkel T., Casillas C., Amo K., He J., Huang I., Nguyen V., Batoon V. (2022). Bench-scale Development of a Transformative Membrane Process for Pre-combustion CO₂ Capture (No. MTR 387). *Membrane Technology and Research, Inc., Newark, CA (United States)*.
94. Lin H., He Z., Sun Z., Vu J., Ng A., Mohammed M., Kniep J., Merkel T., Wu T., Lambrecht R. C. (2014). CO₂-selective membranes for hydrogen production and CO₂ capture—Part I: Membrane development. *Journal of membrane science*, 457, 149-161.
95. Ponomarev I. I., Volkova Y. A., Ponomarev I. I., Razorenov D. Y., Skupov K. M., Nikiforov R. Y., Chirkov S.V., Ryzhikh V. E., Belov N. A., Alentiev A. Y. (2022). Polynaphthylenebenzimidazoles for gas separation—Unexpected PIM relatives. *Polymer*, 238, 124396.
96. Получение, хранение и применение водорода. Новые идеи и перспективные разработки: коллективная монография. М.: РАН, 2023. 384 с.

References

1. L.M. Robeson. *Journal of Membrane Science*, 62, 165 (1991).
2. L.M. Robeson. *Journal of Membrane Science*, 320, 390 (2008).
3. R. Swaidan, B. Ghanem, I. Pinnau. *ACS Macro Letters*, 4, 947 (2015).
4. A.X. Wu, J.A. Drayton, Z.P. Smith. *AlChE J.* 65, e16700 (2019).
5. B. Comesaña-Gándara, J. Chen, C.G. Bezzi, M. Carta, I. Rose, M.-C. Ferrari, E. Esposito, A. Fuoco, J.C. Jansen, N.B. McKeown. *Energy Environ. Sci.*, 12, 2733 (2019).
6. W.H. Lee, J.G. Seong, X. Hu, Y.M. Lee. *Journal of Polymer Science*, 58, 2450 (2020).
7. URL: <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/gas-separation-membrane-market>.
8. Richard W. Baker and Bee Ting Low, *Macromolecules* 2014 47 (20), 6999-7013.
9. Michele Galizia, Won Seok Chi, Zachary P. Smith, Timothy C. Merkel, Richard W. Baker, and Benny D. Freeman, *Macromolecules* 2017 50 (20), 7809-7843.
10. M. Galizia, W.S. Chi, Z.P. Smith, T.C. Merkel, R.W. Baker, B.D. Freeman. *Macromolecules*, 50, 7809 (2017).
11. Y. Wang, X. Ma, B.S. Ghanem, F. Alghunaimi, I. Pinnau, Y. Han. *Materials Today Nano*, 3, 69 (2018).
12. S.Y. Yoon, B.S. Choi, J.H. Ahn, T.S. Kim. *Applied Thermal Engineering*, 151, 163 (2019).
13. M. Bozorg, B. Addis, V. Piccialli, Á.A. Ramírez-Santos, C. Castel, I. Pinnau, E. Favre. *Chemical Engineering Science*, 207, 1196 (2019).
14. K. Dionysios S., F. Evangelos P. Int. *J. Membrane Sci. Technol.*, 9, 14 (2022).
15. A.Yu. Alentiev, V.E. Ryzhikh, D.A. Syrsova, N.A. Belov. *Polymer materials for solving actual problems of membrane gas*, *Russian Chemical Reviews*, 92, 6, RCR5083 (2023). (In Russ).
16. Z.-X. Low, P.M. Budd, N.B. McKeown, D.A. Patterson. *Chem. Rev.*, 118, 5871 (2018).
17. B. B. Shrestha, K. Wakimoto, Z. Wang, A.P. Isfahani, T. Suma, E. Sivaniah, B. Ghalei. *RSC Advances*, 8, 6326 (2018).

18. K. Halder, P. Georgopoulos, S. Shishatskiy, V. Filiz, V. Abetz. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 56, 2752 (2018).
19. C.G. Bezzu, M. Carta, M.-C. Ferrari, J.C. Jansen, M. Monteleone, E. Esposito, A. Fuoco, K. Hart, T.P. Liyana-Arachchi, C.M. Colina, N.B. McKeown. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 10507 (2018).
20. I. Hossain, A. Al Munsur, T.-H. Kim. *Membranes*, 9, 113 (2019).
21. A. Fuoco, B. Satilmis, T. Uyar, M. Monteleone, E. Esposito, C. Muzzi, E. Tocci, M. Longo, M.P. De Santo, M. Lanč, K. Friess, O. Vopička, P. Izák, J.C. Jansen. *Journal of Membrane Science*, 594, 117460 (2020).
22. I. Hossain, A. Husna, D. Kim, T.-H. Kim. *Membrane Journal*, 30, 420 (2020).
23. X. Han, J. Zhang, C. Yue, J. Pang, H. Zhang, Z. Jiang. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 91, 102 (2020).
24. Z. Zhu, H. Dong, K. Li, Q. Li, J. Li, X. Ma. *Separation and Purification Technology*, 262, 118313 (2021).
25. E. Caliskan, S. Shishatskiy, S. Neumann, V. Abetz, V. Filiz. *Polymers*, 14, 119 (2021).
26. L. Starannikova, N. Belov, V. Shantarovich, J. Zhang, J. Jin, Y. Yampolskii. *Journal of Membrane Science*, 548, 593 (2018).
27. X. Hu, Y. He, Z. Wang, J. Yan. *Polymer*, 153, 173 (2018).
28. X. Xu, J. Wang, J. Dong, H.-B. Li, Q. Zhang, X. Zhao. *Journal of Membrane Science*, 602, 117967 (2020).
29. X. Hu, W.H. Lee, J.Y. Bae, J. Zhao, J.S. Kim, Z. Wang, J. Yan, Y.M. Lee. *Journal of Membrane Science*, 615, 118533 (2020).
30. M.A. Abdulhamid, H.W.H. Lai, Y. Wang, Z. Jin, Y.C. Teo, X. Ma, I. Pinnau, Y. Xia. *Chemistry of Materials*, 31, 1767 (2019).
31. A.Yu. Alent'ev, V.E. Ryzhikh, N.A. Belov. *Polym. Sci. Ser. C*, 62, 238 (2020).
32. B.S. Ghanem, F. Alghunaimi, Y. Wang, G. Genduso, I. Pinnau. *ACS Omega*, 3, 11874 (2018).
33. A. Yerzhankyz, B.S. Ghanem, Y. Wang, N. Alaslai, I. Pinnau. *Journal of Membrane Science*, 595, 117512 (2020).
34. A.A. Shamsabadi, F. Seidi, M. Nozari, M. Soroush. *ChemSusChem*, 11, 472 (2018).
35. X. Ma, H.W.H. Lai, Y. Wang, A. Alhazmi, Y. Xia, I. Pinnau. *ACS Macro Letters*, 9, 680 (2020).
36. H.W.H. Lai, F.M. Benedetti, J.M. Ahn, A.M. Robinson, Y. Wang, I. Pinnau, Z.P. Smith, Y. Xia. *Science*, 375, 1390 (2022).
37. S.M. Matson, V.P. Makrushin, I.S. Levin, E.G. Litvinova, V.S. Khotimskiy. *Membr. Membr. Technol.*, 2, 383 (2020).
38. S.M. Meckler, J.E. Bachman, B.P. Robertson, C. Zhu, J.R. Long, B.A. Helms. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 4912 (2018).
39. B. Díez, P. Cuadrado, Á. Marcos-Fernández, J.G. de la Campa, A. Tena, P. Prádanos, L. Palacios, Y.M. Lee, C. Alvarez, Á.E. Lozano, A. Hernández. *Reactive and Functional Polymers*, 127, 38 (2018).
40. J. Lee, J.S. Kim, J.F. Kim, H.J. Jo, H. Park, J.G. Seong, Y.M. Lee. *Journal of Membrane Science*, 573, 393 (2019).
41. S. Luo, Q. Zhang, T.K. Bear, T.E. Curtis, R.K. Roeder, C.M. Doherty, A.J. Hill, R. Guo. *Journal of Membrane Science*, 551, 305 (2018).
42. M.S. AlQahtani, K. Mezghani. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 51, 262 (2018).
43. L. Ye, L. Wang, X. Jie, C. Yu, G. Kang, Y. Cao. *Journal of Membrane Science*, 573, 21 (2019).
44. D. Meis, A. Tena, S. Neumann, P. Georgopoulos, T. Emmler, S. Shishatskiy, S. Rangou, V. Filiz, V. Abetz. *Polym. Chem.*, 9, 3987 (2018).
45. X. Jiang, X. Xiao, J. Dong, X. Xu, X. Zhao, Q. Zhang. *Journal of Membrane Science*, 564, 605 (2018).
46. J.S. Kim, S.J. Moon, H.H. Wang, S. Kim, Y.M. Lee. *Journal of Membrane Science*, 582, 381 (2019).
47. C. Aguilar-Lugo, C. Álvarez, Y.M. Lee, J.G. de la Campa, Á.E. Lozano. *Macromolecules*, 51, 1605 (2018).
48. X. Hu, W.H. Lee, J.Y. Bae, J.S. Kim, J.T. Jung, H.H. Wang, H.J. Park, Y.M. Lee. *Journal of Membrane Science*, 612, 118437 (2020).
49. S. Luo, Q. Zhang, L. Zhu, H. Lin, B.A. Kazanowska, C.M. Doherty, A.J. Hill, P. Gao, R. Guo. *Chem. Mater.*, 30, 5322 (2018).
50. URL: <https://www.grasys.ru/products/azotnye-ustanovki-i-stancii/membranye-ustanovki/>
51. URL: <http://gelyimash.ru/production/membrannoe-oborudovanie/>
52. M.A. Gulyansky, A.A. Kotenko, E.G. Krashennnikov, M.E. Kuzmenko, S.V. Potekhin, A.A. Fedotov. Successes in the use of domestic membranes produced by NPK Grasys in the task of industrial separation of helium from natural gas. In book of abstracts All-Russian science conference "Membranes-2022", 2022. P. 146. (In Russ).
53. Yu. Yampolskii, N. Belov, A. Alentiev. *Journal of Membrane Science*, 598, 117779 (2020).
54. A.Yu. Alentiev, Yu.P. Yampolskii, V.P. Shantarovich, S.M. Nemser, N.A. Platé. *Journal of Membrane Science*, 126, 123 (1997).
55. N. Belov, R. Nikiforov, E. Polunin, Yu. Pogodina, I. Zavarzin, V. Shantarovich, Yu. Yampolskii. *Journal of Membrane Science*, 565, 112 (2018).
56. R. Nikiforov, N. Belov, A. Zharov, I. Konovalova, B. Shklyaruk, Yu. Yampolskii. *Journal of Membrane Science*, 540, 129 (2017).
57. N.A. Belov, D.S. Pashkevich, A.Y. Alentiev, A. Tressaud. *Membranes*, 11, 713 (2021).
58. N.A. Belov, A.Yu. Alentiev, R.Yu. Nikiforov, S.V. Chirkov, D.A. Bezgin, D.A. Syrtsova, V.E. Ryzhikh, I.I. Ponomarev. *Polymers*, in press (2022).
59. X. Ma, K. Li, Z. Zhu, H. Dong, J. Lv, Y. Wang, I. Pinnau, J. Li, B. Chen, Y. Han. *J. Mater. Chem. A*, 9, 18313 (2021).
60. V.A. Vagarin, V.V. Pavlenko, N.N. Kislenco, P.E. Emelyanov. *Science and Technology in the Gas Industry*, (4), 16-26 (2020). (In Russ).
61. URL: <https://advancedseparations.airliquide.com/air-liquide-has-successfully-delivered-largest-helium-purification-plant-canada>.
62. URL: <https://www.gazprom.ru/about/subsidiaries/news/2022/october/article558400/>
63. URL: <https://www.grasys.ru/proekty/ustanovki-vydeleniya-i-kontsentrirvaniya-geliya/chayandinskoe-ngkm/>
64. S.R. Khairulin, A.G. Filippov, Z.R. Ismagilov, O.V. Krasilinikova, *Gas Industry Journal*, (10 (744)), 38-46 (2016). (In Russ).
65. A.Yu. Alentiev, V.E. Ryzhikh, N.A. Belov. *Polym. Sci. Ser. C*, 63, 181 (2021).
66. A.Yu. Alent'ev, A.V. Volkov, I.V. Vorotyntsev, A.L. Maksimov, A.B. Yaroslavtsev. *Membr. Membr. Technol.*, 3, 255 (2021).
67. R.W. Baker, B.T. Low. *Macromolecules*, 47, 6999 (2014).
68. A.F. Ismail, K. Chandra Khulbe, T. Matsuura. 1st ed. 2015. Springer International Publishing : Imprint: Springer, Cham, 2015.
69. M. Galizia, W.S. Chi, Z.P. Smith, T.C. Merkel, R.W. Baker, B.D. Freeman. *Macromolecules*, 50, 7809 (2017).
70. Database "Gas separation parameters of glassy polymers", Informregister of the Russian Federation, No. 3585. INHS RAS (1998). (In Russ).
71. Lloyd S White, Effect of operating environment on membrane performance, *Current Opinion in Chemical Engineering*, Vol.28, 2020, P. 105-111.
72. URL: <https://www.gmsthaiiland.com/product/cynara-acid-gas-removal-membrane-system>.
73. URL: <https://www.grasys.ru/products/uglevodorodnye-ustanovki-podgotovki-gaza/udalenie-serovodoroda/>.
74. M. Yáñez, A. Ortiz, D. Gorri, I. Ortiz. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 17507 (2021).
75. URL: <https://www.airliquideadvancedseparations.com/syngas-ratio-adjustment-applications>.
76. URL: <https://www.membrane-separation.com/en/hydrogen/recovery-with-sepuran-noble>.
77. URL: <https://www.generon.com/product/hydrogen-recovery-packages/>.
78. URL: <https://www.ube.com/contents/en/chemical/separation/index.html>.
79. URL: <https://www.grasys.ru>.
80. White L. S., Amo K. D., Wu T., & Merkel T. C. (2017). Extended field trials of Polaris sweep modules for carbon capture. *Journal of Membrane Science*, 542, 217-225.
81. Schuldt K., Pohlmann J., Shishatskiy S., Brinkmann T. Applicability of PolyActive™ Thin Film Composite Membranes for CO2 Separation from C2H4 Containing Multi-Component Gas Mixtures at Pressures up to 30 Bar. *Membranes* 2018, 8, 27.
82. URL: <https://mtrccs.com/>.
83. URL: <https://mtrccs.com/natural-gas-fired-power-plants/>.
84. Bazhenov S. D. (2022). Prospects for membrane deoxygenation of alkanolamine CO2 solvents to prevent their degradation (A minireview). *Petroleum Chemistry*, 62(6), 643-653.
85. Kalmykov D., Shirokikh S., Grushevenko E. A., Legkov S. A., Bondarenko G. N., Anokhina T. S., Molchanov S.P., Bazhenov S. D. (2023). Stability of Porous Polymeric Membranes in Amine Solvents for Membrane Contactor Applications. *Membranes*, 13(6), 544.
86. Kalmykov D., Balyin A., Yushkin A., Grushevenko E., Sokolov S., Malakhov A., Volkov A., Bazhenov S. (2022). Membranes Based on PTMSP/PVTMS Blends for Membrane Contactor Applications. *Membranes*, 12(11), 1160.
87. Kalmykov D. O., Shirokikh S. A., Matveev D. N., Anokhina T. S., & Bazhenov S. D. (2023). Deoxygenation of CO2 Absorbent Based on Monoethanolamine in Gas-Liquid Membrane Contactors Using Composite Membranes. *Membranes and Membrane Technologies*, 5(5), 333-343.
88. Sholl D. S., & Lively R. P. (2016). Seven chemical separations to change the world. *Nature*, 532(7600), 435-437.
89. URL: <https://compactmembrane.com/olefin-paraffin-separation/>.
90. Volkov A. O., Golubenko D. V., & Yaroslavtsev A. B. (2021). *Sep. Purif. Technol.* 254, 117562.
91. Malakhov A. O., Bazhenov S. D., Vasilevsky V. P., Borisov I. L., Ovcharova A. A., Bilydukevich A. V., Volkov V. V., Giorno L. & Volkov A. V. (2019). *Sep. Purif. Technol.* 219, 64-73.
92. X. Li, R.P. Singh, K.W. Dudeck, K.A. Berchtold, B.C. Benicewicz // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 461. P. 59-68.
93. Kniep J., Salim W., Merkel T., Casillas C., Amo K., He J., Huang I., Nguyen V., Batoon V. (2022). Bench-scale Development of a Transformative Membrane Process for Pre-combustion CO2 Capture (No. MTR 387). *Membrane Technology and Research, Inc., Newark, CA (United States)*.
94. Lin H., He Z., Sun Z., Vu J., Ng A., Mohammed M., Kniep J., Merkel T., Wu T., Lambrecht R. C. (2014). CO2-selective membranes for hydrogen production and CO2 capture-Part I: Membrane development. *Journal of membrane science*, 457, 149-161.
95. Ponomarev I. I., Volkova Y. A., Ponomarev I. I., Razorenov D. Y., Skupov K. M., Nikiforov R. Y., Chirkov S.V., Ryzhikh V. E., Belov N. A., Alentiev A. Y. (2022). Polynaphthylolenebenzimidazoles for gas separation—Unexpected PIM relatives. *Polymer*, 238, 124396.
96. Ryzhikh V.E., Alentiev A.Yu., Ponomarev I.I., Shalygin M.G., Anokhina T.S., Bazhenov S.D. Extraction and purification of hydrogen using polymer gas separation membranes Chapter 1. Production of hydrogen in book Production, storage and application of hydrogen. New ideas and promising developments. M.: RAS, 2023. P. 178-210. (In Russ).

Информация об авторах

Баженов Степан Дмитриевич, кандидат химических наук, ведущий лабораторией, заместитель директора

Александр Юрьевич Алентьев, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Максим Геннадьевич Шалыгин, кандидат химических наук, и. о. заведующего лабораторией

Илья Леонидович Борисов, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

Анохина Татьяна Сергеевна, кандидат химических наук, и. о. заведующего лабораторией

Information about the authors

Stepan D. Bazhenov, candidate of chemical sciences, head of laboratory, deputy director

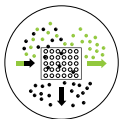
Alexander Yu. Alentiev, doctor of chemical sciences, leading scientific researcher

Maxim G. Shalygin, candidate of chemical sciences, acting head of laboratory

Ilya L. Borisov, candidate of chemical sciences, leading scientific researcher

Tatiana S. Anokhina, candidate of chemical sciences, acting head of laboratory

Статья поступила в редакцию 19.03.2024; одобрена после рецензирования 22.03.2024; принята к публикации 25.03.2024. The article was submitted 19.03.2024; approved after reviewing 22.03.2024; accepted for publication 25.03.2024.



Обзорная статья
УДК 66.081.6
EDN KVSMEO

МЕМБРАННАЯ, ГАЗОГИДРАТНАЯ И ГИБРИДНАЯ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СРЕД НЕФТЕГАЗОВОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

И. В. Воротынцев¹, Н. С. Цивковский², А. Н. Степакова³, А. А. Атласкин⁴,
Е. А. Степанова⁵, А. Н. Петухов⁶

^{1, 2, 3, 4}Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

^{5, 6}Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

¹rector@muctr.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2282-0811>

²tsivkovskii.n.s@muctr.ru, <http://orcid.org/0000-000-8566-708X>

³stepakova.a.n@muctr.ru, <http://orcid.org/0000-0004-1530-9489>

⁴atlaskin.a.a@muctr.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9662-8115>

⁵stepanova.k1999@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1813-271X>

⁶petukhov.a.n@muctr.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4904-7622>

Аннотация. Современные запросы промышленности и общества требуют интенсивного развития технологии разделения и очистки веществ, в том числе газовых сред. Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева и лаборатория мирового уровня SMART полимерных

материалов и технологий находятся в авангарде мембранных исследований и разработок, направленных на интенсификацию газоразделительных технологий. В настоящем обзоре представлены разработки лаборатории SMART в области газоразделения.

Ключевые слова: газоразделение, мембранная технология, газогидраты, мембранно-абсорбционное газоразделение

Для цитирования: Воротынцев И. В., Цивковский Н. С., Степакова А. Н., Атласкин А. А., Степанова Е. А., Петухов А. Н. Мембранная, газогидратная и гибридная технологии для разделения газовых сред нефтегазовой и химической промышленности Российской Федерации // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 122–131. EDN KVSMEO.

MEMBRANE, GAS HYDRATE AND HYBRID TECHNOLOGIES FOR SEPARATION OF GAS MEDIA OF OIL AND GAS AND CHEMICAL INDUSTRY OF THE RUSSIAN FEDERATION

I. V. Vorotyntsev¹, N. S. Tsivkovsky², A. N. Stepakova³, A. A. Atlaskin⁴,
E. A. Stepanova⁵, A. N. Petukhov⁶

^{1,2,3,4}D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

^{5,6}National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, Russia

¹rector@muctr.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2282-0811>

²tsivkovskii.n.s@muctr.ru, <http://orcid.org/0000-000-8566-708X>

³stepakova.a.n@muctr.ru, <http://orcid.org/0000-0004-1530-9489>

⁴atlaskin.a.a@muctr.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9662-8115>

⁵stepanova.k1999@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1813-271X>

⁶petukhov.a.n@muctr.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4904-7622>

Abstract. Modern demands of industry and society require intensive development of technology for separation and purification of substances, including gaseous media. D. I. Mendeleev Russian Chemical Technology University and the world-class SMART

laboratory of polymer materials and technologies are at the forefront of membrane research and development aimed at intensification of gas separation technologies. This review presents the SMART laboratory's developments in the field of gas separation.

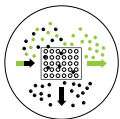
Keywords: gas separation, membrane technology, gas hydrates, membrane assisted gas absorption

For citation: Vorotyntsev I. V., Tsivkovsky N. S., Stepakova A. N., Atlaskin A. A., Stepanova E. A., Petukhov A. N. Membrane, gas hydrate and hybrid technologies for separation of gas media of oil and gas and chemical industry of the Russian Federation. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):122-131. (In Russ.). EDN KVSME0.

Введение

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева долгие годы связан с мембранной технологией и лидирует в этой области. На базе РХТУ им. Д. И. Менделеева существует также единственная в Российской Федерации кафедра мембран и мембранной технологии. В университете многие коллективы занимаются различными проблемами мембранной технологии. В их числе – лаборатория мирового уров-

ня SMART полимерных материалов и технологий (лаборатория SMART), которая занимается в основном проблемами газоразделения, что напрямую связано с тематикой современной индустриальной и экологической повестки России. На базе лаборатории изучаются как плоские, так и полволоконные мембраны, в течение года будет организовано собственное полупромышленное производство полволоконных мембран.



Разработки лаборатории мирового уровня SMART полимерных материалов и технологий

Улавливание диоксида углерода

Одной из актуальных альтернатив традиционному методу улавливания углекислого газа – аминовой очистке – является мембранная технология [1–3]. Наряду с существующими решениями улавливания углекислого газа лаборатория SMART успешно разрабатывает мембранный каскад типа «Непрерывная мембранная колонна» и метод газогидратной кристаллизации.

В 1980 году С. Т. Хванг и Д. М. Торман представили новый тип мембранного газоразделительного аппарата – непрерывную мембранную колонну [4]. Устройство этого аппарата напоминает дистилляционные колонны, где бинарная газовая смесь разделяется на два контура с разными компонентами. Массообмен происходит через газоразделительные мембраны, и благодаря рециркуляции потоков транспорт газа через мембрану осуществляется непрерывно. Такая конфигурация позволяет эффективно разделять бинарные газовые системы в условиях безотборного режима работы. В лаборатории SMART исследована модификация этого метода – мембранный каскад типа «Непрерывная мембранная колонна» [5, 6]. На **рисунке 1** представлены технологические схемы, применяемые в этом процессе [7].

Такие системы позволяют выполнять глубокую очистку труднопроникающих компонентов ($\geq 99,99\%$

об.) бинарных газовых смесей при малом содержании легкопроникающего примесного компонента (от 0,1 до 1 % об.). На **рисунке 2** (см. с. 125) представлен лабораторный стенд с непрерывной мембранной колонной, на котором проведено исследование разделения различных газовых смесей [8].

Полученные экспериментально зависимости представлены на **рисунке 3** (см. с. 125). Здесь величина F вводится как величина, обратная коэффициенту концентрирования:

$$F = \frac{C_{\text{пит}}}{C_{\text{извл}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{пит}}$ – концентрация компонента в питающем потоке, $C_{\text{извл}}$ – концентрация компонента в извлекаемом потоке.

Здесь же представляется уместным поговорить об экономических особенностях различных методов газоразделения. Хемосорбция растворами аминоспиртов, несмотря на свою распространенность, не отличается экономической эффективностью. Стоит упомянуть, что с большой эффективностью для выделения углекислого газа из различных источников его выбросов может применяться гибридная мембранно-газогидратная технология, также разрабатываемая в лаборатории SMART полимерных материалов и технологий. Подробнее об этой технологии будет сказано далее, в следующем разделе. В **таблице 1** (см. с. 126) приведено сравнение технико-экономиче-

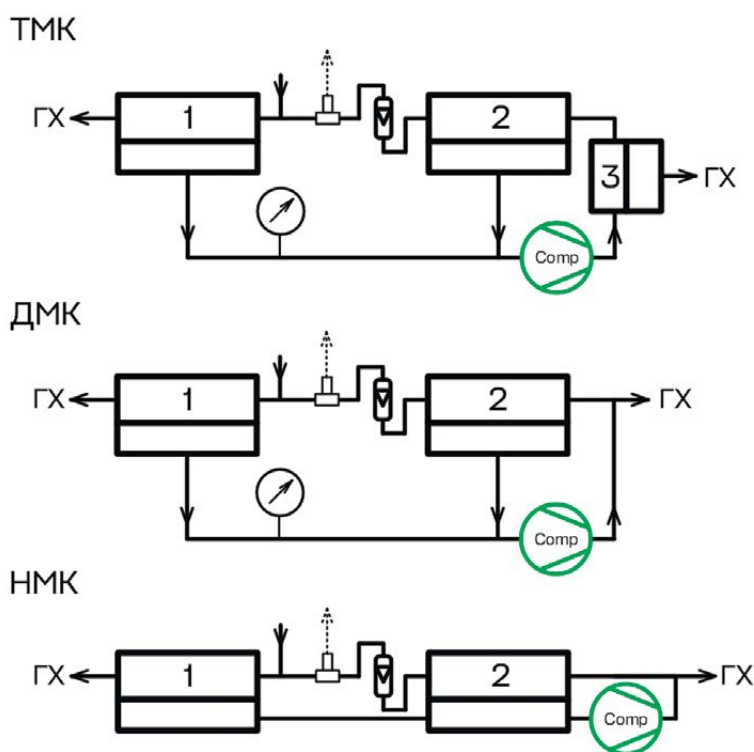


Рисунок 1 – Принципиальные схемы конфигураций мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна»: (ТМК) трехмодульная; (ДМК) двухмодульная; (НМК) непрерывная мембранная колонна. 1 – мембранный модуль в секции извлечения; 2, 3 – мембранные модули в секции обогащения [7]

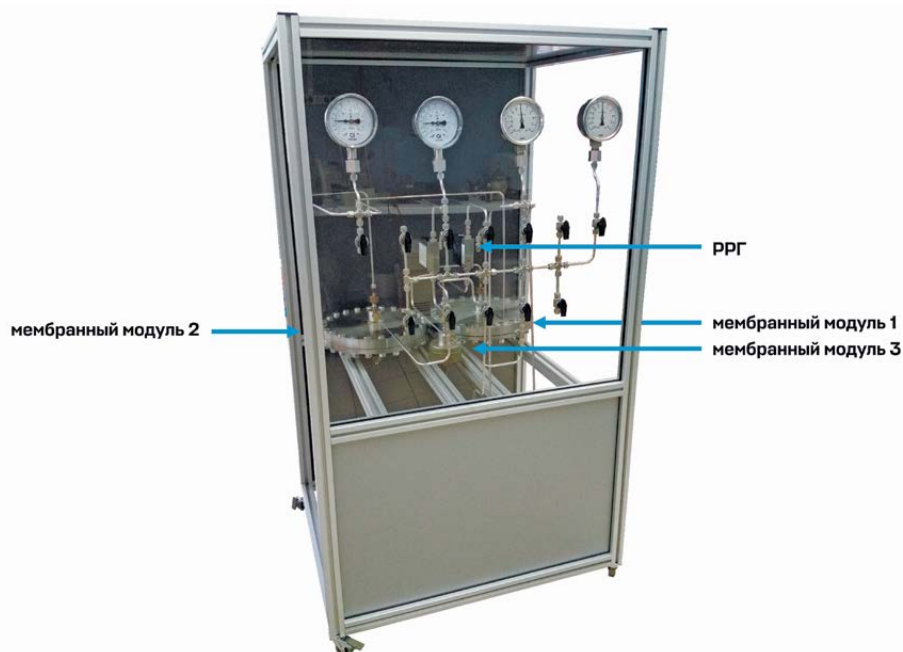


Рисунок 2 – Лабораторный стенд «Непрерывная мембранная колонна» в конфигурации ТМК [8]

ских параметров процесса в контексте выделения CO_2 из дымовых газов ТЭЦ.

На текущий момент в лаборатории продолжают исследования процесса улавливания CO_2 с применением описанного стенда. Также осуществляется монтаж полупромышленной установки для производства полуволоконных полимерных мембран, которые позволят создать пилотный образец такого каскада для его апробации на площадках промышленных партнеров.

Удаление кислых газов

В мировой практике наиболее распространенным методом очистки газа от углекислого газа является использование аминоспиртовой хемосорбции [9]. Обыч-

но для этого применяют первичные алканол амины, такие как моноэтаноламин (МЭА). Однако у первичных аминоспиртов, включая МЭА, есть серьезные недостатки, среди которых низкая способность поглощения ($0,4 \text{ кг CO}_2$ на кг сорбента) и высокая коррозионная активность. Вторичные амины имеют большую сорбционную способность, но часто приводят к образованию токсичных нитрозаминов (особенно диэтаноламин). Нитрозамины являются крайне опасными веществами, вызывающими раковые и мутагенные эффекты даже при однократном контакте, особенно опасны для печени.

В общем, метод аминовой очистки является дорогим, но обеспечивает наилучшую очистку газов от кис-

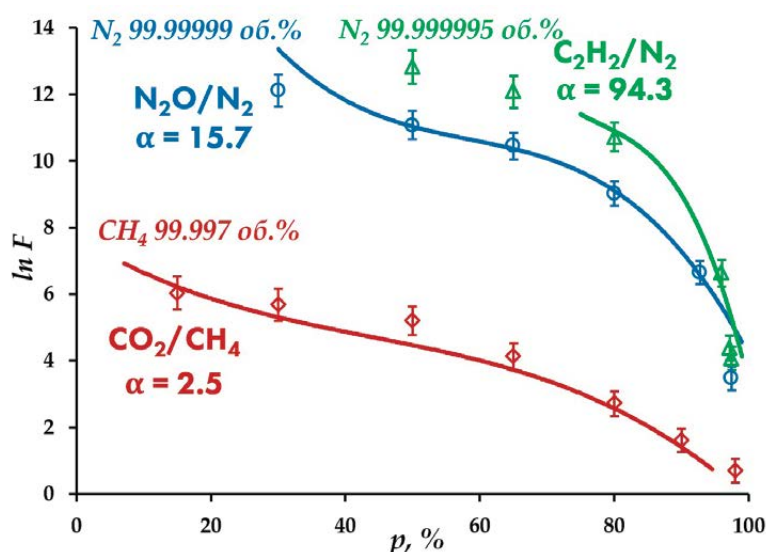


Рисунок 3 – Зависимость натурального логарифма величины F от доли отбираемого потока из секции извлечения для трех бинарных газовых смесей [7]

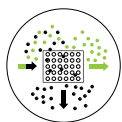


Таблица 1 – Сравнение технико-экономических параметров различных способов выделения углекислого газа из дымовых газов ТЭЦ

Показатели	Мембранный каскад «Непрерывная мембранная колонна»	Гибридная мембранно-газогидратная технология	Доступная на рынке мембранная технология	Хемосорбция
Содержание CO ₂ , %	≥ 95	≥ 95	≥ 95	~ 99
Степень выделения, %	≥ 90	≥ 90	≥ 90	≥ 90
Себестоимость, руб./т CO ₂	4 027	3 479	4 263	6 762

лых примесей [10]. С другой стороны, для этих же задач может применяться мембранный метод очистки. Однако, в отличие от удаления углекислого газа, при очистке природного газа предъявляются крайне высокие требования к составу продукта очистки согласно ГОСТ 5542-2022 «Газ природный промышленного и коммунально-бытового назначения». Мембранные технологии более экономичны с точки зрения затрат (в сравнении с хемосорбцией), но не обеспечивают такого высокого уровня очистки, как аминовая хемосорбция, даже при наиболее оптимальных условиях. Оптимальными являются гибридные методы. В лаборатории SMART разработаны два гибридных процесса: мембранно-адсорбционное газоразделение и газогидратное газоразделение [11–14].

Первый из этих методов – мембранно-адсорбционное газоразделение – основан на слиянии методов аминовой очистки и мембранного газоразделения. В наиболее примитивной форме этот метод представляет собой систему, в которой на непористую мембрану налит раствор аминоспирта. В такой системе происходит следующая последовательность явлений;

- поступающий в мембранно-адсорбционный модуль газ проходит через слой жидкости. При этом кислые газы подвергаются хемосорбции, а остальные газы покидают модуль как ретентат, не подвергаясь адсорбции;



Рисунок 4 – Модуль мембранно-адсорбционного газоразделения

- сорбированные газы вступают в контакт с мембраной и десорбируются (о десорбции будет сказано дополнительно далее по тексту) через нее в подмембранное пространство, после чего удаляются из модуля в качестве пермеата.

Мембранно-адсорбционное газоразделение не является каким-либо из множества типов жидких мембран, поскольку раствор аминоспирта никаким образом не поступает внутрь самой мембраны и потому не способен реализовать механизм облегченного переноса, что является необходимым условием для классификации системы как жидкой мембраны. По сути, жидкость в данном случае служит исключительно для предварительной очистки газа перед мембраной. Иначе: если из модуля мембранно-адсорбционного газоразделения убрать адсорбент, оставшуюся часть устройства все еще можно будет использовать в качестве мембранного модуля для выполнения тех же самых задач газоразделения (просто несколько снизится эффективность). Если из жидкой мембраны убрать жидкость, она перестанет работать в рамках своих задач и начнет работать как простая пористая мембрана.

В лаборатории SMART применяются более продвинутые устройства, чем описанные выше (**рисунок 4**).

В данном случае система представляет собой две полволоконные мембраны разных диаметров, одна из которых вставлена внутрь другой. В пространство между этими мембранами помещается жидкий адсорбент на основе аминоспиртов (**рисунок 5**, см. с. 127).

Таким образом реализуются сразу несколько важных преимуществ: достигаются огромные значения эффективной площади мембраны при сохранении компактного размера модуля и отсутствие необходимости в организации стадии регенерации адсорбента. На втором стоит остановиться подробнее: как указывалось выше, стадия регенерации адсорбента (десорбции сорбированных газов) – основной недостаток классической аминовой очистки газов. Именно на этой стадии расходуется наибольшее количество энергии, а также процесс термической десорбции ведет к образованию в растворах сорбентов нерастворимых солей аминоспиртов, что снижает сорбционную емкость раствора. В случае мембранно-адсорбционного газоразделения регенерация адсорбента осуществляется за счет мембраны, ввиду чего не требуется подведения энергии в форме тепла, плюс это не ведет к образованию нерастворимых соединений. Кривые

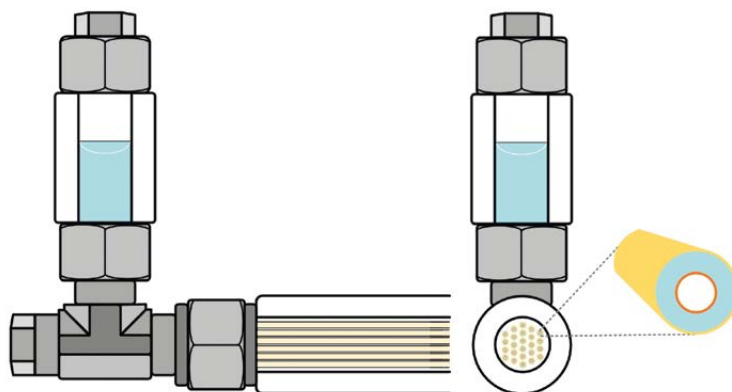


Рисунок 5 – Схема внутреннего устройства модуля мембранно-абсорбционного газоразделения [12]

на **рисунке 6** демонстрируют (на примере смеси $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Xe}$), что применение данной техники позволяет эффективно разделять газовые смеси.

В настоящее время в лаборатории SMART реализуется проект, поддержанный Российским научным фондом, направленный на оптимизацию и интенсификацию метода мембранно-абсорбционного газоразделения в части как конструкции и конфигурации разделительной ячейки, так и состава абсорбирующей смеси, а также поиска оптимальных условий проведения процесса. По этой тематике защищена диссертационная работа Атласкиной М. Е. [15]

Газогидратная технология

Газогидратная технология основана на существовании такого класса соединений, как клатраты. Клатраты – это соединения включения, в которых молекулы неко-

торых веществ («гости») помещаются внутрь кристаллической решетки, составленной из молекул другого типа или других веществ («хозяев»). Схематично такие соединения изображены на **рисунке 7** (см. с. 128).

Одной из разновидностей клатратов как раз и являются газовые гидраты. Различные газы способны сорбироваться («входить» в клатратную оболочку) при различающихся условиях – на этом и основан принцип газогидратного разделения. При температуре 7°C и давлении ~ 16 атмосфер лучше прочих сорбируются сероводород и углекислый газ. Таким образом, при прохождении газа через газогидратную установку водный лед за счет правильно подобранных термодинамических параметров системы селективно «захватывает» кислые газы [13, 14]. Стоит отметить, что газогидратный метод также может быть скомбинирован с мембранным газоразделением.

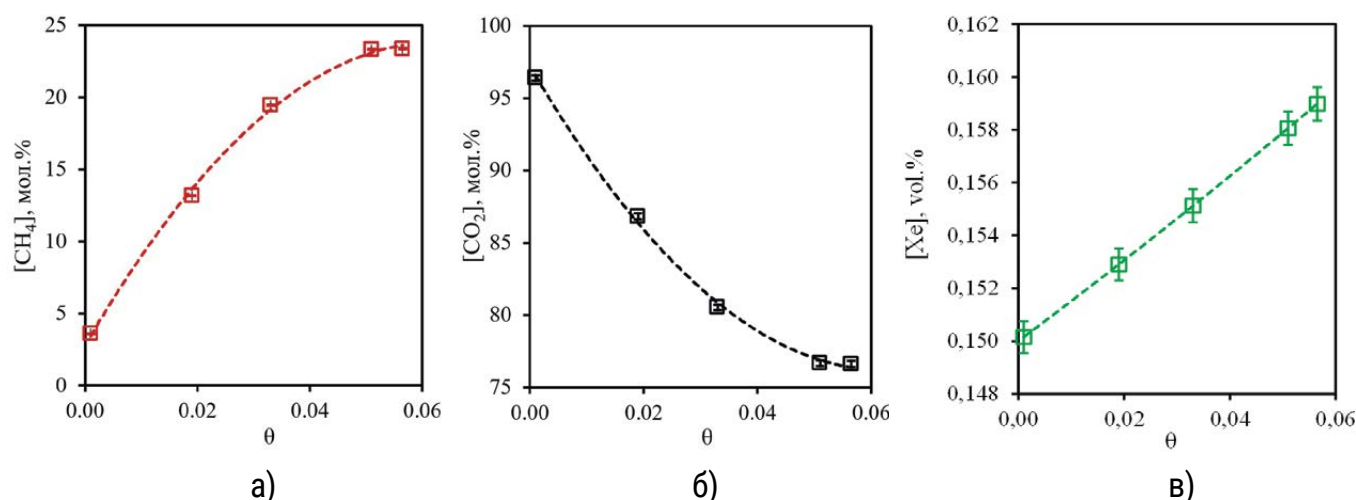


Рисунок 6 – Зависимость содержания компонентов газовой смеси в потоке пермеата от доли отбора: (а) зависимость содержания диоксида углерода в потоке пермеата от доли отбора при разделении трехкомпонентной газовой смеси с помощью модуля мембранно-абсорбционного газоразделения; (б) зависимость содержания метана в потоке пермеата от доли отбора при разделении трехкомпонентной газовой смеси с помощью модуля мембранно-абсорбционного газоразделения; (в) зависимость содержания ксенона в потоке пермеата от доли отбора при разделении трехкомпонентной газовой смеси с помощью модуля мембранно-абсорбционного газоразделения [12]

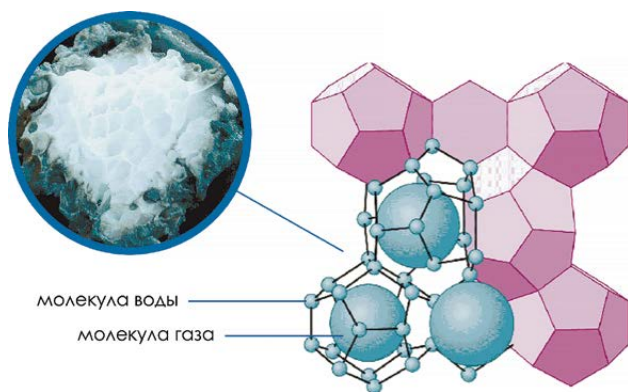
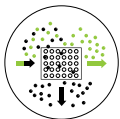


Рисунок 7 – Структура газовых гидратов и фотоизображение кристаллов льда с сорбированными в них газами

Мембранный модуль (он может быть расположен как до газогидратных модулей, так и между ними) позволяет значительно повысить селективность установки в целом. Мембрана дает возможность селективно удалять газы, которые не удалось захватить на первом этапе газогидратного разделения, таким образом, на последующие за мембраной стадии поступает уже доочищенный газ, что, в свою очередь, позволяет более эффективно разделять газы в рамках газогидратной очистки.

На **рисунке 8** представлен разработанный в лаборатории SMART лабораторный стенд с установкой

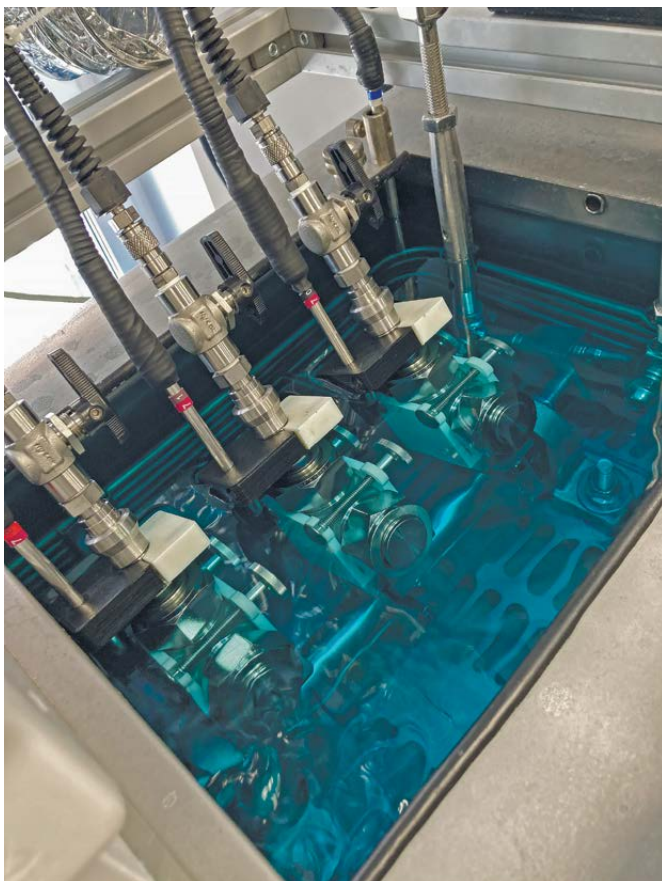


Рисунок 8 – Лабораторный стенд с мембранно-газогидратной установкой

для газогидратного разделения. В данной конфигурации стальные разделительные ячейки смонтированы напрямую в ванне термостата. Эта установка необходима для детального физико-химического исследования механизма образования газогидратов. Причем она может давать сведения, необходимые как для улучшения гидратообразования при газоразделении, так и для предотвращения образования газовых гидратов в скважинах природного газа, а также оборудовании, используемом для обработки и транспортировки газа.

Продолжая разговор о гибридном мембранно-газогидратном газоразделении, стоит указать, что эта технология с большой эффективностью может использоваться не только для очистки углеводородов, но и для удаления CO_2 из различных источников его выбросов, как указывалось выше.

На текущий момент реализуется проект Российского научного фонда, направленный на разработку и создание гибридных и совмещенных технологий переработки природного газа в части удаления различных примесей, одним из направлений которого является поиск путей и механизмов совершенствования газогидратных технологий.

Производство высокочистых газов

Говоря о деятельности лаборатории SMART в вопросах получения высокочистых газов, стоит упомянуть исследования, посвященные возможности получения высокочистого ксенона (вплоть до чистоты 99,9999 %) с помощью мембранной дистилляции [16, 17]. Установка, применяемая в лаборатории, и ее схема представлены на **рисунке 9** (см. с. 129). В данном случае мембранная установка позволяет значительно повысить эффективность по сравнению с простой дистилляцией. При этом обеспечивается выигрыш как по энергозатратам (5–10 %), так и по производительности процесса (до 45 %). Высокочистый ксенон находит обширное применение в аналитической химии, фармацевтике, электронике и нефтехимии. Все методы, описанные в предыдущих разделах, могут с успехом применяться для получения высокочистых газов. Например, как показано на рисунке 3, с помощью мембранного каскада типа «Непрерывная мем-

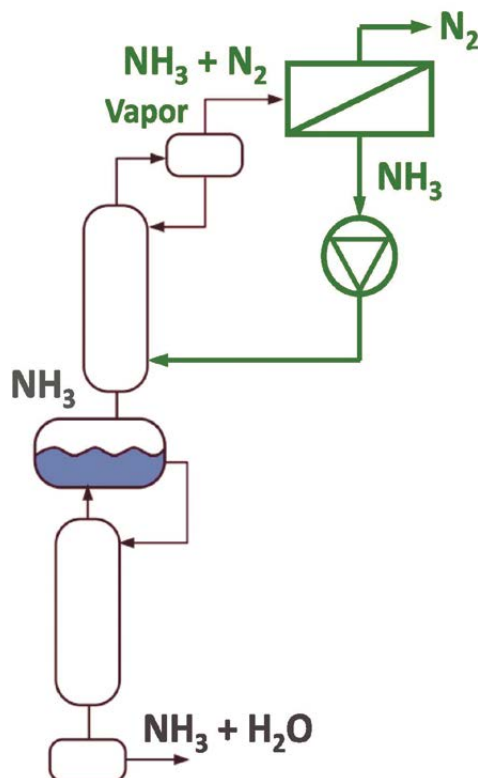


Рисунок 9 – Установка для мембранной дистилляции и схема установки [16]

бранная колонна» можно получать высокочистый азот и углеводороды. Метод газогидратной очистки, в свою очередь, с успехом применяется для получения высокочистого ксенона [14].

На текущий момент в лаборатории SMART ведутся исследования возможности расширения номенклатуры получаемых высокочистых газов применяемыми методами.

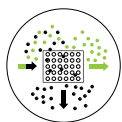
Заключение

Мембранная технология развивается уже многие десятилетия, и до сих пор не прекращается разработка новых установок на основе мембран. Ключевым фактором, продвигающим развитие этих разработок, являются все более и более высокие и специфические запросы со стороны промышленности и общества в целом. Стоит также заметить, что лаборатория SMART – уникальный в своем роде

источник новых технологических решений и методов их исследования.

В обзоре излагаются достижения лаборатории SMART в сфере газоразделительных технологий: в частности, описаны мембранный каскад типа «Непрерывная мембранная колонна», мембранно-абсорбционное газоразделение, газогидратное газоразделение и мембранная дистилляция. Эти методы не узконаправлены и могут применяться как для удаления кислых газов (включая CO_2 из различных источников его выбросов), так и для получения высокочистых газов.

На базе лаборатории мирового уровня SMART полимерных материалов и технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева разрабатываются новейшие инженеринговые решения и материалы, способные как выступать в качестве решения насущных задач, так и предвосхищать будущие запросы индустрии.



Список источников

1. Dai Y. et al. A review on the recent advances in composite membranes for CO₂ capture processes // *Separation and Purification Technology*. 2023. Vol. 307. P. 122752.
2. Chen D. et al. Boosting membranes for CO₂ capture toward industrial decarbonization // *Carbon Capture Science & Technology*. 2023. P. 100117.
3. Kamolov A. et al. Decarbonization of Power and Industrial Sectors: The Role of Membrane Processes // *Membranes*. 2023. Vol. 13. No. 2. P. 130.
4. Hwang S. T., Thorman J. M. The continuous membrane column // *AIChE Journal*. 1980. Vol. 26. No. 4. P. 558–566.
5. Atlaskin A. A. et al. Experimental evaluation of the efficiency of membrane cascades Type of “continuous membrane column” in the carbon dioxide capture applications // *Membranes and Membrane Technologies*. 2020. Vol. 2. P. 35–44.
6. Atlaskin A. A. et al. Membrane Cascade Type of “Continuous Membrane Column” for Power Plant Post-Combustion Carbon Dioxide Capture. Part 1: Simulation of the Binary Gas Mixture Separation // *Membranes*. 2023. Vol. 13. No. 3. P. 270.
7. Атласкин А. А. Разделение газовых смесей в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна»: дисс. канд. техн. наук: 05.17.18. Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. 186 с.
8. Atlaskin A. A. et al. Comprehensive experimental study of membrane cascades type of “continuous membrane column” for gases high-purification // *Journal of membrane science*. 2019. Vol. 572. P. 92–101.
9. Halliday C., Hatton T. A. Sorbents for the capture of CO₂ and other acid gases: a review // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. Vol. 60. No. 26. P. 9313–9346.
10. Jiang L. et al. Sorption direct air capture with CO₂ utilization // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2023. Vol. 95. P. 101069.
11. Petukhov A. N. et al. A highly-efficient hybrid technique–Membrane-assisted gas absorption for ammonia recovery after the Haber-Bosch process // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 421. P. 127726.
12. Atlaskina M. E. et al. Amino acid-based ionic liquid as a promising CO₂ sorption increasing agent by aqueous MDEA solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2024. Vol. 395. P. 123635.
13. Sergeeva M. S. et al. Investigation of the gas hydrate equilibrium in CH₄-CO₂-H₂O mixture in the presence of THF-SDS promoters // *Fluid Phase Equilibria*. 2021. Vol. 546. P. 113170.
14. Sergeeva M. S. et al. Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2021. Vol. 86. P. 103740.
15. Атласкина М. Е. Физико-химические основы технологии мембранно-абсорбционного газоразделения (МАГ) для удаления диоксида углерода из метансодержащих газовых смесей: дисс. канд. техн. наук: 2.6.15. Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. 116 с.
16. Trubyanov M. M. et al. A hybrid batch distillation/membrane process for high purification, part 1: Energy efficiency and separation performance study for light impurities removal // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 241. P. 116678.
17. Petukhov A. N. et al. A hybrid batch distillation/membrane process for high purification, part 2: Removing of heavy impurities from xenon extracted from natural gas // *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 294. P. 121230.

References

1. Dai Y. et al. A review on the recent advances in composite membranes for CO₂ capture processes // *Separation and Purification Technology*. 2023. Vol. 307. P. 122752.
2. Chen D. et al. Boosting membranes for CO₂ capture toward industrial decarbonization // *Carbon Capture Science & Technology*. 2023. P. 100117.
3. Kamolov A. et al. Decarbonization of Power and Industrial Sectors: The Role of Membrane Processes // *Membranes*. 2023. Vol. 13. No. 2. P. 130.
4. Hwang S. T., Thorman J. M. The continuous membrane column // *AIChE Journal*. 1980. Vol. 26. No. 4. P. 558–566.
5. Atlaskin A. A. et al. Experimental evaluation of the efficiency of membrane cascades Type of “continuous membrane column” in the carbon dioxide capture applications // *Membranes and Membrane Technologies*. 2020. Vol. 2. P. 35–44.
6. Atlaskin A. A. et al. Membrane Cascade Type of “Continuous Membrane Column” for Power Plant Post-Combustion Carbon Dioxide Capture. Part 1: Simulation of the Binary Gas Mixture Separation // *Membranes*. 2023. Vol. 13. No. 3. P. 270.
7. Atlaskin A. A. Separation of gas mixtures in a membrane cascade of the “Continuous membrane column” type: diss. Ph.D. tech. Sciences: 05.17.18. Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2020. 186 p. (In Russ.).
8. Atlaskin A. A. et al. Comprehensive experimental study of membrane cascades type of “continuous membrane column” for gases high-purification // *Journal of membrane science*. 2019. Vol. 572. P. 92–101.
9. Halliday C., Hatton T. A. Sorbents for the capture of CO₂ and other acid gases: a review // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2021. Vol. 60. No. 26. P. 9313–9346.
10. Jiang L. et al. Sorption direct air capture with CO₂ utilization // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2023. Vol. 95. P. 101069.

11. Petukhov A. N. et al. A highly-efficient hybrid technique–Membrane-assisted gas absorption for ammonia recovery after the Haber-Bosch process // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 421. P. 127726.
12. Ataskina M. E. et al. Amino acid-based ionic liquid as a promising CO₂ sorption increasing agent by aqueous MDEA solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2024. Vol. 395. P. 123635.
13. Sergeeva M. S. et al. Investigation of the gas hydrate equilibrium in CH₄-CO₂-H₂O mixture in the presence of THF-SDS promoters // *Fluid Phase Equilibria*. 2021. Vol. 546. P. 113170.
14. Sergeeva M. S. et al. Xenon recovery from natural gas by hybrid method based on gas hydrate crystallisation and membrane gas separation // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2021. Vol. 86. P. 103740.
15. Ataskina M. E. Physico-chemical foundations of membrane-absorption gas separation (MAG) technology for removing carbon dioxide from methane-containing gas mixtures: diss. Ph.D. tech. Sciences: 2.6.15. Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2023. 116 p. (In Russ.).
16. Trubyanov M. M. et al. A hybrid batch distillation/membrane process for high purification, part 1: Energy efficiency and separation performance study for light impurities removal // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 241. P. 116678.
17. Petukhov A. N. et al. A hybrid batch distillation/membrane process for high purification, part 2: Removing of heavy impurities from xenon extracted from natural gas // *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 294. P. 121230.

Информация об авторах

Илья Владимирович Воротынец,

доктор технических наук, профессор, и. о. ректора

Никита Сергеевич Цивковский,

аспирант, инженер-исследователь

Анна Николаевна Степакова,

аспирант, младший научный сотрудник

Артем Анатольевич Атласкин,

кандидат технических наук, заведующий лабораторией

Екатерина Александровна Степанова,

аспирант, лаборант-исследователь

Антон Николаевич Петухов,

кандидат химических наук, доцент,

старший научный сотрудник

Information about the authors

Ilya V. Vorotyntsev,

doctor of technical sciences, professor, acting rector

Nikita S. Tsivkovsky,

postgraduate student, research engineer

Anna N. Stepakova,

postgraduate student, junior researcher

Artem A. Atlaskin,

candidate of technical sciences, head of laboratory

Ekaterina A. Stepanova,

postgraduate student, laboratory researcher

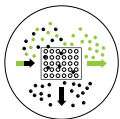
Anton N. Petukhov,

candidate of chemical sciences, docent,

senior researcher

Статья поступила в редакцию 29.02.2024; одобрена после рецензирования 18.03.2024; принята к публикации 19.03.2024.

The article was submitted 29.02.2024; approved after reviewing 18.03.2024; accepted for publication 19.03.2024.



Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 132–139

Обзорная статья
УДК 66.081.6
EDN KVSME0

НАУЧНЫЕ И ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАЗРАБОТКИ МЕМБРАН И МЕМБРАННЫХ СИСТЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ: ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Георгий Гайкович Каграманов¹, Андрей Владимирович Лойко²,
Владимир Николаевич Гуркин³, Александра Максимовна Бланко-Педрехон⁴

^{1,3,4}Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

^{2,4}ООО «7 Тех»

¹kagramanov.g.g@muctr.ru

²andrey.loyko@7techno.com

³wladimir0594@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8509-6392>

⁴aleksandra94@list.ru

Аннотация. Разработка промышленных мембранных газоразделительных систем связана как с комплексным расчетом конструктивных элементов, так и с оптимизацией режимов работы. В настоящем обзоре представлен анализ многолетнего опыта

проектирования мембранных систем, выделены наиболее значимые его аспекты: выбор термодинамических параметров процесса, анализ механической прочности волокон и компаунда, оптимизация массопереноса.

Ключевые слова: мембранная технология, проектирование, обзор

Для цитирования: Каграманов Г. Г., Лойко А. В., Гуркин В. Н., Бланко-Педрехон А. М. Научные и инженерные принципы разработки мембран и мембранных систем разделения газов и жидкостей: проблемы и пути их решения // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 132–139. EDN KVSME0.

© Каграманов Г. Г., Лойко А. В., Гуркин В. Н., Бланко-Педрехон А. М., 2024

© Kagramanov G. G., Loiko F. V., Gurkin V. N., Blanko-Pedrekxon A. M., 2024

Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):132-139

Review article
UDC 66.081.6
EDN KVSMEO

SCIENTIFIC AND ENGINEERING PRINCIPLES FOR THE DEVELOPMENT OF MEMBRANES AND MEMBRANE SYSTEMS FOR GAS AND LIQUID SEPARATION: PROBLEMS AND SOLUTIONS

Georgy G. Kagramanov¹, Andrei V. Loiko², Vladimir N. Gurkin³,
Aleksandra M. Blanko-Pedrekhon⁴

^{1,3,4}Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

^{2,4}Ltd. "7Tech"

¹kagramanov.g.g@muctr.ru

²andrey.loyko@7techno.com

³wladimir0594@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8509-6392>

⁴aleksandra94@list.ru

Abstract. The development of industrial membrane gas separation systems is associated with a comprehensive calculation of structural elements as well as the optimization of operating modes. This review presents an analysis of many years of experience in designing

membrane systems, highlighting its most significant aspects: selection of thermodynamic process parameters, analysis of the mechanical strength of fibers and compounds, optimization of mass transfer mechanism.

Keywords: membrane technology, design, review

For citation: Kagramanov G. G., Loiko F. V., Gurkin V. N., Blanko-Pedrekhon A. M. Scientific and engineering principles for the development of membranes and membrane systems for gas and liquid separation: problems and solutions. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):132-139. (In Russ.). EDN KVSMEO.

.....

Введение

Технология мембранного разделения основывается на свойстве специального барьера (мембраны) обеспечивать под действием движущей силы (перепада химических потенциалов) селективный массоперенос компонентов газовой или жидкой смеси. Данное свойство мембраны является следствием физико-химических особенностей массопереноса молекул газа или жидкости через ее селективный слой, благодаря чему мембраны эффективно применяются в процессах разделения [1–3].

Мембранная технология способна решать широкий спектр задач по разделению, очистке и концентрированию газовых и жидких смесей, а ее основные преимущества, выделяющие ее из ряда альтернативных методов разделения и очистки, – высокая энергоэффективность и относительная простота аппаратного оформления процесса – делают ее весьма востребованной технологией разделения во многих областях промышленности.

Несмотря на все преимущества, разработка технологического процесса, основанного на мембранной техно-

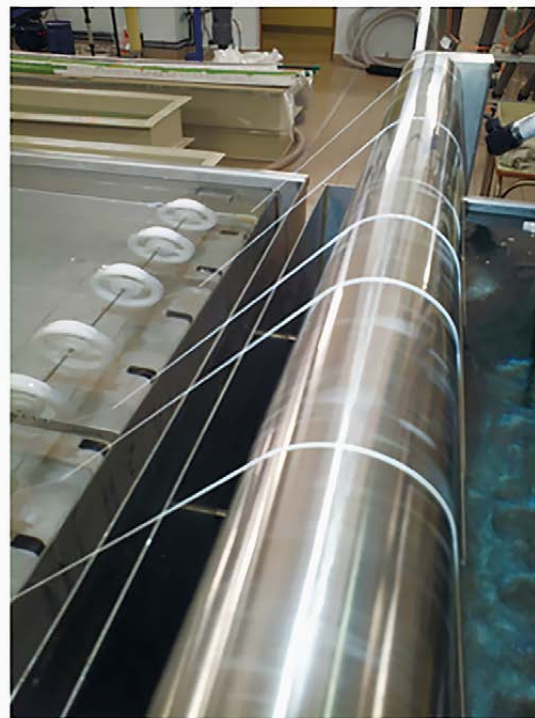
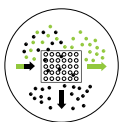


Рисунок 1 – Примеры участков технологии производства мембран

логии, весьма трудоемкая задача, требующая обширных знаний в различных областях науки и техники.

На протяжении длительного времени проводятся теоретические и экспериментальные исследования всех аспектов мембранной технологии. Накопленный опыт и достижения в смежных науках позволяют сделать определенные заключения и выводы.

Основные проблемы разработки мембран и систем

Структура мембраны и механизм массопереноса в ней определяют физико-химические основы процесса разделения. По этому признаку можно выделить два основных типа мембран: пористые и непористые [4]. Наибольший практический и научный интерес представляют непористые мембраны, которые и будут рассматриваться в данной работе. Сложный сорбционно-диффузионный механизм разделения, который присущ непористым мембранам, позволяет достичь значимых разделительных характеристик за счет использования наиболее существенного из механизмов разделения.

Тем не менее некоторые задачи разделения (смеси молекул с большой разницей в молекулярной массе) успешно решаются и на пористых мембранах. Выбор типа мембраны (по структуре и механизму разделения) – первый вопрос, на который необходимо ответить при проектировании мембранных систем. Выбор этот делается на основании глубокого анализа самой задачи и выявления основных значимых различий между разделяемыми компонентами.

Наиболее востребованными материалами для изготовления непористых мембран являются различные полимеры и их модификации. Их основным преимуществом является широкая возможность к модифика-

циям, что позволяет создавать мембраны с необходимыми (заданными) свойствами. Решение этой задачи отражено в большом количестве научных работ [4–8].

Однако, несмотря на обширные научные изыскания и большое количество лабораторных образцов мембран с выдающимися характеристиками, большинство из них непригодны для промышленного применения. Полимер только тогда может считаться мембранным, когда из него целесообразно с экономической и технологической (рисунок 1) точек зрения производить мембраны и модули на их основе. Таких полимеров в настоящее время не так много.

С другой стороны, широкая номенклатура перспективных полимеров порождает другую проблему, а именно диалектическое противоречие между основными разделительными характеристиками – проницаемостью и фактором разделения. Две эти величины имеют обратно пропорциональную зависимость, которую наглядно отражает так называемая диаграмма Робсона [7]. Выбор между более проницаемыми, но менее селективными (или наоборот) мембранами нетривиален и требует расчетов и анализа.

Термодинамические условия разделения. Выбор оптимальных термодинамических параметров процесса – давления и температуры – важен для любого физико-химического процесса, в том числе в мембранном разделении. Хорошо известно, что процессы сорбции и диффузии, благодаря которым и осуществляется массоперенос через непористую мембрану, зависят от давления и температуры. Пример их влияния на фактор разделения приведен на рисунке 2 (см. с. 135).

Сами мембраны и модули на их основе способны работать в широких диапазонах рабочих давлений (до 100 атм.) и температур (20–60 °С), следовательно, выбор их оптимальных значений остается актуальной задачей.

Решение такой задачи основано на качественном понимании и количественном анализе закономерностей массопереноса. Их изучение на основании личного опыта и массива литературных данных позволило нам разработать математическую модель процесса мембранного разделения [9, 10]. Классическая модель, представленная в работе [11], нами доработана для учета влияния температуры и парциального давления на эффективность процесса разделения.

Влияние давления и температуры неоднозначно, как и противоречие между проницаемостью и селективностью. Увеличение давления приводит к увеличению удельной производительности и степени извлечения и одновременно – к увеличению эксплуатационных затрат.

Температура добавляет неопределенности в противостояние между проницаемостью и селективностью, так как с ее увеличением снижается селективность разделения, но увеличивается проницаемость. Следует учитывать, что выбор той или иной рабочей температуры накладывает дополнительные затраты на ее поддержание.

Таким образом, окончательный выбор давления и температуры делается на основании технико-экономического расчета с учетом вышеприведенных особенностей.

Физико-механика. При выборе полимера необходимо учитывать не только его способность к разделению, но и физико-механические свойства. Основной движущей силой процесса мембранного разделения является перепад парциальных давлений компонентов смеси. Мембрана должна выдерживать оказываемое на нее механическое воздействие. Для решения задач механической прочности были разработаны асимметричные и композиционные мембраны со специальным слоем – подложкой [12], что в разы повысило механическую прочность мембран, а придание им формы трубки (половолоконные и трубчатые мембраны) позволило сделать их структуру самонесущей и значительно увеличить удельную площадь за счет высокой плотности упаковки такой конструкции.

Исследования и расчеты, связанные с физико-механикой и деформацией полимерных мембран в про-

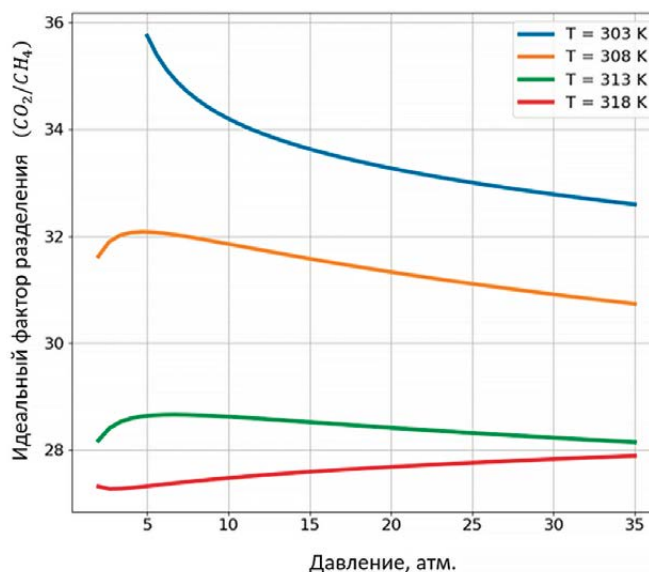


Рисунок 2 – Влияние температуры и давления на идеальный фактор разделения углекислого газа и метана. Мембрана – полисульфон [8]

цессе эксплуатации, слабо представлены в научной литературе, а вопросы расчета допустимого давления и их связи с конструктивными характеристиками мембраны становятся актуальнее по мере расширения областей применения мембранной технологии к задачам с высоким рабочим давлением.

Методика расчета напряженно-деформированного состояния описана в работе [13]. Важно отметить, что условия механической прочности мембраны недостаточно для сохранения ее структуры и свойств. До разрыва мембраны при растяжении имеется область неупругих деформаций, в которой происходят необратимые изменения в материале. Следовательно, деформация мембраны при механическом воздействии на нее должна оставаться «упругой».

Нами также накоплен опыт в моделировании, расчете и выборе компаундов для различных типов мембранных модулей (рисунок 3).

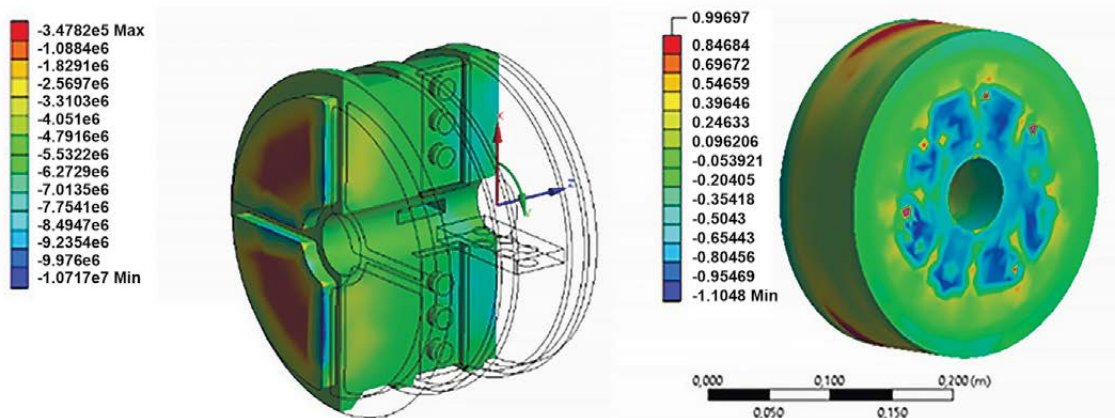
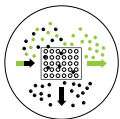


Рисунок 3 – Расчет напряженно-деформированного состояния компаунда



Стоит отметить, что задача герметизации мембранного модуля является важнейшей, решение которой зависит в том числе от разделяемой смеси и рабочих условий.

Гидродинамика. Модули полволоконного типа, несмотря на высокую плотность упаковки, обладают рядом недостатков, основным из которых является относительно высокое гидравлическое сопротивление. Поэтому аппараты этого типа нашли промышленное применение в процессах, протекающих при относительно высоких давлениях.

Селективный характер проникновения смеси приводит к установлению градиента концентраций вдоль канала и, следовательно, к диффузионному переносу компонентов в продольном направлении.

Таким образом, массоперенос в канале с селективно проницаемой поверхностью может сопровождаться комплексом сложных физических явлений и для его описания в общем случае необходимо рассматривать полную систему уравнений переноса.

Выбор оптимальных значений таких параметров, как длина мембранного элемента, его диаметр и скорость газа в нем, связан с решением задачи массопереноса с учетом эффектов падения давления, а также продольной и поперечной диффузии.

Технология разделения. В отличие от других технологий разделения, мембранная редко позволяет осуществить процесс в одну стадию или ступень [1–3]. Организация процесса и разработка самой технологии также входят в список задач, решаемых специалистами-мембранщиками.

Например, нами была разработана двухстадийная мембранная схема с рециклом для получения обогащенного кислородом потока из воздуха (рисунком 4) [14].

Данная организация потоков позволяет в одну ступень разделения получить поток, обогащенный кислородом до 50 % об.

Практический опыт

Основные направления деятельности, которыми мы занимаемся, – разработка технологии мембран и процессов разделения и/или очистки газовых и жидких смесей для:

- очистки газов (природного, попутного и пр.) от кислых компонентов – CO_2 , H_2S и др. серосодержащих газов;
- осушки и доочистки природного и попутного газов перед стадией ожижения (СПГ);
- выделения (рекуперации) водорода из технологических газов;
- технологии и установки опреснения морских и солоноватых вод;
- очистки попутно добываемой воды (ПДВ) нефтедобычи;
- извлечения гелия из природного газа;
- разделения воздуха с получением обогащенного азотом (или кислородом) газового потока.

Сферы применения мембранной технологии огромны. К водоподготовке относятся задачи получения воды питьевого качества (СанПиН 2.1.4.1074-01), воды для промышленных нужд, сверхчистой воды для микроэлектроники, воды для нужд медицины. Задачи очистки сточных вод включают в себя очистку множества хозяйственно-бытовых стоков, попутно добываемой воды месторождений высоковязкой нефти, стоков гальванических производств и текстильных предприятий, шахтных вод.

Газоразделительные задачи условно можно разделить на несколько групп: задачи разделения (например, воздух на азот и кислород, разделение попутного (нефтяного) газа), задачи очистки (углекислый газ и сероводород из природного газа), задачи выделения (водород из технологических и продувочных газов, гелий из природного газа).

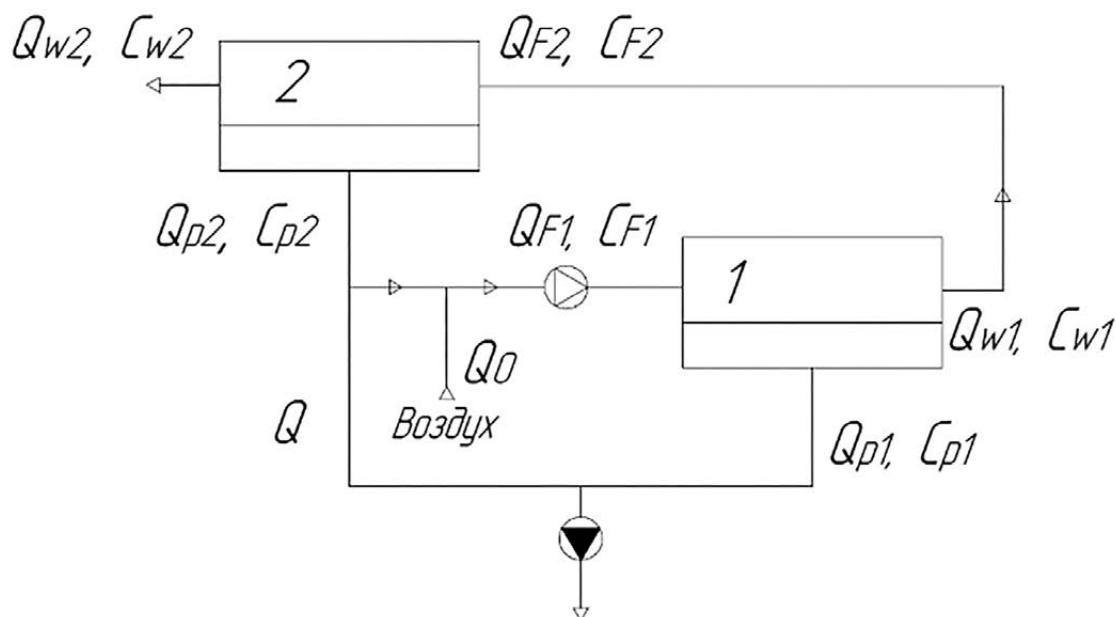


Рисунок 4 – Двухстадийная мембранная схема



Рисунок 5 – Мембранный модуль для выделения гелия из природного газа

Каждая проблема имеет свою специфику и особенности построения технологических схем и выбора мембран (**рисунок 5**).

Нами накоплен большой опыт выполнения расчетов и разработок мембранных систем – как разработки технологии мембран и мембранных установок, так и на стадии проектирования, при обосновании целесообразности внедрения мембранной технологии.

Разработана совместно с ООО «Текон» ультрафильтрационная мембрана, которая успешно применяется во многих проектах: например, на станции очистки воды на ВЗУ-3 г. Котельники (ОАО «Белая Дача»), на ТЭЦ Мосэнерго и др.

Еще одним достижением в данном направлении является создание технологии производства высокопроницаемых газоразделительных мембран, оптимизированных под задачи разделения воздуха с целью получения обогащенного азотом потока для систем «нейтрального» газа для авиации, для установок пожаротушения различного назначения, для хранения сельхозпродукции, для выделения водорода и гелия из природного и технологических газов. Успешно реализована линия по производству полволоконных полимерных мембран и мембранных модулей для ОАО «НПО Гелиймаш» (**рисунок 6**).

Проведены успешные испытания полволоконных мембран для выделения гелия из природного газа (совместно с ООО «Текон мембранные технологии»).

Реализованы проекты по применению мембранной технологии в медицине. В частности, мембранный портативный концентратор кислорода. Опытный образец мембранного концентратора кислорода был разработан нами по заказу Министерства обороны.

Заключение

Несмотря на то, что уже разработано относительно большое количество мембран и модулей на их основе, введено в эксплуатацию и действует большое число мембранных установок, расчет их оптимальных параметров и конструкции остается актуальным и по сей день.

При проектировании мембранных систем инженеру необходимо выбрать и обосновать целый ряд конструктивных и технологических параметров: механизм разделения, тип и материал, конструкцию мембраны и модуля; рабочее давление и температуру, схемное ре-

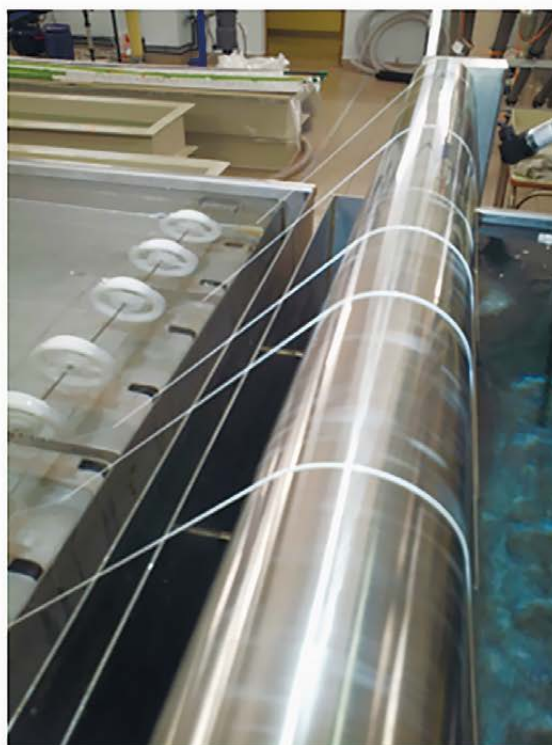
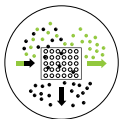


Рисунок 6 – Участки технологии по производству полволоконных мембран



шение процесса, а также режим работы модуля на каждой стадии разделения и его рабочую площадь.

Промышленные модули и аппараты для мембранного разделения газов и жидкостей должны удовлетворять следующим требованиям: иметь высокую плотность упаковки (удельная рабочая площадь поверхности мембраны на единицу объема аппарата); быть технологичными в сборке, доступными для осмотра и ремонта, надежными и работоспособными в течение длительного времени; обеспечивать равномерное рас-

пределение газовых потоков в напорном и дренажном пространствах мембранных элементов; иметь невысокое гидравлическое сопротивление и быть герметичными.

Опыт экспериментального и теоретического исследования мембранных материалов и имеющаяся теоретическая база позволяют производить расчеты мембранных процессов на существующих и перспективных материалах с целью выбора оптимального образца и режима его эксплуатации.

Список источников

1. Дытнерский Ю. И., Брыков В. П., Каграманов Г. Г. Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991. 344 с.
2. Hwang S. T. Fundamentals of membrane transport // Korean Journal of Chemical Engineering. 2011. V. 28. No 1. P. 1.
3. Baker R. W. Membrane technology and applications. John Wiley & Sons, 2012.
4. Kagramanov G. G., Farnosova E. N. Scientific and engineering principles of membrane gas separation systems development // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. P. 38–44.
5. Zimmerman C. M., Singh A., Koros W. J. Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. Journal of Membrane Science. 137(1–2) (1997), 145–154.
6. Palomino M., Corma A., Jorda J. L., Rey F., Valencia S. Zeolite Rho: a highly selective adsorbent for CO₂/CH₄ separation induced by a structural phase modification. Chemical Communications, 48(2) (2012), 215–217.
7. Robeson L. M. et al. Contributions of diffusion and solubility selectivity to the upper bound analysis for glassy gas separation membranes // Journal of membrane science. 2014. V. 453. P. 71.
8. Sada E. et al. Mechanism of gas permeation through glassy polymer films // Journal of membrane science. 1988. V. 37. No. 2. P. 165–179.
9. Kagramanov G. G., Gurkin V. N., Farnosova E. N. Effect of gas solubility on efficiency of membrane processes with separation of He/CH₄ and CO₂/CH₄ mixtures as an example // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. No. 4. P. 244–250.
10. Каграманов Г. Г., Гуркин В. Н. Влияние технологических параметров на работу мембранных газоразделительных систем извлечения гелия из природного газа // Химическая техника. 2018. № 11. С. 27–30.
11. Shindo Y. et al. Calculation methods for multicomponent gas separation by permeation // Separation science and technology. 1985. V. 20. No. 5–6. P. 445–459.
12. Peng N., Widjojo N., Sukitpaneet P., Teoh M. M., Lipscomb G. G., Chung T. S., Lai J. Y. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: past, present, and future. Prog. Polym. Sci. 37 (2012), 1401–1424.
13. Kagramanov G., Gurkin V., Farnosova E. Physical and Mechanical Properties of Hollow Fiber Membranes and Technological Parameters of the Gas Separation Process // Membranes. 2021. V. 11. No. 8. P. 583.
14. Gurkin V. N., Kagramanov G. G., Loiko A. V., Farnosova E. N., Blanco-Pedrekxon A. M., Milyaev A. V. Development of a Portable Membrane Oxygen Concentrator // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. No. 3. P. 186–191.

References

1. Dytnerskii Yu. I., Brykov V. P., Kagramanov G. G. Membrane Gas Separation. M.: Khimiya, 1991. 344 p. (In Russ.).
2. Hwang S. T. Fundamentals of membrane transport // Korean Journal of Chemical Engineering. 2011. V. 28. No 1. P. 1.
3. Baker R. W. Membrane technology and applications. John Wiley & Sons, 2012.
4. Kagramanov G. G., Farnosova E. N. Scientific and engineering principles of membrane gas separation systems development // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. P. 38–44.
5. Zimmerman C. M., Singh A., Koros W. J. Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. Journal of Membrane Science. 137(1–2) (1997), 145–154.
6. Palomino M., Corma A., Jorda J. L., Rey F., Valencia S. Zeolite Rho: a highly selective adsorbent for CO₂/CH₄ separation induced by a structural phase modification. Chemical Communications, 48(2) (2012), 215–217.

7. Robeson L. M. et al. Contributions of diffusion and solubility selectivity to the upper bound analysis for glassy gas separation membranes // *Journal of membrane science*. 2014. V. 453. P. 71.
8. Sada E. et al. Mechanism of gas permeation through glassy polymer films // *Journal of membrane science*. 1988. V. 37. No. 2. P. 165–179.
9. Kagramanov G. G., Gurkin V. N., Farnosova E. N. Effect of gas solubility on efficiency of membrane processes with separation of He/CH₄ and CO₂/CH₄ mixtures as an example // *Membranes and Membrane Technologies*. 2020. V. 2. No. 4. P. 244–250.
10. Kagramanov G. G., Gurkin V. N. The influence of technological parameters on the operation of membrane gas separation systems for the extraction of helium from natural gas // *Chemical engineering*. 2018. No. 11. P. 27–30. (In Russ.).
11. Shindo Y. et al. Calculation methods for multicomponent gas separation by permeation // *Separation science and technology*. 1985. V. 20. No. 5–6. P. 445–459.
12. Peng N., Widjojo N., Sukitpaneenit P., Teoh M. M., Lipscomb G. G., Chung T. S., Lai J. Y. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: past, present, and future. *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012), 1401–1424.
13. Kagramanov G., Gurkin V., Farnosova E. Physical and Mechanical Properties of Hollow Fiber Membranes and Technological Parameters of the Gas Separation Process // *Membranes*. 2021. V. 11. No. 8. P. 583.
14. Gurkin V. N., Kagramanov G. G., Loiko A. V., Farnosova E. N., Blanco-Pedrekxon A. M., Milyaev A. V. Development of a Portable Membrane Oxygen Concentrator // *Membranes and Membrane Technologies*. 2021. V. 3. No. 3. P. 186–191.

Информация об авторах

Георгий Гайкович Каграманов,
доктор технических наук, профессор, заведующий
кафедрой мембранной технологии

Андрей Владимирович Лойко,
генеральный директор

Владимир Николаевич Гуркин,
соискатель

Александра Максимовна Бланко-Педрехон,
ассистент кафедры мембранной технологии

Information about the authors

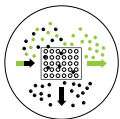
Georgy G. Kagramanov,
doctor of technical sciences, professor, head of department
of membrane technology

Andrei V. Loiko,
general director

Vladimir N. Gurkin,
candidate

Aleksandra M. Blanco-Pedrekxon,
assistant of department of membrane technology

Статья поступила в редакцию 29.11.2023; одобрена после рецензирования 27.02.2024; принята к публикации 12.03.2024.
The article was submitted 29.11.2023; approved after reviewing 27.02.2024; accepted for publication 12.03.2024.



Научная статья
УДК 62-278:533.9
EDN SDATDI

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ И МОДИФИКАЦИЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ Половолоконных полимерных мембран

Э. Ф. Вознесенский¹, Ф. С. Шарифуллин², А. В. Кононов³, И. А. Ридель⁴,
Я. О. Желонкин⁵, Д. В. Винник⁶

^{1,2}Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

^{3,4,6}ООО «Газпром добыча Ноябрьск», Ноябрьск, Россия

⁵ООО «ФЕРРИ ВАТТ», Казань, Россия

¹howrip@mail.ru

²sharifullin80@mail.ru

³kononov@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

⁴ridel@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

⁵zhelonkin.ya@ferryvatt.ru

⁶vinnik@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

Аннотация. Проведены исследования возможности регенерации и модификации полимерных половолоконных мембран и мембранных элементов, прошедших промышленную эксплуатацию. Для обработки модельных образцов, образцов половолоконных мембран и газоразделительных

мембранных элементов использовались экспериментальные газоразрядные стенды. Результаты исследований показали возможность очистки половолоконных полимерных мембран от циклических и алифатических конденсированных продуктов.

Ключевые слова: газовый разряд, половолоконная мембрана, мембранный элемент, регенерация, очистка, модификация, окисление

Для цитирования: Вознесенский Э. Ф., Шарифуллин Ф. С., Кононов А. В., Ридель И. А., Желонкин Я. О., Винник Д. В. Плазмохимическая регенерация и модификация газоразделительных половолоконных полимерных мембран // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 140–146. EDN SDATDI.

Original article
UDC 62-278:533.9
EDN SDATDI

PLASMA-CHEMICAL REGENERATION AND MODIFICATION OF GAS SEPARATION HOLLOW FIBER POLYMER MEMBRANES

E. F. Voznesensky¹, F. S. Sharifullin², A. V. Kononov³, I. A. Ridel⁴,
Ya. O. Zhelonkin⁵, D. V. Vinnik⁶

^{1,2}Kazan national research technological university, Kazan, Russia

^{3,4,6}LLC "Gazprom dobycha Noyabrsk", Noyabrsk, Russia

⁵LLC "FERRI VATT", Kazan, Russia

¹howrip@mail.ru

²sharifullin80@mail.ru

³kononov@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

⁴ridel@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

⁵zhelonkin.ya@ferryvatt.ru

⁶vinnik@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

Abstract. The possibilities of regeneration and modification of polymer hollow fiber membranes and membrane elements that have undergone industrial operation have been studied. Experimental gas-discharge stands were used to process model

samples, samples of hollow fiber membranes and gas separation membrane elements. The research results showed the possibility of cleaning hollow fiber polymer membranes from cyclic and aliphatic condensed products.

Keywords: gas discharge, hollow fiber membrane, membrane element, regeneration, cleaning, modification, oxidation

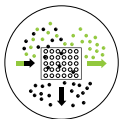
For citation: Voznesensky E. F., Sharifullin F. S., Kononov A. V., Ridel I. A., Zhelonkin Ya. O., Vinnik D. V. Plasma-chemical regeneration and modification of gas separation hollow fiber polymer membranes // Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):140-146. (In Russ.). EDN SDATDI.

Введение

Мембранная технология на сегодняшний день рассматривается как основа энерго- и ресурсоэффективных процессов селективного разделения, очистки веществ и выделения целевых продуктов. Промышленно освоено производство полимерных мембран пористой и беспоровой структуры [1]. Однако по сей день не решенной в полной мере остается задача регенерации мембран после периода эксплуатации. Как правило, в процессе эксплуатации может наблюдаться деградация селективного

слоя, адгезия и полимеризация компонентов разделяемых смесей, из-за чего снижается селективная поверхность и, как следствие, производительность мембраны.

В части регенерации полимерных мембран после эксплуатации предлагаются разнообразные подходы, включая введение планов рациональной эксплуатации установок мембранного разделения, применение промывок растворителями, моющими составами, реверс сред или обратная промывка пермеатом, воздействие ультразвука и вибрации [2, 3].



В представленной работе экспериментально исследована возможность удаления органических загрязнений с поверхности полимерных полуволоконных мембран воздействием высокочастотного газового разряда пониженного давления.

Понятием «газовый разряд» описывают процессы при протекании электрического тока через газ вследствие его ионизации. Сильно ионизированный газ, при условии электронейтральности в элементарном объеме, называют плазмой. Плазму, возникающую при газовом разряде, называют газоразрядной. Газовые разряды классифицируют по состоянию ионизированного газа и частотному диапазону приложенного электромагнитного поля [4]. Газовый разряд имеет обширные области применения в технике: например, как источник излучения, в качестве ионизатора для аналитических приборов, в радиотехнических устройствах, технологических реакторах и аппаратах, в испытательных стендах и др.

Обработка полимерных материалов газовым разрядом сопровождается разнообразными факторами воздействия: в частности, воздействие вакуума, УФ-излучения, термическое воздействие. Однако основным компонентом обработки является воздействие частично ионизированной газовой среды, а именно ионов, молекул и атомов газа. В условиях газового разряда на поверхности обрабатываемого полимерного материала наблюдаются процессы ионного распыления, имплантации, деполимеризации, ускорение химических взаимодействий и др. Газовый разряд часто применяется для очистки и подготовки полимерной поверхности путем физико-химического удаления нескольких молекулярных слоев. Известны работы по плазменной модификации структуры и свойств полимерных мембран [5].

Экспериментально исследована возможность эффективного удаления органических загрязнителей с поверхности газоразделительных полуволоконных мембран в условиях плазмы высокочастотного (ВЧ) газового разряда пониженного давления. Исследования проведены в рамках совместной НИР ФГБОУ ВО «КНИТУ» и ООО «Газпром добыча Ноябрьск».

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны полимерные волокна, образцы газоразделительных полуволоконных мембран и мембранные элементы (МЭ) для выделения гелия из природного газа производства UBE Corporation (Япония) и АО «Грасис» (г. Москва). В исследованиях использовано экспериментальное плазменное оборудование, ячейки и стенды ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (г. Казань).

Для оценки состояния мембран и волокон применяли конфокальную микроскопию отраженного света, изменение состава загрязнителя оценивали методом хромато-масс-спектрометрии и масс-спектрометрии отводимых из разряда газов.

Результаты

Образцы полуволоконных мембран, полученные после периода опытной эксплуатации на установке подготовки газа ООО «Газпром добыча Ноябрьск», характеризуются снижением производительности и изменением цвета. Внешний вид и поперечный срез образцов загрязненных полуволоконных мембран приведены на рисунке 1.

Как видно на рисунке 1, на поверхности присутствуют загрязнения, отличающиеся по цвету от материала мембраны. Полуволоконная мембрана обладает пори-



а



б

Рисунок 1 – Внешний вид (а) и поперечный срез (б) загрязненных полуволоконных мембран

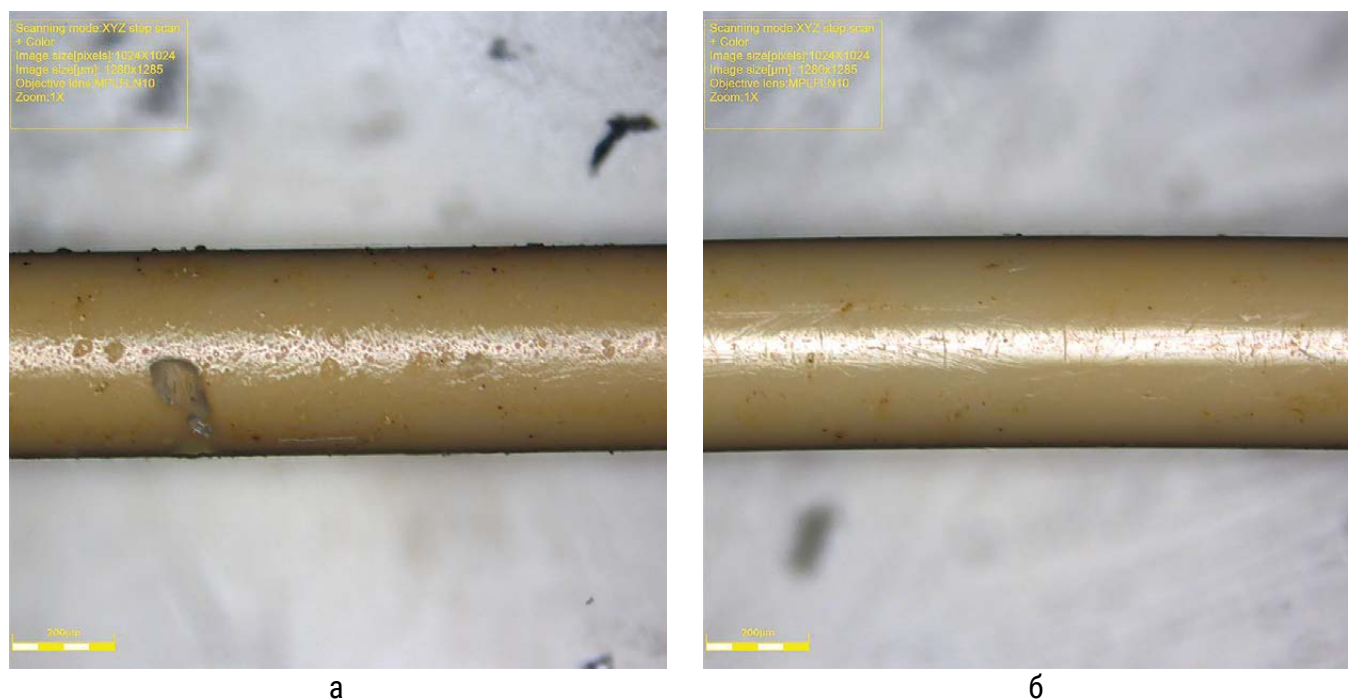


Рисунок 2 – Внешний вид образцов полволоконных мембран после обработки газовым разрядом в рабочем газе аргоне (а) и воздухе (б)

стым несущим каркасом с непористым селективным слоем на внешней поверхности.

В целях выявления химического компонентного состава загрязнителя проведена его экстракция и анализ полученного экстракта методом газо-жидкостной хроматографии. Результаты показали присутствие ряда алифатических углеводородов от C_{13} и выше, а также ароматических углеводородов, таких как нафталин, производные бензола, фенолы, ионол. Данные компоненты, предположительно, могли содержаться в аэрозольной фазе в сырьевом потоке, впоследствии осаждаются и полимеризуются на поверхности мембраны.

Исследована возможность удаления загрязнителя с поверхности полволоконной мембраны в условиях высокочастотного газового разряда. Обработка проводилась высокочастотным разрядом с протоком рабочего газа при рабочих давлениях 1–100 Па. Рассмотрены два возможных механизма удаления загрязнителя: ионное распыление и деполимеризация (для этого в качестве рабочего газа использовали инертный аргон) и ускоренная в разряде окислительная деструкция загрязнителя (в качестве рабочего газа применяли воздух). Внешний вид образцов полволоконных мембран после обработки в газовом разряде представлен на **рисунке 2**.

Как видно на рисунке 2, в обоих случаях обработки загрязнитель удален с поверхности. Однако при более детальном рассмотрении заметно, что образец после обработки в аргоне (рисунок 2а) демонстрирует на поверхности довольно отчетливый рельеф из регулярных углублений, что может свидетельствовать о вскрытии несущей губчатой основы полого волокна и удалении селективного слоя вследствие ионного

распыления. Образец после окислительной обработки (рисунок 2б), напротив, демонстрирует целостность селективного слоя, включая мелкие механические царапины на волокне от процессов производства, эксплуатации и пробоподготовки. Таким образом, материал селективного слоя оказался более восприимчив к распылению тяжелыми ионами инертного газа, чем к ускоренному окислению кислородом воздуха.

Качество очистки поверхности в газовом разряде оценивали аналогично: методом газо-жидкостной хроматографии экстракта. Анализ показал, что в обработанных образцах, по сравнению с исходными, почти полностью отсутствуют ароматические углеводороды, содержание тяжелых парафинов также значительно ниже. При сравнении образцов, обработанных в среде воздуха и аргона, заметно, что интенсивность рефлексов углеводородов в образце после обработки в воздухе минимальна, следовательно, наблюдается наиболее полная очистка.

В целях масштабирования полученных результатов для разработки технологии газоразрядной регенерации МЭ в сборе исследована возможность поддержания разряда в плотной упаковке волокон. Из полиамидных (ПА) моноволокон собраны модельные образцы, имитирующие полволоконный МЭ (**рисунок 3**, см. с. 144).

Проведены испытания ВЧ плазменной обработки масштабных моделей МЭ (**рисунок 4**, см. с. 144) при организации протока рабочего газа (рисунок 4а) и в замкнутой вакуумной ячейке (рисунок 4б). В обоих случаях достигнуто поддержание разряда внутри модели МЭ.

Установлена принципиальная возможность поддержания газового разряда в объеме упаковки волокон с протоком рабочего газа и в замкнутой вакуум-

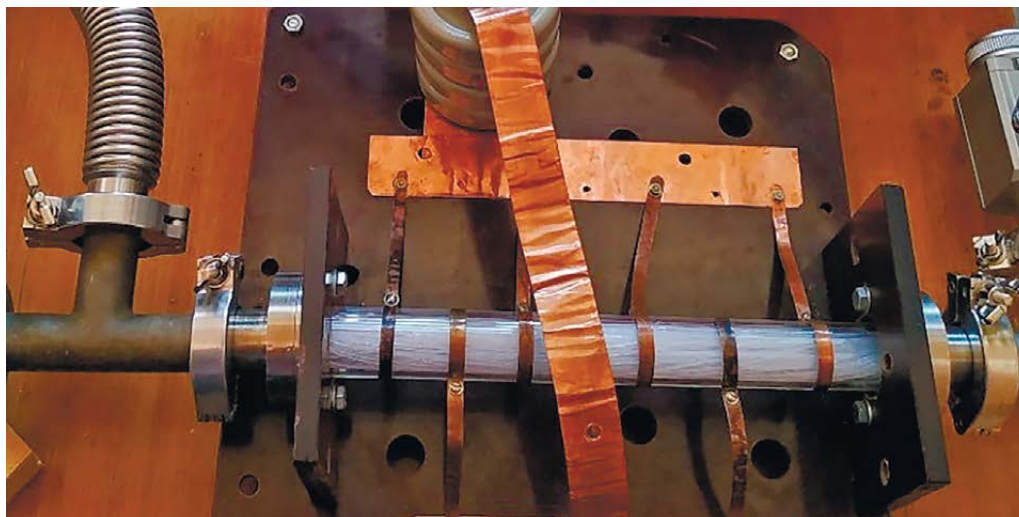
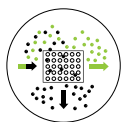


Рисунок 3 – Масштабная модель МЭ из ПА волокна в кварцевой трубке

ной ячейке. Увеличение степени заполнения ячейки волокнистым наполнителем приводит к повышению сопротивления ячейки газовому потоку и неоднородности давлений в области подачи и откачки газа. В результате чего свечение разряда в объеме модели МЭ неравномерное, локального нагрева и плавления полиамидного наполнителя не наблюдается (рисунок 4а).

Исследования инициации газового разряда в замкнутой вакуумной ячейке в присутствии волокнистого наполнителя показали, что свечение разряда в объеме модели МЭ равномерное, локального нагрева и плавления полиамидного наполнителя не зафиксировано, однако после трех минут обработки наблюдается постепенное повышение температуры с повышением давления в ячейке, что связано с десорбцией летучих компонентов с поверхности волокнистого наполнителя вследствие его постепенной фотохимической и термодеструкции.

Исследована поверхность ПА моноволокон, обработанных в экспериментальных ячейках (моделях МЭ). Установлено, что происходит снижение среднеарифметических значений шероховатости поверхности ПА

волокон (параметр R_a) на 0,03–0,15 мкм вследствие распыления выступов волокна. Плазменному воздействию подверглись волокна внутренних и внешних слоев.

Таким образом, исследования по формированию разряда в плотной упаковке волокон показали принципиальную возможность организации подобного процесса, однако низкая газопроницаемость системы приводит к значительному перепаду давления и постепенному росту температуры обработки свыше 100 °С. С точки зрения безопасной и технологичной обработки газоразделительного МЭ предложено организовать газовый разряд не между волокнами, а в окрестности их упаковки.

Для исследований процесса регенерации полволоконных мембран в составе МЭ спроектирован и изготовлен вакуумный стенд, содержащий посадочное место для газоразделительного МЭ (рисунок 5, см. с. 145). Стенд предусматривает дополнительную объемную зону в области открытой поверхности мембранных волокон и позволяет поддерживать там газовый разряд.



а



б

Рисунок 4 – Газовый ВЧ разряд в объеме масштабной модели МЭ с протоком рабочего газа аргона (а) и в замкнутой вакуумной ячейке (б)

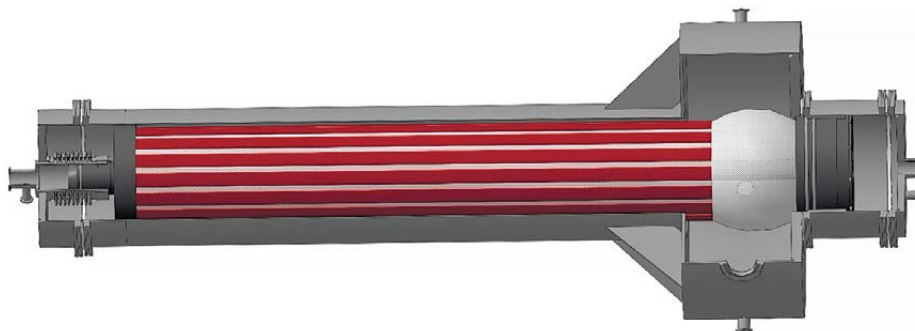


Рисунок 5 – Общий вид вакуумной камеры стенда для газоразрядной регенерации газоразделительных полволоконных МЭ

Предварительные испытания стенда продемонстрировали возможность поддержания газового разряда в среде воздуха в присутствии газоразделительного МЭ (рисунок 6).

Результаты испытаний показали эффект регенерации отдельных полволоконных мембран при их обработке в составе МЭ, аналогичный обработке индивидуальных волокон.

В рамках дальнейших работ планируется усовершенствование методики на основе результатов опытно-промышленных испытаний на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении в целях разработки технологии газоразрядной регенерации МЭ.

Заключение

После периода промышленной эксплуатации газоразделительных полволоконных мембранных элементов для выделения гелия из природного газа на поверхности мембранных волокон образуются загрязнения, которые отличаются по цвету от материала мембраны и образованы преимущественно алифатическими углеводородами от C_{13} и выше, а также такими ароматическими углеводородами, как нафталин, производные бензола, фенолы и ионол.

Обработка отдельных мембранных волокон газовым ВЧ разрядом в среде воздуха и аргона приводит к удалению загрязнителей: полностью удаляются ароматические углеводороды, содержание тяжелых парафинов значительно снижается. Обработка в газовом разряде воздуха обеспечивает наиболее полную очистку мембранных волокон. Обработка в газовом разряде аргона, наряду с очисткой поверхности, приводит к разрушению селективного слоя полволоконных мембран вследствие более интенсивного ионного распыления.

Исследования по формированию ВЧ газового разряда в плотной упаковке волокон показали принципиальную возможность организации подобного процесса, однако низкая газопроницаемость системы приводит к значительному перепаду давления и постепенному росту температуры обработки свыше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. С точки зрения безопасной и технологичной обработки газоразделительного МЭ предло-



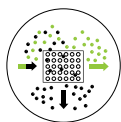
Рисунок 6 – Газовый разряд у поверхности полволоконных мембран МЭ в среде воздуха

жено организовать газовый разряд не между волокнами, а в окрестности их упаковки.

Спроектирован и изготовлен вакуумный стенд с посадочным местом для газоразделительного мембранного элемента, предусматривающий объемную зону в области открытой поверхности мембранных волокон и позволяющий поддерживать там газовый разряд.

Испытания стенда продемонстрировали возможность поддержания газового разряда в среде воздуха в присутствии газоразделительного МЭ с возможностью регенерации полволоконных мембран.

В рамках дальнейших исследований планируется усовершенствование методики на основе результатов опытно-промышленных испытаний, запланированных на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении.



Список источников

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
2. Маркелов А. В., Соколов А. В. Регенерация ультрафильтрационных мембран в процессе разделения водомасляных систем // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2023. № 66(1). С. 114–119. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236601.6718>.
3. Федосов С. В., Блиничев В. Н., Масленников В. А., Осадчий Ю. П., Маркелов А. В. Механизм закупоривания полимерных мембран при разделении отработанных моторных масел // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. Вып. 8 С. 79–82.
4. Райзер Ю. П. Физика газового разряда: учеб. руководство для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, 1992. 536 с.
5. Арбатский А. Е., Вакар А. К., Голубев А. В., Крашенинников Е. Г., Ливенстов В. В., Мачерет С. О., Русанов В. Д., Фридман А. А. Полимерные газоразделительные мембраны, модифицированные в кислородсодержащей плазме. Теория и сравнение с экспериментом // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. С. 256.

References

1. Mulder M. Introduction to membrane technology. M.: Mir, 1999. 513 p. (In Russ.).
2. Markelov A. V., Sokolov A. V. Regeneration of ultrafiltration membranes in the process of separation of water-oil systems / // News of universities. Chemistry and chemical technology. 2023. No. 66(1). P. 114–119. (In Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236601.6718>.
3. Fedosov S. V., Blinichev V. N., Maslennikov V. A., Osadchiy Yu. P., Markelov A. V. Mechanism of clogging of polymer membranes during separation of used motor oils // News of universities. Chemistry and chemical technology. 2015. Vol. 58. Issue. 8. P. 79–82. (In Russ.).
4. Reiser Yu. P. Physics of gas discharge: textbook guide for universities. Second ed., revised and additional. M.: Science, 1992. 536 p. (In Russ.).
5. Arbatskii A. E., Vakar A. K., Golubev A. V., Krasheninnikov E. G., Livenstov V. V., Macheret S. O., Rusanov V. D., Fridman A. A. Polymer gas separation membranes modified in oxygen-contained plasma. Theory and comparison with experiments // High Energy Chemistry. 1990. V. 24. P. 256. (In Russ.).

Информация об авторах

Эмиль Фаатович Вознесенский,

доктор технических наук, профессор кафедры плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов

Фарид Саидович Шарифуллин,

доктор технических наук, профессор кафедры плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов

Алексей Викторович Кононов,

кандидат технических наук, главный инженер – первый заместитель генерального директора

Иван Александрович Ридель, начальник ИТЦ

Ярослав Олегович Желонкин, генеральный директор

Дмитрий Владимирович Винник, ведущий инженер ГПИР ИТЦ

Information about the authors

Emil F. Voznesensky,

doctor of technical sciences, professor, professor of the department of plasma-chemical and nanotechnologies of high-molecular materials

Farid S. Sharifullin,

doctor of technical sciences, professor of the department of plasma-chemical and nanotechnologies of high-molecular materials

Alexey V. Kononov,

candidate of technical sciences, chief engineer – first deputy general director

Ivan A. Ridel, director, engineering & technical center

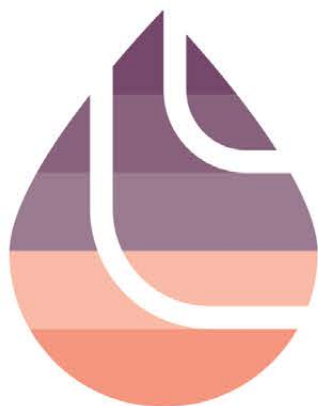
Yaroslav O. Zhelonkin, chief executive officer

Dmitry V. Vinnik, leader engineer, GPIR of engineering & technical center

Статья поступила в редакцию 12.02.2024; одобрена после рецензирования 01.03.2024; принята к публикации 07.03.2024.
The article was submitted 12.02.2024; approved after reviewing 01.03.2024; accepted for publication 07.03.2024.



Геомодель

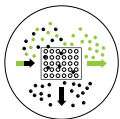


6-я научно-практическая конференция
**ГОРИЗОНТАЛЬНЫЕ
СКВАЖИНЫ 2024**

13-16 мая 2024 г. | Казань, Россия

ТЕМЫ НАУЧНЫХ СЕССИЙ:

1. Интегрированный подход к бурению горизонтальных скважин
2. Технологии бурения, ОПЗ, РИР, КРС и глушения горизонтальных скважин
3. Геонавигация
4. Петрофизика, ГИС и ГТИ в горизонтальных скважинах
5. Интеллектуальное заканчивание горизонтальных скважин
6. ГРП в горизонтальных скважинах
7. Геомеханическое моделирование для решения задач разработки месторождений горизонтальными скважинами
8. Комплексное геологическое моделирование и сейсмогеологическое моделирование как основа выбора стратегии разработки
9. Опыт учёта горизонтальных скважин при геологическом моделировании
10. Концептуальное проектирование опытно-промышленных работ и полномасштабной разработки с помощью горизонтальных скважин. Разработка месторождений
11. Геофизические, гидродинамические исследования, ПГИ, трассеры и мониторинг работы действующих горизонтальных скважин
12. Эксплуатационное бурение для целей разведки



Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 148–153

Научная статья
УДК 677.4:678.7
EDN MIPDIR

РЕАГЕНТНО-МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

**Алексей Александрович Свитцов¹, Наталия Николаевна Кисленко²,
Со Тхурейн³, Павел Евгеньевич Емельянов⁴**

^{1,3}Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

^{2,4}ООО «Газпром проектирование», Санкт-Петербург, Россия

¹tecoas@yandex.ru

²NKislenko@proektirovanie.gazprom.ru

³thurain66054@gmail.com

⁴emelianov@proektirovanie.gazprom.ru

Аннотация. В данной статье рассматривается актуальная проблема выделения ценных или вредных веществ из многокомпонентных водных смесей, которая встречается в различных промышленных отраслях. Проблема заключается в сложности и высоких затратах, если ее решать традиционными методами разделения, такими как сорбция и мембранные процессы. В статье предлагается новый подход – гибридный процесс реагентно-мембранного разделения, который включает в себя использова-

ние ассоциирующих добавок для изменения свойств целевых компонентов водных смесей, с последующим разделением на пористых мембранах. Рассматриваются различные варианты ассоциирующих добавок, требования к мембранам. Представлены результаты применения метода реагентно-мембранного разделения для умягчения водно-метанольных растворов газодобычи. Результаты исследования демонстрируют возможности метода для широкого спектра промышленных процессов.

Ключевые слова: реагентно-мембранное разделение, селективно проницаемая мембрана, ассоциирующие добавки, коллоидные системы, водно-метанольный раствор

Для цитирования: Свитцов А. А., Кисленко Н. Н., Со Тхурейн, Емельянов П. Е. Реагентно-мембранное разделение многокомпонентных водных растворов // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 148–153. EDN MIPDIR.

© Свитцов А. А., Кисленко Н. Н., Со Тхурейн, Емельянов П. Е., 2024

© Svittsov A. A., Kislenco N. N., Saw Thurain, Emelyanov P. E., 2024

Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):148-153

Original article
UDC 677.4:678.7
EDN MIPDIR

REAGENT-MEMBRANE SEPARATION OF MULTICOMPONENT AQUEOUS SOLUTIONS

Alexei A. Svittsov¹, Nataliya N. Kislenco²,
Saw Thurain³, Paul E. Emelyanov⁴

^{1,3}Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

^{2,4}LLC "Gazprom Proektirovanie", St. Petersburg, Russia

¹tecoas@yandex.ru

²NKislenco@proektirovanie.gazprom.ru

³thurain66054@gmail.com

⁴emelianov@proektirovanie.gazprom.ru

Abstract. This article discusses the actual problem of the release of valuable or harmful substances from multicomponent water mixtures, which is found in various industrial sectors. The problem lies in the complexity and high costs if it is solved by traditional separation methods, such as sorption and membrane processes. The article proposes a new approach – a hybrid process of reagent-membrane separation, which includes the use of associating additives to

change the properties of the target components of aqueous mixtures, followed by separation on porous membranes. Various variants of associative additives, requirements for membranes are considered. The results of the application of the reagent-membrane separation method for softening water-methanol solutions of gas-burning are presented. The results of the study demonstrate the possibilities of a wide range of methods for industrial processes.

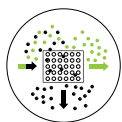
Keywords: reagent-membrane separation, selectively permeable membrane, associating additives, colloidal systems, water-methanol solution

For citation: Svittsov A. A., Kislenco N. N., Saw Thurain, Emelyanov P. E. Reagent-membrane separation of multicomponent aqueous solutions. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):148-153. (In Russ.). EDN MIPDIR.

Введение

Выделение из многокомпонентных водных смесей ценных или вредных веществ всегда было актуальным во многих отраслях промышленности. Так или иначе задачи эти решались, но обычно с большими издержками: многостадийные и многоступенчатые технологии, большое потребление дополнительных реагентов, высокие энергозатраты и т. д. Появившиеся 30–40 лет назад селективные сорбенты вселили было надежду на кардинальное решение проблемы. И действительно, ферроцианидные сорбенты на цезий

принципиально изменили переработку жидких радиоактивных отходов АЭС. Алюминийсодержащие сорбенты на литий обеспечивают сегодня мировое производство этого незаменимого для аккумуляторов металла. Есть еще несколько уже не таких впечатляющих примеров. Но это направление химической технологии развивается медленно. На наш взгляд, причины здесь, во-первых, в сложности технологии самих сорбентов, во-вторых, в их коротком ресурсе, из-за чего сорбент разрушается всего после нескольких циклов «насыщение – регенерация».



Обзор

Выход на промышленный рынок мембранных процессов разделения придавал оптимизма разработчикам технологий, термин «селективно проницаемая мембрана» звучал многообещающе. Однако уже очень скоро стало понятно, что при разделении жидкофазных смесей, в большинстве случаев водных растворов, мембрана может очень качественно выделить часть растворителя, то есть воды, проникающего через мембрану в виде потока пермеата, и, соответственно, сконцентрировать все растворенные компоненты. О разделении же компонентов речи не шло, и это было обусловлено физико-химическим механизмом мембранного массопереноса.

Все эффекты разделения целиком обусловлены уникальными свойствами молекул воды. Сильно выраженная полярность молекулы H_2O и в то же время абсолютная общая электронейтральность, сверхмалый размер и мощное стремление выстраивать межмолекулярные агрегаты-кластеры, резко отличные от других веществ температуры кипения и замерзания [1], фантастическое поведение в слоях связанной воды вблизи гетерофазных поверхностей [2] – все это обуславливает преимущественный перенос воды через полупроницаемые мембраны.

В таких мембранных процессах, как обратный осмос, нанофильтрация, первапарация, перенос через мембрану осуществляется диффузией, вода выигрывает за счет существенно большего коэффициента диффузии. Тот же принцип, только наоборот, обеспечивает перенос в электродиализе. В ультрафильтрации, микрофильтрации, мембранной дистилляции перенос осуществляется конвекцией в порах, вода выигрывает за счет существенно меньшего размера своей молекулы. В любом случае мы из одного объекта – многокомпонентного водного раствора – получим два: пермеат – поток чистой воды (при желании – очень чистой, на уровне дистиллята и выше) и поток концентрата, содержащего практически все растворенные

и взвешенные вещества при практически том же их соотношении.

На наш взгляд, гибридный процесс реагентно-мембранного разделения (PMP) позволит решить задачу селективного выделения отдельных компонентов. Процесс протекает исключительно на пористых мембранах и требует, к сожалению, ввода в исходную смесь некоторого количества дополнительного реагента. Отсюда и его название.

Цель введения дополнительного реагента (назовем его ассоциирующей добавкой, АД) – изменить нативное, то есть исходное состояние целевого компонента (ЦК) в смеси в направлении увеличения размера частиц. Весь процесс PMP, таким образом, реализуется в три шага (**рисунок 1**).

В зависимости от требований Заказчика возможны дополнительные шаги: 4 – промывка связанного ЦК для удаления остаточного количества исходного раствора; 5 – разрушение ассоциата АД-ЦК химическим либо физико-химическим воздействием; 6 – разделение на пористой мембране с получением потока пермеата с ЦК и потока концентрата с АД, которую можно вернуть на повторное использование; 7 – мембранное концентрирование ЦК любым подходящим методом из ранее перечисленных.

Рассмотрим кратко некоторые обстоятельства каждого шага.

1-й шаг. Мы утверждаем, что процесс PMP абсолютно универсален благодаря огромному разнообразию химических и физико-химических свойств любого вещества, находящегося в растворе в виде молекул или ионов. Отсюда и большой выбор АД, природа и взаимодействие которых с ЦК могут быть следующие:

- высокомолекулярные растворимые вещества, взаимодействующие с ЦК по механизму ионного обмена, комплексообразования, замещения и т. п. Это могут быть природные или специально синтезированные соединения;

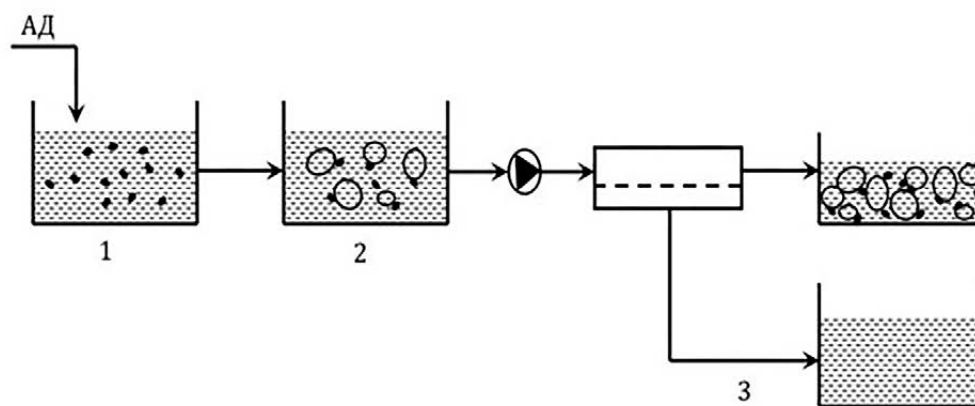


Рисунок 1 – Реагентно-мембранное разделение:

- 1-я стадия – увеличение размера частиц целевого компонента (ЦК) за счет введения в раствор ассоциирующей добавки; 2-я стадия – стабилизация модифицированной исходной смеси;
- 3-я стадия – разделение модифицированной смеси на пористой мембране с получением концентрата модифицированного целевого компонента

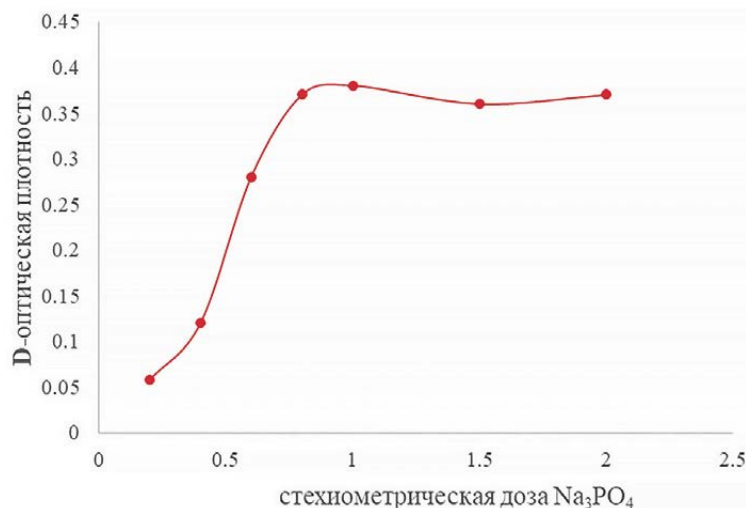


Рисунок 2 – Изменение оптической плотности модифицируемого ВМР по мере введения ассоциирующей добавки

- экстрагенты, растворяющие в себе ЦК и образующие мелкодиспергированные эмульсии;
- микроразмерные молекулярные или ионообменные сорбенты;
- гидролизующие и коагулирующие вещества, способствующие формированию коллоидных систем и взвесей с участием ЦК;
- осадительные реагенты, образующие с ЦК нано- и микроразмерные взвеси и суспензии.

Количество вводимой АД должно быть минимально возможным, обычно стехиометрическим по отношению к содержанию ЦК в исходной смеси. Избыточное количество АД будет ухудшать качество конечного продукта.

2-й шаг. Стабилизация смеси необходима для обеспечения полноты связывания ЦК и предотвращения потери агрегативной устойчивости при концентрировании смеси. Стабилизация достигается выдерживанием смеси, добавлением ПАВ или каким-либо физическим воздействием.

3-й шаг. Концентрирование ассоциированного ЦК должно протекать без блокирования мембраны. Это достигается выбором гидродинамических условий процесса, а также использованием явления электростатического отталкивания частиц от мембраны за счет приобретаемого в воде их одноименного электрического заряда.

Для реализации наиболее эффективны мембранные аппараты со свободными проточными межмембранными каналами, а именно аппараты с трубчатыми мембранными элементами без каких-либо турбулизаторов [3].

Основными характеристиками пористых мембран являются средний размер пор и общая пористость. Естественно, поры должны быть меньше частиц. Пористость, в свою очередь, связана с удельной производительностью мембран и в конечном счете существенно влияет на экономические показатели проекта. Кроме того, необходимо учитывать степень гидрофильности материала мембран, его химическую стойкость, меха-

ническую прочность. Из всего этого следует, что выбор мембран и оптимальных технологических параметров для каждого конкретного случая – это кропотливое и объемное предварительное исследование.

Экспериментально показано, что правильно сделанный выбор обеспечивает длительный ресурс мембран, минимальные затраты на их текущую регенерацию и высокую конечную концентрацию ассоциированного ЦК, до нескольких сотен граммов на литр концентрата.

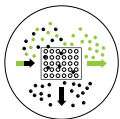
Такое краткое описание процесса РМР показывает, что его промышленная реализация требует несложного оборудования, включающего смесители, дозаторы, насосы и мембранные аппараты. В зависимости от степени загрязнения исходной смеси может потребоваться предварительная фильтрация, а по требованию Заказчика – финишная сушка продукта.

Если в исходной смеси содержится несколько ЦК, то их выделение в непрерывном режиме работы потребует соответствующего количества последовательно соединенных вышеописанных комплексов для каждого ЦК.

Целевым компонентом может быть востребованный продукт, но может быть и загрязняющее вещество, как, например, радионуклид Cs-137 в жидких радиоактивных отходах. Поэтому для полного решения задачи разработчику необходимо включить в него и предложение по утилизации ЦК.

Результаты исследований

Одним из примеров является выполненная нами разработка по умягчению водно-метанольного раствора (ВМР) газодобычи перед подачей его на ректификационное выделение метанола. При общем солевом фоне ВМР 102 г/л и содержании метанола 31 % концентрация ионов жесткости составляла: Ca^{2+} – 11,26 и Mg^{2+} – 1,44 г/л. В качестве АД мы выбрали фосфат-ионы в составе соединения Na_3PO_4 . Образующиеся ассоциаты имеют очень низкое остаточное содержание ионов жесткости в умягченном ВМР.



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РОССИЙСКИХ МЕМБРАН

При стехиометрическом введении АД в растворе появлялись микрочастицы ассоциатов со средним размером 4,0 мкм при общем их содержании 61,3 г/л. Формирование ассоциатов (по сути, зародышей кристаллизации) протекает в несколько стадий по мере добавления АД [4]: исходные гидратированные ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют с фосфат-ионами молекулы солей, которые постепенно концентрируются вокруг центров кристаллизации уже с образованием кристаллической решетки, далее частицы начинают прирастать в размерах за счет новых появляющихся молекул вплоть до исчерпания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе. В этот критический момент количество введенной АД соответствует стехиометрическому количеству, что отражается на величине оптической плотности раствора. На **рисунке 2** (см. с. 151) пока-

зано, что при единичной стехиометрической дозе АД (количество АД, необходимое для полного связывания Ca^{2+} и Mg^{2+} фосфат-ионами в соответствии с химической реакцией) оптическая плотность стабилизируется, то есть прироста числа частиц не происходит.

Все частицы приобретали отрицательный заряд, что обеспечивало агрегативную устойчивость системы во все время ее концентрирования.

Концентрирование проводили на пористых керамических мембранах из карбида кремния со средним размером пор 0,8 мкм. Для экспериментов была изготовлена мембранная установка, позволяющая найти оптимальные параметры процесса и смоделировать будущий промышленный комплекс. Схема установки представлена на **рисунке 3**.

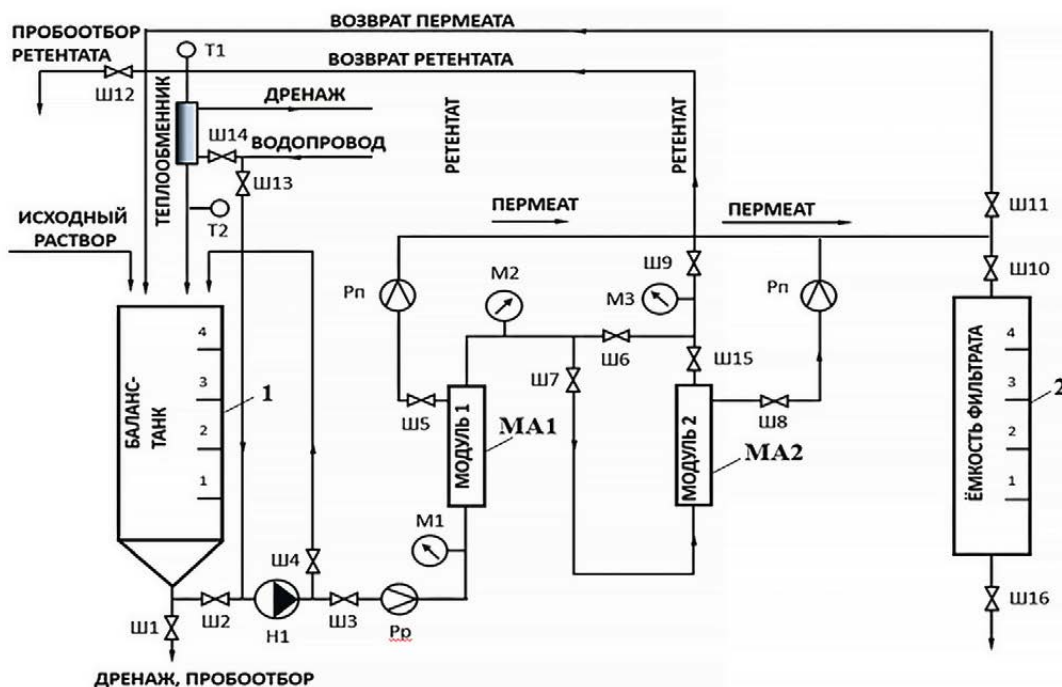


Рисунок 3 – Схема экспериментальной установки: 1, 2 – емкости; Ш1–12 – шаровые краны; Н1 – насос; МА1–2 – мембранные аппараты; М1–3 – манометры; РП – ротаметры; Т1–2 – термометры

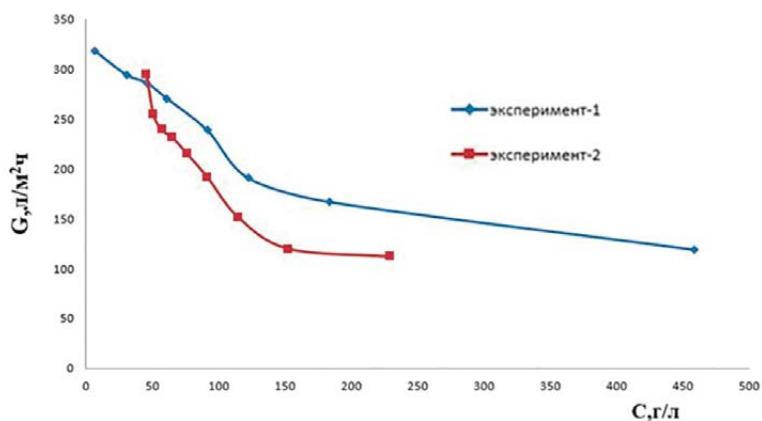


Рисунок 4 – Изменение удельной производительности керамической мембраны (G) в процессе концентрирования ассоциатов солей жесткости(C) при температуре 24 ± 1 °С

На **рисунке 4** (см. с. 152) показано, как изменялась удельная производительность мембран в процессе концентрирования.

Важным достижением разработки мы считаем отсутствие явления блокировки мембран осадками, что доказывается мгновенным восстановлением удельной производительности мембраны при переключении на начальный ВМР.

Остаточная концентрация ионов жесткости в умягченном ВМР была ниже предела обнаружения штатным методом.

Утилизацию концентратов ионов жесткости предложено проводить путем их реализации в качестве

простого минерального удобрения, что практически полностью компенсирует затраты на умягчение ВМР.

Заключение

Проведенные исследования показали, что процесс РМР обеспечивает самые жесткие требования Заказчика. Используется малогабаритное и простое оборудование, энергозатраты относительно невелики, и благодаря многовариантности АД процесс универсален и широко применим.

Список источников

1. Свитцов А. А. Мембранное разделение смесей. Теория и практика. М.: ДеЛи, 2020. 269 с.
2. Поллак Дж. Четвертая фаза воды. М.: ДМК-Пресс, 2021. 424 с.
3. Свитцов А. А. Мембранное разделение смесей. Проектирование и расчет. М.: ДеЛи, 2021. 208 с.
4. Сир Р. П. Неклассическое зарождение кристаллов: микроскопические механизмы и приложения к молекулярным кристаллам, льду и карбонату кальция // Международные обзоры материалов. 2012. Т. 57. С. 328–356.

References

1. Svittsov A. A. Membrane separation of mixtures. Theory and practice. M.: TD Deli, 2020. 269 p. (In Russ.).
2. Pollak G. H. The fourth phase of water. M.: DMK-Press, 2021. 424 p. (In Russ.).
3. Svittsov A. A. Membrane separation of mixtures. Design and calculation. M.: TD Deli, 2021. 208 p. (In Russ.).
4. Sear R. P. The non-classical nucleation of crystals: microscopic mechanisms and applications to molecular crystals, ice and calcium carbonate // International Materials Reviews. 2012. V. 57. P. 328–356. (In Russ.).

Информация об авторах

Алексей Александрович Свитцов,
кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры
мембранной технологии

Наталья Николаевна Кисленко,
кандидат технических наук, советник генерального
директора

Со Тхурейн, аспирант кафедры мембранной технологии

Павел Евгеньевич Емельянов,
начальник отдела перспективного развития
Саратовского филиала ООО «Газпром
проектирование»

Information about the authors

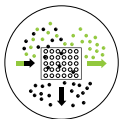
Alexei A. Svittsov,
candidate of technical sciences, associate professor,
associate professor of the department of membrane
technology

Nataliya N. Kislenco, candidate of technical sciences,
adviser to director general

Saw Thurain, postgraduate student of the department of
membrane technology

Paul E. Emelyanov,
head of the long-term development department of the
Saratov branch of LLC "Gazprom Proektirovanie"

Статья поступила в редакцию 21.11.2023; одобрена после рецензирования 22.02.2024; принята к публикации 07.03.2024.
The article was submitted 21.11.2023; approved after reviewing 22.02.2024; accepted for publication 07.03.2024.



Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 154–160

Обзорная статья
УДК 66.081.6
EDN MIXKPN

ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ НПК «ГРАСИС»: АССОРТИМЕНТ, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ, ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Михаил Александрович Гулянский¹, Сергей Владимирович Потехин²,
Александр Александрович Котенко³, Дмитрий Михайлович Амирханов⁴

^{1, 2, 3, 4}НПК «Грасис», Москва, Россия

¹info@grasys.ru

²info@grasys.ru

³kotenko@grasys.ru

⁴amirhanov@grasys.ru

Аннотация. В статье представлена актуальная обзорная информация о российских газоразделительных полволоконных мембранных элементах мирового уровня, не имеющих аналогов в РФ и выпускаемых на заводе НПК «Грасис» в городе Дубне, опыте их применения и перспективах. Обсуждены вопросы, связанные с мембранной подготовкой газовых смесей.

Ключевые слова: мембрана, полые волокна, мембранный элемент, газоразделение, водород, гелий, углекислый газ

Для цитирования: Гулянский М. А., Потехин С. В., Котенко А. А., Амирханов Д. М. Газоразделительные мембраны НПК «Грасис»: ассортимент, области применения, опыт применения и перспективы // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 154–160. EDN MIXKPN.

© Гулянский М. А., Потехин С. В., Котенко А. А., Амирханов Д. М., 2024

© Gulyanskiy M. A., Potekhin S. V., Kotenko A. A., Amirkhanov D. M., 2024

R&P CO. GRASYS GAS SEPARATION MEMBRANES: AVAILABLE RANGE, APPLICATION SCOPE, CASE RECORD AND FUTURE EXPECTATIONS

Mikhail A. Gulyanskiy¹, Sergey V. Potekhin², Alexander A. Kotenko³,
Dmitry M. Amirkhanov⁴

^{1,2,3,4}R&P Co. Grasys, Moscow, Russia

¹info@grasys.ru

²info@grasys.ru

³kotenko@grasys.ru

⁴amirhanov@grasys.ru

Abstract. This article provides current overview on global-scale Russian gas separation hollow fiber membrane elements unrivaled in the Russian Federation, and made at the R&P Co. Grasys

manufacturing facility located in Dubna, as well as their case record and future expectations. Issues related to membrane treatment of gas mixtures are under deliberation.

Keywords: membrane, hollow fibers, membrane element, gas separation, hydrogen, helium, carbon dioxide

For citation: Gulyanskiy M. A., Potekhin S. V., Kotenko A. A., Amirkhanov D. M. R&P Co. Grasys gas separation membranes: available range, application scope, case record and future expectations. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):154-160. (In Russ.). EDN MIXKPN.

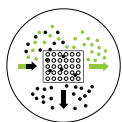
Введение

Мембранное газоразделение относится к мембранным процессам второго поколения, получившим промышленное развитие с конца 70-х годов XX века [1]. За прошедшие десятилетия оно расширилось до промышленного применения в таких задачах, как разделение воздуха, извлечение водорода, удаление углекислого газа, осушка. Показало свою эффективность и завоевало свои ниши в конкурентной борьбе с традиционными технологиями.

Мембранное газоразделение было основным направлением при создании компании в 2001 году и до сих пор осталось ведущей тематикой работы НПК «Грасис». На протяжении своей деятельности компания сотрудничала со многими мировыми производителями полволоконных мембран (UBE, Air Liquide, Air Products, Generon, PoroGen), рулонных мембран (Borsig,

Eurofilm) и мембранных элементов (МЭ.) Основное направление деятельности НПК «Грасис» – разработка и производство мембранных установок для концентрирования и выделения требуемых газов и удаления нежелательных примесей, прежде всего в области мембранного разделения воздуха, газоразделения углеводородных смесей, в том числе выделения гелия и удаления углекислого газа из природного газа, извлечения и концентрирования водорода на предприятиях газо-, нефтехимического комплекса. Опыт работы показал, что без наличия собственного производства мембранных элементов (МЭ) расширение рынка мембранной подготовки газа, внедрение перспективной мембранной технологии в крупнотоннажных проектах в РФ невозможно.

В газоразделении на сегодняшний день преимущественное распространение получили МЭ и мем-



бренные модули (ММ) на основе полуволоконной (ПВ) мембраны. Это обусловлено их безусловным преимуществом по сравнению с плоскорамными и рулонными ММ по таким параметрам, как плотность упаковки мембраны, капитальные затраты, эксплуатационные расходы, более высокие допустимые значения давления процесса и перепада давления на мембране. Кроме того, в аппаратах на основе ПВ МЭ часто возможно добиться большей эффективности проведения разделения по сравнению с аппаратами на основе плоскорамных и рулонных элементов.

В настоящее время деятельность компании в области мембранного газоразделения в значительной степени базируется на запущенном в 2020 году производственном комплексе НПК «Грасис» в городе Дубне – единственном предприятии в РФ и СНГ полного цикла, специализирующемся на выпуске полуволоконных газоразделительных мембранных элементов (картриджей) из полуволоконной мембраны собственного производства. Для изготовления собственных волокон были спроектированы, собраны и запущены линии спиннинга волокна, участок отмывки волокон и линии нанесения покрытий, сушки волокон. На всех стадиях изготовления волокон проводится контроль геометрических размеров волокна, проницаемости волокна по индивидуальным газам. Введение обязательных термической обработки картриджей и нагрузки волокон высоким давлением позволило уменьшить деградацию свойств картриджей при эксплуатации и повысить стабильность работы установок. Изначально технология базировалась на базовой, переданной компанией Air Liquide, однако в настоящее время все работы по развитию ведутся НПК «Грасис» самостоятельно.

Полюе волокна упаковываются в картриджи с использованием управляемой компьютером спиральной намотки. Этот процесс обеспечивает равномерную структурированную упаковку. Конфигурация структурированной упаковки волокна в МЭ, а также конструкция МЭ в целом позволяют минимизировать влияние факторов, которые отрицательно влияют на эффективность разделения, и максимально приблизиться к наиболее эффективному противоточному режиму работы ММ.

В настоящее время востребованность продукции компании существенно выросла. Идет как расчетная проработка перспективных проектов, так и практическая деятельность по уточнению показателей мембран НПК «Грасис» в различных технологических процессах, для очистки целевых потоков / концентрирования целевых компонентов. Производительность завода позволяет решать задачи и реализовывать проекты с практически любой нагрузкой по исходному газу [2].

Ниже приведена информация, которая позволяет ознакомиться с основными техническими параметрами МЭ и эксплуатационными возможностями мембранных установок на базе МЭ НПК «Грасис» в различных газоразделительных задачах.

Модельный ряд МЭ НПК «Грасис»

К настоящему времени разработан модельный ряд МЭ НПК «Грасис», который позволяет решать большинство актуальных мембранных газоразделительных задач с максимальной эффективностью благодаря использованию разных типоразмеров мембранного элемента, варьированию геометрии полуволоконной мембраны, площади мембраны в МЭ и рабочей длины волокна, на разные уровни давлений сырьевого газа:

- МЭ высокого давления (перепад давления до 10,5 МПа);
- МЭ среднего давления (перепад давления до 7 МПа);
- МЭ низкого давления (перепад давления до 2 МПа, внутренняя подача).

Конкретная конструкция полуволоконного элемента определяется поставленной задачей и свойствами волокна. В основном используются МЭ с подачей газа снаружи волокна. В задачах разделения воздуха или в других газоразделительных задачах при низком давлении – МЭ с подачей газа внутрь волокна.

Основные типы МЭ и их эксплуатационные параметры приведены в **таблице 1**. МЭ для решения задач выделения/снижения содержания гелия, углекислого газа, водорода являются промышленно выпускаемыми. МЭ для подготовки биогаза, углеводородных газов, разделения воздуха находятся на различных стадиях разработки.

Таблица 1 – Типоряд МЭ НПК «Грасис»

Целевой газ	Гелий	Углекислый газ	Водород	Углеводородные газы	Биогаз	Азот
Диаметр МЭ, м	0,305	0,305	0,305	0,203	0,203	0,203
Диаметр МЭ, дюйм (единица, принятая в мембранной технологии)	12	12	12	8	8	8
Давление исходного газа, МПа, не более	11,0	11,0	13,0	7,0	2,5	1,6
Перепад давления на мембране, МПа, не более	10,5	10,5	10,5	6,5	2,0	1,6
Температура исходного газа, °С	30–70	30–70	30–80	30–60	10–60	10–60

Опыт работы НПК «Грасис», а также анализ параметров МЭ/ММ для разделения воздуха компаний UBE, Air Products, Generon, Air Liquide показали, что модули одного производителя и типоразмера могут иметь существенный разброс в газоразделительных характеристиках. Применение в одном блоке модулей с отличающимися характеристиками может существенно ухудшать работу мембранного газоразделительного блока (МГБ) в целом. Поэтому в НПК «Грасис» компоновка мембранных газоразделительных блоков производится только из элементов, прошедших тестирование на специальном стенде. Предварительная выборка мембранных элементов по результатам тестирования позволяет обеспечить оптимальную работу мембранных газоразделительных блоков установок.

Срок службы отдельных мембранных элементов при соблюдении допустимых параметров эксплуатации, как правило, определяется загрязнением половолоконных мембран и снижением их производительности. Факторами, отрицательно влияющими на работу ММ, являются химически активные вещества, механические загрязнения, пары масла и т. п. Загрязнение поверхности мембран парами масла особенно критично при применении в мембранных установках маслозаполненных компрессоров. Для обеспечения требуемого срока службы мембран необходимо тщательно подходить к проектированию систем подготовки газа перед мембранными модулями. Как правило, стандартная подготовка обеспечивается сепарацией легкоконденсирующихся примесей и паров в фильтре-коалесценере с последующим подогревом отсепарированного газа не менее чем на 20 °С по сравнению с температурой сепарации. Допустимое содержание кислых компонентов (углекислый газ, сероводород, меркаптаны) позволяет использовать МЭ для широкого круга задач, практически без ограничений. При применении МЭ в процессах получения аммиака газ предварительно должен быть отмыт до его остаточной концентрации 10 ppm (об.), что создает ограничение по их применению в процессах производства аммиака, в которых отмывка газа перед мембранами не предусмотрена. При работе на смесях, содержащих тяжелые углеводороды, необходимо обеспечивать температурный режим, гарантирующий отсутствие процесса конденсации углеводородов C₄₊ в объеме МЭ в процессе подготовки газа, так как они концентрируются в остаточном, не проникшем через мембрану потоке (ретентате). Должны соблюдаться и допустимые параметры эксплуатации МЭ. Это не только предельные давления и температуры (в том числе при охлаждении/нагреве МЭ в результате разделения), но и соблюдение требований по скорости изменения давления или температуры.

Перспективы и опыт применения МЭ НПК «Грасис»

НПК «Грасис» имеет опыт реализации значительного количества проектов с использованием мембранной технологии на территории РФ и за рубежом. В число заказчиков входят ведущие газовые, нефтяные, не-

фтегазовые компании РФ. В последние годы значительно увеличилась доля проектов, которые реализуются на продукции собственного производства. Ниже рассмотрены возможности, опыт и перспективы применения мембран НПК «Грасис» в наиболее востребованных на сегодняшний день областях.

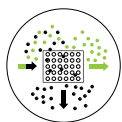
Задачи удаления/концентрирования гелия

Задача по выделению гелия из природного газа оформилась в отдельное направление из-за ее огромного масштаба. В РФ при активном участии НПК «Грасис» она системно стала решаться с 2011 года.

Проект по выделению гелия из природного газа начал прорабатываться НПК «Грасис» в 2010 году в рамках расчетных работ для ООО «Газпром развитие». В 2011 году была разработана, изготовлена и испытана на Марковском ГКМ ООО «Газпром добыча Краснодар» первая опытная одноступенчатая мембранная установка для извлечения гелия.

Успешные испытания установки на Марковском ГКМ привели к созданию в октябре 2013 года по проекту, разработанному в НПК «Грасис», опытно-промышленной мембранной установки (ОПМУ) на Ковыктинском ГКМ ООО «Газпром добыча Иркутск» для тестирования картриджей, поставляемых НПК «Грасис». Установка состоит из двух ступеней с межступенчатым дожимным компрессором. Тестирование картриджей и разработка технологии проводились совместно с ООО «Газпром развитие»/ ООО «Газпром проектирование». В экспериментах при давлениях сырьевого газа до 9,6 МПа и температуре от 45 до 55 °С исследовались степени отбора газа в пермеат (отношение пермеатного потока газа к потоку входного газа) при фиксированной концентрации гелия в исходном газе и различных концентрациях гелия в подготовленном газе. Изучалось влияние воды и высших углеводородов на газоразделительные свойства мембраны. Исследовались процессы деградации картриджей при их непрерывной работе в течение до 3000 часов и влияние на картриджи многократных остановок компрессоров и сброса давления. Изучались изменения газоразделительных свойств мембран при изменении давления пермеата. Дополнительно фиксировались перепады давления на модулях при различных расходах сырьевого газа.

Все испытания были проведены на двух модификациях картриджей одного типоразмера, предоставленных НПК «Грасис». В результате многочисленных экспериментов было получено, что уменьшение концентрации гелия в 10 раз при рабочих параметрах эксплуатации модулей достигается при доле отбора газа в пермеат, определяемой отношением расхода пермеата к расходу сырьевого газа, вошедшего в ММ, равной 3,7÷4,5 %. При этом перепады давления газа на модуле не превышают значения 150 кПа, а уменьшение пермеатного потока при самой продолжительной непрерывной эксплуатации не превышает 5 %. Производительность всех картриджей по сырьевому



газу составила не менее 3600 м³/час (20 °С, 0,1 МПа) на единичный картридж [3].

Как результат многолетних испытаний была создана (по проекту ПАО «ВНИПИгаздобыча») и в 2020 году запущена в эксплуатацию на Чаяндинском НГКМ ООО «Газпром добыча Ноябрьск» промышленная мембранная установка выделения гелия, полностью укомплектованная МЭ, поставленными НПК «Грасис», в том числе изготовленными на заводе в городе Дубне. Реализованы снижение содержания гелия в продуктивном газе до требований, предъявляемых Заказчиком, с одновременным снижением содержания углекислого газа и дополнительной осушкой. На второй ступени реализовано получение потока, обогащенного по гелию и отправляемого на закачку в пласт [4, 5].

На МЭ «Грасис» может решаться и обратная задача. Получение потока, обогащенного по гелию («концентрата» гелия) до 40...90 % мол., который может использоваться в качестве сырья для дальнейшего получения товарного гелия. Возможна реализация процесса с извлечением гелия из сырьевого газа на уровне 90...97 %. Для такого типа процессов используются схемы, включающие несколько ступеней и стадий мембранного разделения и рециклирование потоков, что позволяет в итоге обеспечить заданные показатели.

Задачи концентрирования водорода

Мембранные установки концентрирования водорода широко представлены в нашей стране, так как являются типовым решением лицензиара основной технологии, позволяющим возвращать в процесс водород и тем самым значительно улучшать экономику процесса. Как правило, это установки компаний Air Liquide и Air Products, реже – UBE. И это делает данное направление использования МЭ НКП «Грасис», вероятно, наиболее востребованным, причем спрос на МЭ как под замену отработавших свой ресурс картриджей зарубежных производителей, так и в виде отдельных мембранных блоков постоянно растет.

Производимые водородные ПВ МЭ НПК «Грасис» по своим характеристикам и техническому уровню

соответствуют полволоконным МЭ в действующих водородных установках и могут быть использованы в большинстве задач извлечения и концентрирования водорода: например, из продувочных газов гидроочистки, гидрокрекинга, изомеризации, каталитического риформинга, пиролиза, производства метанола, аммиачного производства (после предварительной отмывки от аммиака), в процессах дегидрирования алканов и алкенов, для регулирования соотношения водорода и окиси углерода (в синтез-газе).

Достигаемые целевые показатели на водородных МЭ определяются, прежде всего, исходным содержанием водорода, давлением входного газа и целевого потока водорода (пермеата) и не уступают зарубежным аналогам. Как правило, обеспечиваются: степень извлечения H₂ – более 80 %, концентрация H₂ – выше 97 % мол. (до 99 % мол., в отдельных случаях – до 99,9 %) в диапазоне входных давлений водородсодержащего сырьевого газа до 13 МПа.

В июне 2023 года на площадке ПАО «Акрон» успешно проведены опытные испытания водородного МЭ НПК «Грасис», которые подтвердили заявленные характеристики и обеспечили выполнение целевых показателей. Нарботка составила более двух месяцев.

В **таблице 2** приведены некоторые примеры с показателями эффективности решаемых на МЭ НПК «Грасис» задач извлечения и концентрирования водорода.

МЭ НПК «Грасис» полностью взаимозаменяемы с водородными МЭ производства UBE (типа НН-1215). Для замены МЭ других зарубежных производителей производится комплектная поставка мембранного блока, дублирующего/заменяющего находящиеся в эксплуатации мембранные модули зарубежных поставщиков.

Более сложный и затратный, но принципиально возможный путь, который также уже реализуется НПК «Грасис», – разработка в рамках выполнения опытно-конструкторских работ (НИОКР) мембранных элементов с габаритными размерами, полностью идентичными установленным в существующих корпусах. Такой подход позволяет сохранить существующее оборудование, что особенно актуально в условиях давно запущенных производств.

Таблица 2 – Характеристика целевых показателей установок концентрирования H₂ на базе МЭ НПК «Грасис»

Технология, технологический поток	Основные примеси	Содержание H ₂ в исходном газе, % об.	Содержание H ₂ в продукте, % об.	Степень извлечения H ₂ , %
Производство аммиака, продувочный газ, после отмывки от аммиака	CH ₄ , Ar, N ₂	60–66	89–95 (пермеат)	≥ 90
Гидрокрекинг, продувочный газ	CH ₄ – C ₅ H ₁₂ , H ₂ S	81–88	≥ 97 (пермеат)	≥ 97
Конвертированный газ, получение синтез-газа	CO	> 68	49–51 (ретентат)	–

Задача выделения углекислого газа из природного газа

Мировой опыт использования мембран для извлечения углекислого газа насчитывает уже более 30 лет. И актуальность с годами только повышается. Дополнительно к традиционной очистке природного газа или технологических смесей от углекислого газа в последние годы большую актуальность приобрело получение метана из биогаза. Принципиальное отличие биогазовых задач в том, что работа на низком давлении и с высоким исходным содержанием углекислого газа требует других решений, отличных от работ на высоком давлении.

НПК «Грасис» располагает всеми типами МЭ с селективной по отношению к углекислому газу мембраной, необходимыми для оптимального решения задачи на разных уровнях давления исходного газа. Продолжаются работы по отработке биогазовых МЭ с внутренней подачей газа низкого давления.

В июне 2023 года успешно проведены испытания на ОПМУ Ковыктинского ГКМ ООО «Газпром добыча Иркутск» совместно с ООО «Газпром проектирование» МЭ для снижения содержания углекислого газа в целевом газе на природном газе высокого давления с повышенным содержанием углекислого газа. Для данной задачи была проведена предварительная работа по оптимизации процесса производства МЭ именно с учетом работы в среде с повышенным содержанием углекислого газа. Для выполнения этих испытаний предварительно была проведена реконструкция ОПМУ, которая позволила реализовывать режимы работы с содержанием углекислого газа выше, чем в исходном сырьевом газе. По итогам проведенных испытаний подтверждена эффективность использования мембран для выделения углекислого газа. Полученные результаты позволяют с большей достоверностью проводить моделирование задач, связанных с удалением углекислого газа, и будут использованы, в числе прочего, при проектировании двухступенчатой мембранной установки для обустройства Южно-Киринского месторождения, предназначенной для снижения содержания углекислого газа в природном газе до требований, предусмотренных проектом.

Направления развития

Основные направления развития производства МЭ НПК «Грасис» связаны с совершенствованием продукции, повышением эффективности и надежности применения в составе мембранных установок уже разработанных МЭ, а также расширением газоразде-

лительных задач, которые можно решить на МЭ собственного производства благодаря:

- повышению максимального расхода исходного газа, который может быть переработан на единичном МЭ, без рисков для механической прочности МЭ;
- дальнейшему уменьшению концентрации дефектов в ПВ с повышением селективных свойств МЭ;
- повышению температурного диапазона эксплуатации МЭ;
- увеличению срока службы МЭ;
- отработке технологии получения полых волокон из новых мембранных полимеров;
- отработке конструкции и технологии изготовления разрабатываемых перспективных МЭ.

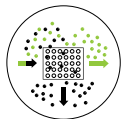
Для решения поставленных задач реализуются внутренние проекты по НИОКР, отлажена работа лабораторной линии спиннинга, оборудована современными стендами и аналитическим оборудованием заводская лаборатория.

Заключение

Мембранные газоразделительные элементы, производство которых уже освоено НПК «Грасис», позволяют решать значительную часть типичных задач газовой и нефтехимической промышленности. Это задачи, связанные с удалением или концентрированием гелия, снижением содержания углекислого газа, подготовкой водородсодержащих газовых смесей. Однако ряд задач, которые раньше решались с использованием мембранных элементов зарубежных производителей, на сегодня решены быть не могут.

Основные направления перспективных мембранных разработок, проводимые НПК «Грасис», нацелены на расширение спектра газоразделительных задач, которые можно решить на МЭ собственного производства. В настоящее время идет отработка технологии производства водородной мембраны, стойкой к аммиаку; углеводородной мембраны для работы в попутном нефтяном газе, в том числе для удаления азота; мембраны для выделения углекислого газа из биогаза. Активно ведется инженерно-конструкторская работа, направленная на повышение эксплуатационной надежности МЭ; нарабатывается опыт разработки МЭ радиального типа для применения в многокартриджных мембранных сборках.

Данное направление интенсивно развивается, интерес к такой продукции вырос в условиях санкционных ограничений и невозможности плановой замены МЭ иностранных производителей в действующих установках.



Список источников

1. Membrane Technology and Applications, Third Edition. Richard W. Baker. John Wiley & Sons, Ltd. Published, 2012. P. 325–378.
2. Сайт компании НПК «Грасис». URL: <https://www.grasys.ru/>.
3. Кисленко Н. Н., Тройников А. Д., Павленко В. В. Создание промышленной установки выделения гелия из природного газа высокого давления с использованием мембранной технологии // Научный журнал Российского газового общества. 2018. № 1. С. 23–31.
4. Гулянский М. А., Котенко А. А., Крашенинников Е. Г., Кузьменко М. Е., Потехин С. В., Федотов А. А. Успехи применения отечественных мембран производства НПК «Грасис» в задаче промышленного выделения гелия из природного газа // МЕМБРАНЫ-2022. XV юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием): тезисы докладов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. С. 146–148.
5. Кисленко Н. Н., Емельянов П. Е., Пырков А. Ю., Шашмулин С. В., Давыдов Ю. С., Шпигель И. Г. Результаты эксплуатации и направления оптимизации работы установки мембранного выделения гелия Чаяндинского месторождения // Наука и техника в газовой промышленности. 2021. № 4(88). С. 17–31.

References

1. Membrane Technology and Applications, Third Edition. Richard W. Baker. John Wiley & Sons, Ltd. Published, 2012. P. 325–378.
2. R&P Co. Grasys' website. URL: <https://www.grasys.ru/>.
3. Kislenco N. N., Troinikov A. D., Pavlenko V. V. Creation of helium extraction industrial membrane unit from high pressure gas natural // Scientific journal of the Russian gas society. 2018. No. 1. P. 23–31. (In Russ.).
4. Gulyanskiy M. A., Kotenko A. A., Krasheninnikov E. G., Kuzmenko M. E., Potekhin S. V., Fedotov A. A. Achievements of using the home-produced membranes by R&P Co. Grasys in the scope of industrial helium extraction from natural gas // MEMBRANES-2022. XV Anniversary All-Russian Scientific Conference (with international participation): abstracts of reports. M.: RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2022. P. 146–148. (In Russ.).
5. Kislenco N. N., Emelyanov P. E., Pyrkov A. Yu., Shashmurin S. V., Davydov Yu. S., Shpigel I. G. The field results and performance optimization directions of the membrane unit for helium recovery at the Chayandinskoye field // Science and technology in the gas industry. 2021. No. 4(88). P. 17–31. (In Russ.).

Информация об авторах

Михаил Александрович Гулянский,

кандидат физико-математических наук, директор по науке

Сергей Владимирович Потехин,

генеральный директор

Александр Александрович Котенко,

кандидат химических наук, руководитель отдела углеводородных технологий НТД

Дмитрий Михайлович Амирханов,

кандидат химических наук, ведущий инженер технической экспертизы

Information about the authors

Mikhail A. Gulyanskiy,

PhD in physics and mathematics, director of science

Sergey V. Potekhin,

general director

Alexander A. Kotenko,

PhD in chemistry, head of department hydrocarbon technologies

Dmitry M. Amirkhanov,

PhD in chemistry, lead technical audit engineer

Статья поступила в редакцию 27.10.2023; одобрена после рецензирования 27.02.2024; принята к публикации 07.03.2024.
The article was submitted 12.02.2024; approved after reviewing 01.03.2024; accepted for publication 07.03.2024.

СТОИМОСТЬ ПОДПИСКИ НА ЖУРНАЛЫ РОССИЙСКОГО ГАЗОВОГО ОБЩЕСТВА

**ГАЗОВЫЙ
БИЗНЕС**

Ежеквартальный Информационно-аналитический журнал «Газовый бизнес» ориентирован на широкую аудиторию, интересующуюся актуальной повесткой отрасли. На страницах журнала представлен широкий спектр мнений экспертов и специалистов. Редакция осуществляет сотрудничество с российской и мировой газовой элитой – руководителями предприятий и организаций, профильных министерств и ведомств, научных и проектных организаций, финансовых институтов.

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
РОССИЙСКОГО ГАЗОВОГО ОБЩЕСТВА

Ежеквартальный «Научный журнал Российского газового общества» публикует инновационные научные статьи, охватывающие темы от разведки до добычи, транспорта и переработки углеводородов. Все опубликованные статьи проходят тщательный отбор в редакционном совете РГО и соответствуют строгим требованиям, предъявляемым к научным материалам советом ВАК.

Журнал включен в Российский индекс научного цитирования.

ПОДПИСКА НА ПЕЧАТНУЮ ВЕРСИЮ ЖУРНАЛОВ

Период	«Газовый бизнес»	«Научный журнал Российского газового общества»
0,5 года	18 000 руб.	20 000 руб.
1 год	24 000 руб.	28 000 руб.
2 года	45 000 руб.	52 000 руб.
3 года	68 000 руб.	80 000 руб.

Стоимость доставки включена

Отдельные номера за прошлые годы – 2000 руб. за номер

КОНТАКТЫ

Руководитель управления

Рахнянская Вера Александровна

Тел.: +7 (495) 660-39-96 (доб. 209) / +7 (916) 966-45-86

E-mail: journal@gazo.ru / verara@gazo.ru



**ФОРМУ ПОДПИСНОГО КУПОНА
МОЖНО ОФОРМИТЬ ПО QR-КОДУ**

**ГАЗОВЫЙ
БИЗНЕС**

Главный редактор: Петрова Наталья Витальевна

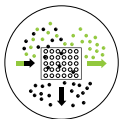
Свидетельство о регистрации СМИ ПИ №ФС77-68558 от 21.01.2017

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
РОССИЙСКОГО ГАЗОВОГО ОБЩЕСТВА

Шеф-редактор: Петрова Наталья Витальевна

Научный редактор: Паронькин Владимир Павлович

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ №ФС77-68557 от 31.01.2017



Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 162–171

Обзорная статья
УДК 66.081.6
EDN PJZMMY

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ РУЛОННЫХ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕМБРАНОЙ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Вячеслав Геннадьевич Дзюбенко¹, Антон Константинович Бородастов²,
Антон Алексеевич Карасев³

^{1, 2, 3}АО «РМ Нанотех», Владимир, Россия

¹v.dzyubenko@membranium.com

²a.borodastov@membranium.com

³a.karasev@membranium.com

Аннотация. В статье представлены данные по промышленной эксплуатации отечественных обратноосмотических мембранных элементов. Актуальность исследования объясняется, с одной стороны, растущим использованием технологии обратного осмоса вместо традиционных методов обессоливания, а с другой стороны, необходимостью решения проблем, возникающих при использовании этой техно-

логии. В статье рассмотрены изменения в конструкции обратноосмотических мембранных элементов, приводящие к существенным улучшениям их эксплуатационных характеристик. Полученные результаты показывают, что опыт эксплуатации мембранных элементов нового поколения более пяти лет подтверждает соответствие их эксплуатационных параметров лучшим образцам импортного производства.

Ключевые слова: обратный осмос, водоподготовка, мембранные элементы, эксплуатация

Для цитирования: Дзюбенко В. Г., Бородастов А. К., Карасев А. А. Опыт применения рулонных мембранных элементов с модифицированной мембраной российского производства // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 162–171. EDN PJZMMY.

© Дзюбенко В. Г., Бородастов А. К., Карасев А. А., 2024

© Dzyubenko V. G., Borodastov A. K., Karasev A. A., 2024

OPERATING EXPERIENCE OF SPIRAL-WOUND MEMBRANE ELEMENTS WITH A MODIFIED MEMBRANE OF RUSSIAN PRODUCTION

Vyacheslav G. Dzyubenko¹, Anton K. Borodastov², Anton A. Karasev³

^{1,2,3}JSC RM Nanotech, Vladimir, Russia

¹v.dzyubenko@membranium.com

²a.borodastov@membranium.com

³a.karasev@membranium.com

Abstract. The article presents data on the industrial operation of Russian reverse osmotic membrane elements. The relevance of the study is explained, firstly, by the growing use of reverse osmosis technology instead of conventional desalination methods, and secondly, by the need to solve problems resulting from the use of this technology. The article considers

changes in the design of reverse osmotic membrane elements, leading to significant improvements in their performance characteristics. The results obtained show that the experience of more than five years of operation of membrane elements of a new generation confirms the similarity of their operational parameters with the best samples of imported production.

Keywords: reverse osmosis, water treatment, reverse osmosis elements, operation of membrane elements

For citation: Dzyubenko V. G., Borodastov A. K., Karasev A. A. Operating experience of spiral-wound membrane elements with a modified membrane of Russian production. Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):162-171. (In Russ.). EDN PJZMMY.

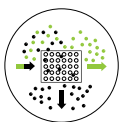
Введение

Использование технологии обратноосмотического обессоливания в установках водоподготовки на ТЭС и АЭС является стандартной практикой в России и за рубежом уже несколько десятилетий. Эта технология проявила себя как надежное и конкурентоспособное решение для обессоливания воды в энергетической отрасли, где необходимы высокие стандарты качества и стабильности. На сегодняшний день обратный осмос является предпочтительным методом обессоливания для большинства видов вод в России.

Однако с эксплуатацией рулонных фильтрующих элементов (РФЭ) от зарубежных производителей

(DOW, Hydranautics, Suez) возникают проблемы в связи с текущими экономическими условиями. Поэтому компании сталкиваются с вызовом использования иностранных элементов, что может представлять серьезные проблемы для эксплуатирующих организаций.

Накопленный опыт в применении мембранной технологии обессоливания в энергетике позволяет выявить основные проблемы. Главным барьером в эксплуатации обратноосмотических установок (УОО) остается качество исходной воды. Более 80 % проблем возникают из-за предочистки, особенно из-за повышенного содержания взвешенных и коллоидных веществ в исходной воде перед УОО.



Качественная работа обратноосмотических мембранных установок определяется стабильными показателями производительности и селективности в процессе их эксплуатации. Использование традиционных методов предочистки, таких как осветлители и механические фильтры, часто усугубляет проблемы, связанные с ухудшением производительности и селективности из-за загрязнения мембранных элементов. Для восстановления параметров эксплуатации используется химическая промывка мембранных элементов и их периодическая замена при истощении ресурса.

Следовательно, для российской энергетики критически важно иметь отечественные обратноосмотические элементы, сравнимые с импортными по технологическим параметрам и долговечности. Это позволит обеспечить надежное и эффективное обессоливание воды в условиях эксплуатации энергетических установок. Кроме того, улучшение эксплуатационных свойств позволит снизить эксплуатационные затраты на проведение химических промывок мембранных элементов и их замену.

АО «РМ Нанотех» – единственный российский производитель обратноосмотических элементов, образованный на базе Всесоюзного научно-исследовательского института синтетических смол, занимавшегося данными разработками с 70-х годов прошлого века. Культура производства предприятия включает в себя постоянные исследования с целью улучшения и развития своего продукта. Ежегодно завод выпускает новые модификации мембранных элементов, что позволяет гибко реагировать на требования клиентов и удовлетворять высокие ожидания, сложившиеся в результате долгосрочного использования импортных элементов [1].

АО «РМ Нанотех» начало коммерческую деятельность с 2013 года. Пользователи первых моделей продукции отмечали небольшой ресурс в сравнении с импортными аналогами. В ответ на это была поставлена задача разработки мембранного элемента с увеличенным сроком службы, и в 2018 году такой продукт был успешно создан. Первые партии новых мембранных элементов были внедрены на несколько объектов и прошли интенсивное тестирование со стороны специалистов АО «РМ Нанотех». На некоторых объектах данные элементы успешно функционируют более пяти лет. В данной статье представлены основные изменения, внесенные в продукт, а также результаты наблюдений за его эффективностью.

Основные изменения, внесенные в новые модифицированные РФЭ АО «РМ Нанотех»

Неудовлетворительное качество предварительной очистки исходной воды перед системами обратного осмоса, для которой заводы-изготовители мембранных элементов строго регламентируют требования, становится уязвимым местом при эксплуатации установок обратного осмоса. Загрязнения, которые должны задерживаться на стадии предварительной



Рисунок 1 – Поврежденные рулонные мембранные элементы



а



б

Рисунок 2 – Внешний вид и крепление АД к пермеатотводящей трубке старого (а) и нового образца (б)

очистки, откладываются в «спейсере» РФЭ и на поверхности мембранного полотна. Кроме того, в случае проведения несвоевременной промывки мембранный элемент может забиться настолько, что эти загрязнения могут быть необратимыми.

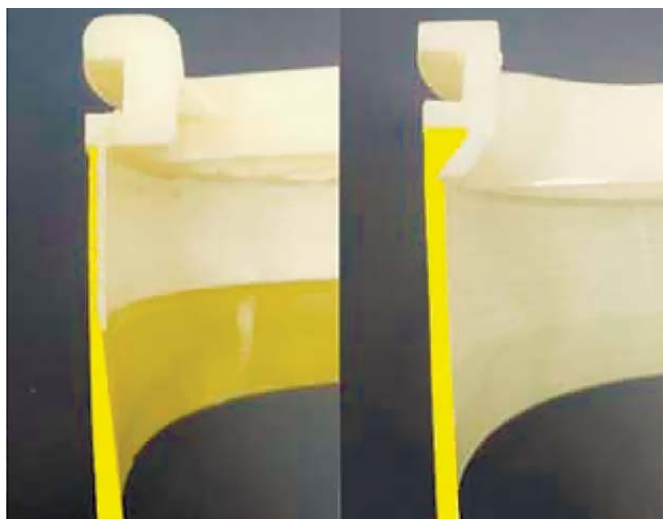


Рисунок 3 – Конструкция крепления стекловолоконной оболочки на старой (слева) и новой модификации РФЭ (справа)

На практике рекомендуется проводить промывку УОО не по времени, а по степени загрязнения, которая определяется снижением основных рабочих параметров установки, таких как производительность, перепад давления и селективность. Если хотя бы один из этих параметров ухудшается более чем на 10–15 %, рекомендуется провести промывку. Если мембранный элемент не промывается своевременно, он может забиться настолько, что его будет невозможно отмыть. Кроме того, продолжение эксплуатации сильно загрязненного элемента в нормальном режиме может вызвать его физическое разрушение, что приведет к резкому снижению качества обработанной воды.

Таким образом, надежность работы систем обратного осмоса на протяжении всего периода эксплуатации зависит от двух факторов. Во-первых, необходимо следить за степенью загрязнения мембранных элементов и своевременно проводить их промывку. Во-вторых, чем меньше адгезионная способность поверхности мембраны и других структурных компонентов РФЭ к загрязнениям, тем дольше элемент остается чистым и тем проще его отмывать.

Опыт использования российских обратноосмотических элементов до 2017 года показал, что их разрушение действительно происходило при работе на неотлаженной и/или некачественно спроектированной предочистке, качество воды после которой не удовлетворяет требованиям перед установками

обратного осмоса. Важно отметить, что при отсутствии необходимой предочистки разрушение элементов всех производителей происходит на некоторых установках, независимо от их бренда. Анализ ситуации привел специалистов АО «РМ Нанотех» к выводу, что нужно что-то делать с собственным продуктом, совершенствовать его под текущие условия эксплуатации, так как если речь идет о существующих установках, то внести какие-то изменения в них достаточно проблематично и приходится работать с тем, что есть. Необходимо было провести модернизацию мембранного полотна для снижения его адгезии к загрязнениям и увеличения механической прочности элемента. Модернизация российских РФЭ включала увеличение прочности стекловолоконной оболочки, замену турбулизирующей сетки с улучшенными гидравлическими характеристиками и модификацию селективного слоя мембраны [2].

Повышение прочности стекловолоконной оболочки

Механическое разрушение как отечественных, так и импортных элементов в большинстве случаев связано с разрушением или самого антителескопического диска (АТД), или места его крепления к внешней оболочке РФЭ, то есть в самом тонком месте корки. На **рисунке 1** (см. с. 164) показано, как выглядят поврежденные мембранные элементы после определенного времени эксплуатации.

Для решения этой проблемы была изменена конструкция РФЭ как в части крепления АТД к пермеатотводящей трубке (**рисунок 2**, см. с. 164), так и в части увеличения толщины стекловолоконной оболочки (**рисунок 3**).

На **рисунке 3** отчетливо видны изменения в области соединения антителескопического диска и стекловолоконной оболочки. Наблюдается значительная реконструкция, добавление дополнительного замка и утолщение оболочки, что в совокупности придало дополнительную механическую прочность РФЭ.

Были проведены исследования механической прочности российских РФЭ новой конструкции в АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик» на испытательном стенде FP-100. Результаты анализа параметров прочности нового образца сравниваются с зарубежными аналогами и предыдущей моделью в **таблице 1**.

Из представленных данных видно, что механическая прочность новой конструкции отечественных

Таблица 1 – Сравнение разрушающих усилий РФЭ разных производителей

№	№ элемента	Разрушающее усилие, кН	Примечание
1	FK1J002092	91,5	РМ новый
2	KM8004853-1027	46,0	KOCH
3	T3801439	39,0	DOW
4	RQ2H002467	32,5	РМ старый

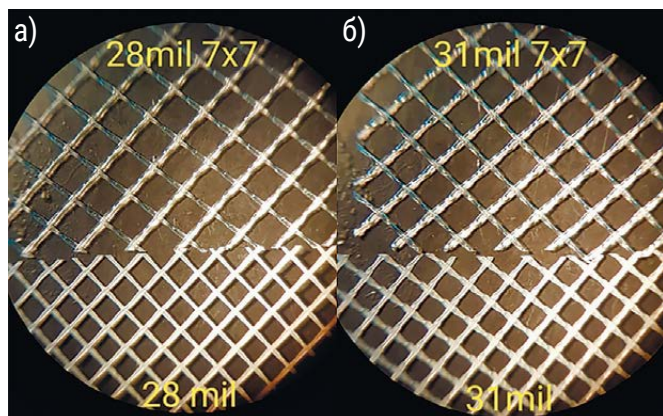
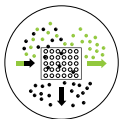


Рисунок 4 – Фото турбулизаторных сеток с одинаковым увеличением толщиной 28 mil (a) и 31 mil (б). В верхней части приведено изображение новой сетки, в нижней части – старой сетки

РФЭ почти в три раза превосходит предыдущую модель и почти в два раза превышает прочность самого прочного из тестируемых импортных аналогов.

Переход на турбулизаторную сетку нового образца

Также специалисты АО «РМ Нанотех» провели исследования по влиянию новых турбулизаторных сеток с увеличенным размером ячейки, которые уже выпускаются в промышленном масштабе. На **рисунке 4** представлены фотографии с одинаковым увеличением сеток разной толщины старого и нового образца.

Из рисунка видно, что размер ячейки новой сетки превышает размер ячейки старой, что приводит к изменениям в гидравлических характеристиках работы элемента при использовании новой сетки.

В **таблице 2** указаны различия в гидравлических параметрах работы РФЭ на старых и новых сетках. Испытания проводились на корпусе с двумя РФЭ типоразмера 4040 и гидравлическим КПД 15 %.

По данным таблицы, перепад давления на сетке с более крупной ячейкой в рабочих режимах значительно ниже по сравнению со старой сеткой.

На **рисунке 5** показано сравнение перепада давления на старой и новой сетках в условиях промышленной эксплуатации в течение почти года.

Таблица 2 – Зависимость перепада давления на корпусе с двумя РФЭ размера 4040 в зависимости от используемой турбулизаторной сетки при разных расходах исходной воды

Толщина сетки, mils	Перепад давления на корпус в атм. при подаче исходной воды на корпус, м ³ /ч		
	1,5	2,0	2,5
28	0,3026	0,4211	0,3959
28 (7*7)	0,186	0,243	0,312
31	0,1240	0,25	0,3633
31 (7*7)	0,0625	0,1391	0,2285
34	0,1497	0,2956	0,3978
34 (7*7)	0,1592	0,2389	0,2623

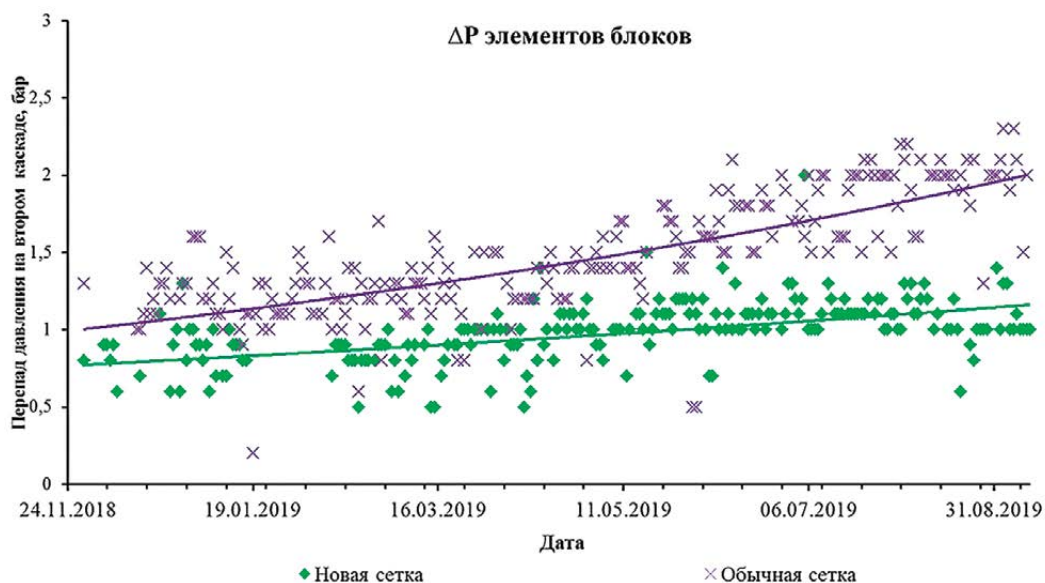


Рисунок 5 – Перепад давления на корпусе из шести элементов при использовании новой и старой сеток

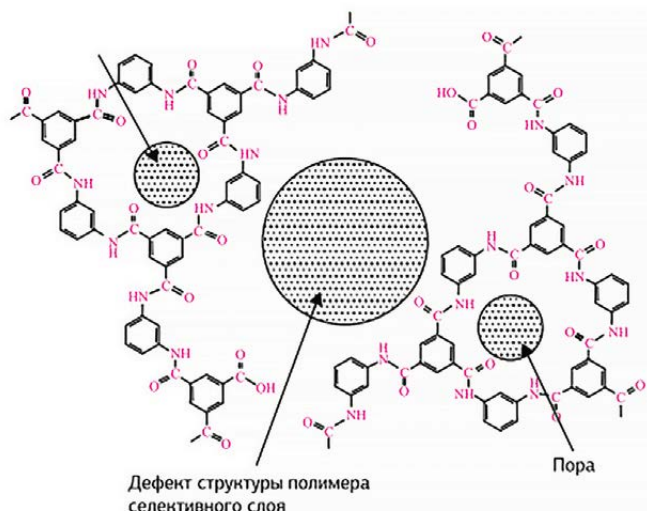


Рисунок 6 – Схематическое изображение поверхностного селективного слоя обратноосмотической мембраны [3]

Графики демонстрируют, что поддержание существенно более низкого перепада давления при использовании новой турбулизаторной сетки полностью подтверждается результатами полномасштабных промышленных испытаний.

Модифицирование селективного слоя мембраны

Тонкопленочный слой обратноосмотической мембраны образован частично сшитым ароматическим полиамидом, состоящим из сшитой части с амидной связью и линейной части со свободной карбоксильной группой. Линейные части полимера создают «на-

нодефекты» в селективном слое, как показано на **рисунке 6**.

Модификация селективного слоя проводилась с целью уменьшения числа и размера «нанодфектов». Это должно привести к снижению адсорбционной способности, увеличению термостабильности и повышению селективности.

Результаты тестирования мембранных элементов с модифицированным селективным слоем и новой турбулизаторной сеткой представлены на **рисунке 7**.

Как видно из графика, применение модифицированной мембраны и новой сетки не только повысило селективность мембранных элементов, но и снизило адгезионные свойства. Это дало возможность получить значительно лучшие характеристики работы даже через год эксплуатации по сравнению со старым элементом.

Результаты применения модифицированных отечественных РФЭ

Далее приведены результаты длительной эксплуатации модифицированных обратноосмотических элементов производства АО «РМ Нанотех» (торговая марка «Мембраниум») на двух разных энергетических производствах.

Производство № 1

Исходная вода – поверхностный водоисточник (водохранилище).

Состав исходной воды:

- Ж: 10–13 мг-экв/л;
- Щ: 3,8–5,0 мг-экв/л;
- окисляемость: 2,8–4,5 мгО₂/л;
- УЭП: 800–1200 мкСм/см.

Исходная вода, подогретая до 25–30 °С, проходит через самопромывные сетчатые фильтры Amiad. По-

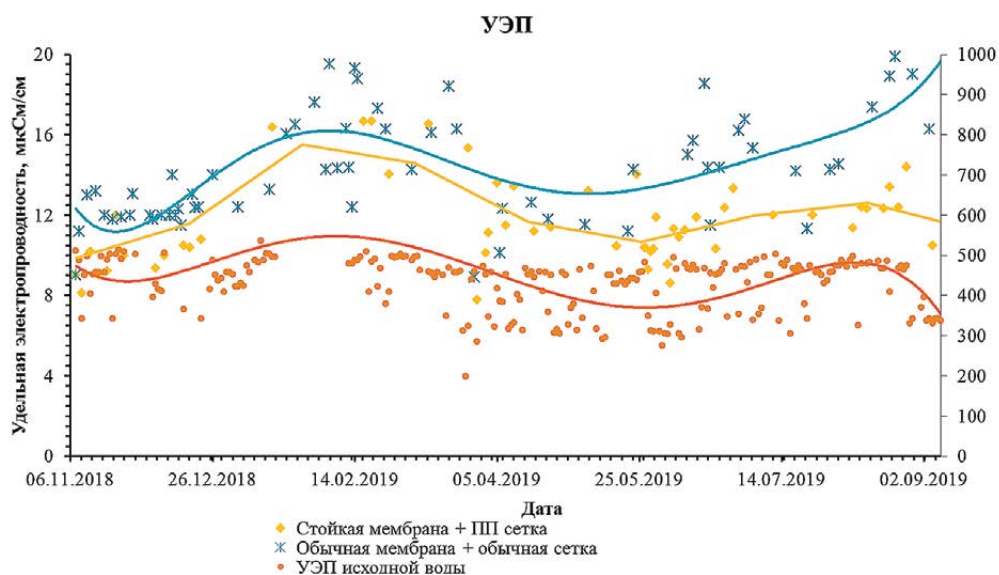
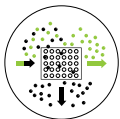


Рисунок 7 – Удельная электропроводность (УЭП) пермеата РФЭ с модифицированной мембраной и новой сеткой (желтая линия) со стандартной мембраной со старой сеткой (голубая линия) в зависимости от времени эксплуатации и качества исходной воды



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РОССИЙСКИХ МЕМБРАН

сле этого происходит подкисление и дозирование коагулянта. Обработанная вода подается на установку ультрафильтрации с полволоконными мембранными элементами из полиэфирсульфона Norit.

Из-за более чем 10-летней эксплуатации ультрафильтрационных элементов произошло разрушение УФ-мембран, что снизило качество воды. Наблюдались частые проскоки взвесей, алюминия и органики с блоков предочистки. Это привело к тому, что обратноосмотические установки работали с минимальной предочисткой в течение нескольких месяцев.

Установка обратного осмоса на станции состоит из четырех блоков, каждый из которых включает 12 шестиместных корпусов с мембранными элементами, расположенными по схеме 8:4. Использовались мембранные элементы компании DOW BW 30-400, а затем часть блоков была переведена на мембранные элементы АО «РМ Нанотех»:

- 10.10.2018 – установлены новые модифицированные РФЭ АО «РМ Нанотех» ОМЭЭ nanoRO KC 8040-С на Блок № 2;
- 17.10.2018 – установлены новые РФЭ DOW на Блок № 3.

Оценка эффективности РФЭ АО «РМ Нанотех» проводилась сравнительно с РФЭ DOW, поскольку блоки БОО № 2 и БОО № 3 были включены в работу примерно в один период времени.

Графики нормализованного потока пермеата и перепада давления на двух параллельно работающих блоках с отечественными и импортными РФЭ представлены на **рисунках 8 и 9**.

Как видно из графика, изначально блоки с неотлаженной предочисткой были запущены с более высокой производительностью. Однако быстрое повышение рабочего давления из-за быстрого загрязнения мембранных элементов привело к необходимости снижения этого параметра. Примерно через год после установки новых элементов оба блока работали с практически одинаковыми гидравлическими параметрами.

При этом за весь анализируемый период блок с отечественными мембранными элементами продемонстрировал более низкий перепад нормализованного давления по сравнению с блоком, использующим импортные РФЭ (рисунок 9).

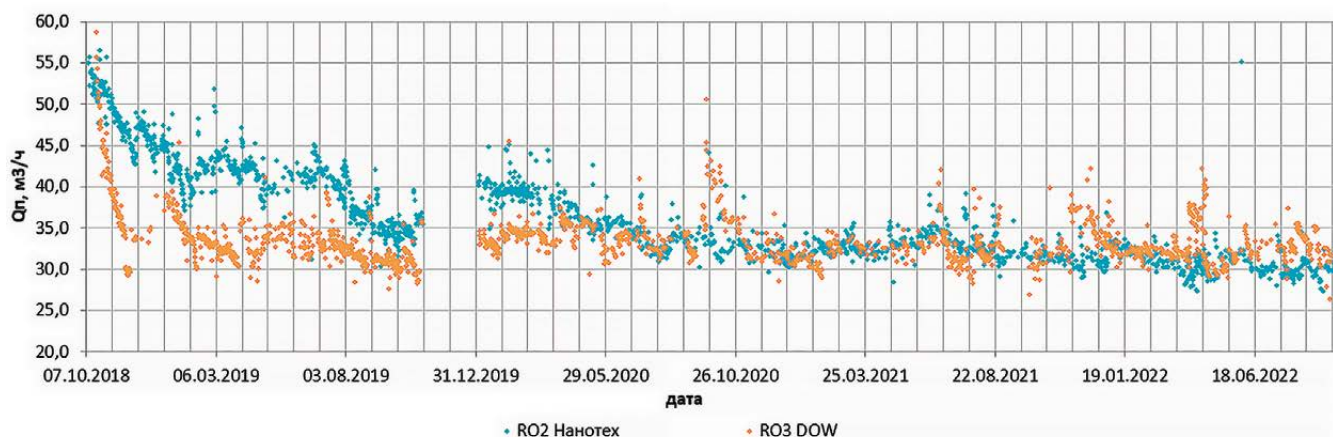


Рисунок 8 – Изменение нормализованного потока пермеата блоков обратноосмотической установки во время использования отечественных и импортных РФЭ

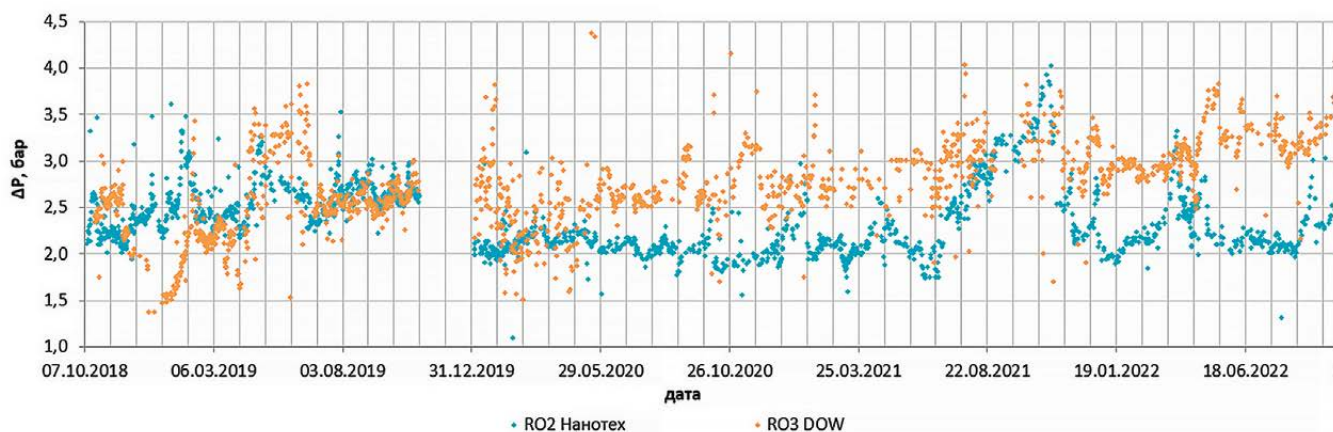


Рисунок 9 – Изменение нормализованного перепада давления на блоках обратноосмотической установки во время использования отечественных и импортных РФЭ

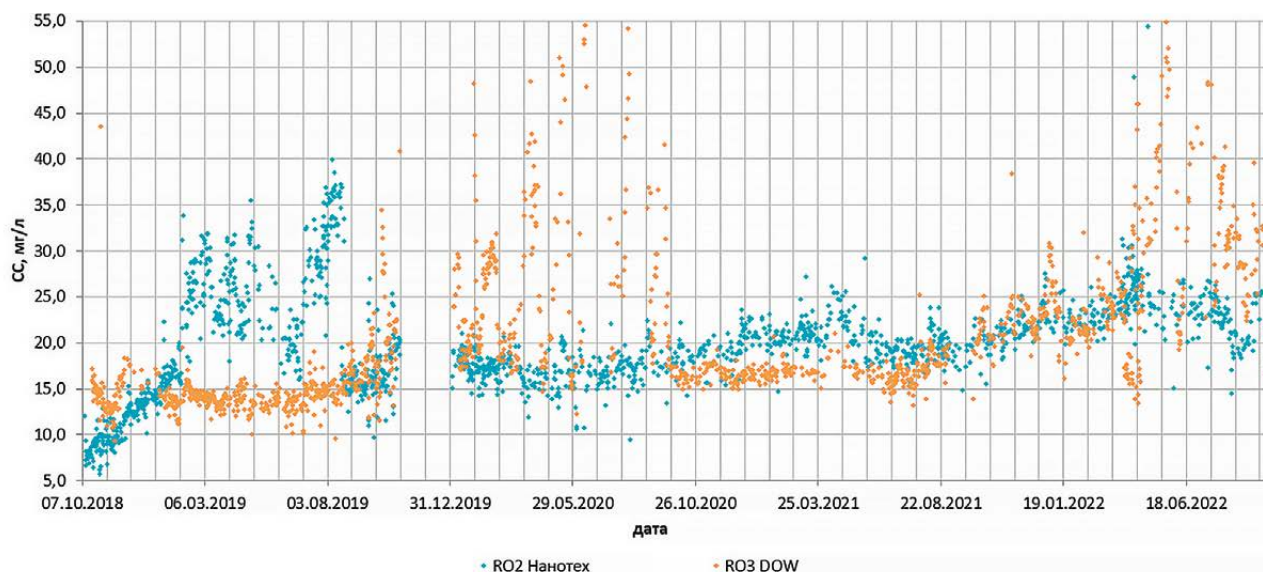


Рисунок 10 – Изменение нормализованного солесодержания пермеата на блоках обратноосмотической установки во время использования отечественных и импортных РФЭ

На **рисунке 10** представлены аналогичные кривые по нормализованному солесодержанию пермеата тех же блоков.

На графике видно, что в первые три месяца качество пермеата было почти одинаковым для обоих блоков. Однако далее на блоке с отечественными элементами селективность снизилась и оставалась на низком уровне в течение почти полугода. После внимательного обследования установки специалисты станции обнаружили разорванное уплотнение у крышки корпуса, где устанавливаются РФЭ. После замены уплотнения качество получаемого пермеата восстановилось. Несмотря на периодические превышения нормализованного солесодержания пермеата на блоке с импортными элементами, качество пермеата, получаемое на обоих блоках, практически идентичное.

Таким образом, можно сделать вывод, что РФЭ отечественного и импортного производства продемонстрировали одинаковые результаты в течение четырех лет эксплуатации.

Производство № 2

Исходной водой служит речная вода, предварительно подогретая до 18–22 °С, которая проходит следующие этапы очистки перед подачей на обратноосмотическую установку (УОО):

- предварительная коагуляция полиоксихлоридом алюминия;
- фильтрация на самопромывных сетчатых фильтрах Arkal 200 мкм;
- осветление воды на установке ультрафильтрации, включающей в себя три блока по 40 модулей производства Pentair.

После осветления вода подается высоконапорным насосом на первую ступень установки обратного осмоса (УОО). Установка включает четыре блока (про-

изводительность каждого – 72 м³/ч) с конфигурацией 8:4 с шестью элементами в каждом корпусе. Гидравлический КПД каждого блока равен 75 %. Состав установки также включает блок химмойки, блок микрофильтрации, блок дозирования ингибитора и блок дозирования биоцида.

В январе 2019 года из-за аварийного выхода из строя импортных мембранных элементов произошла срочная замена, в течение 10 дней были поставлены и загружены отечественные мембранные элементы в два блока. Замена проводилась в аварийном режиме, поэтому была осуществлена поставка имеющихся на складе элементов старого образца и модифицированных. В один из блоков также установлены элементы DOW BW30HR-440i (RO1) одновременно с отечественными РФЭ, в то время как другой блок (RO2) эксплуатировался с импортными элементами DOW BW30HR-440, замена которых на аналогичные новые элементы была осуществлена в октябре 2021 года.

Графики (**рисунки 11–13**, см. с. 170) демонстрируют сравнение работы блоков с модифицированным (RO3) и прежним (RO4) мембранным полотном, а также блоков, использующих элементы DOW.

Из графиков видно, что нормализованное входное давление (**рисунок 11**) блоков с новыми импортными и отечественными элементами находится в одном диапазоне значений. После замены элементов на блоке RO2 все блоки работают в схожем диапазоне значений.

Все блоки по нормализованному перепаду давления также работают в схожих режимах (**рисунок 12**).

Блок со «старыми» импортными элементами демонстрирует самую низкую селективность, в том числе по сравнению с новыми модернизированными элементами АО «РМ Нанотех». Лучшее качество пермеата (**рисунок 13**) наблюдается на блоке с мо-

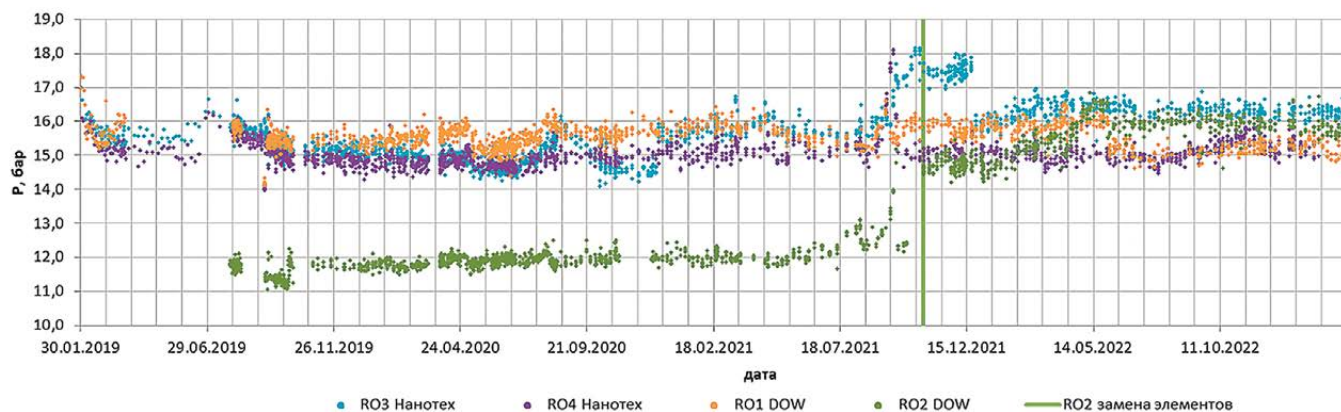
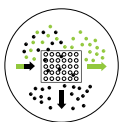


Рисунок 11 – Изменение нормализованного потока пермеата блоков обратноосмотической установки во время использования отечественных и импортных РФЭ

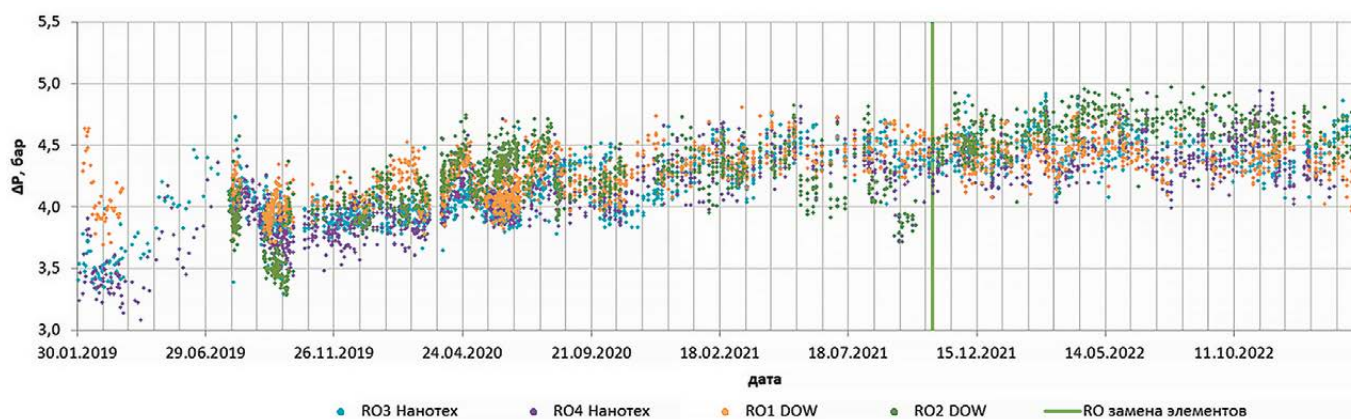


Рисунок 12 – Изменение нормализованного перепада давления на блоках обратноосмотической установки во время использования отечественных и импортных РФЭ

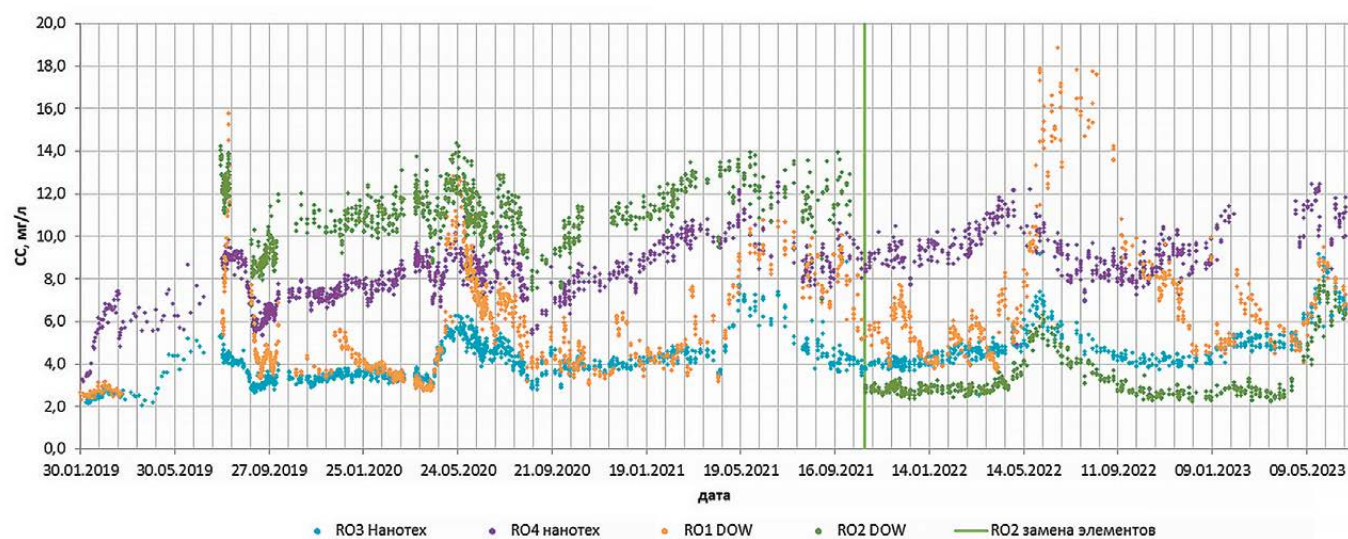


Рисунок 13 – Изменение нормализованного соледержания пермеата на блоках обратноосмотической установки во время использования отечественных и импортных РФЭ

дефицированными элементами АО «РМ Нанотех», а также на блоке RO2 после замены импортных элементов.

Сравнительный анализ работы блоков с элементами АО «РМ Нанотех» и импортными элементами свидетельствует о том, что новая модификация мембранно-

го полотна АО «РМ Нанотех» показывает идентичные результаты по гидравлике и качеству фильтра.

Заключение

Таким образом, представленные данные показывают, что в результате проведенной модернизации достигнут высокий уровень качества РФЭ. Более

того, стоит отметить, что при переходе на модернизированные отечественные мембранные элементы основные характеристики эксплуатации обратно-осмотических установок, ранее спроектированных и функционирующих с использованием импортных элементов, остаются неизменными, а в ряде случаев превосходят зарубежные аналоги.

Список источников

1. Дзюбенко В. Г. Научно-технологические основы промышленного производства мембран и фильтрующих элементов для разделения жидких сред // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 4. С. 232–236.
2. Дзюбенко В. Г., Вдовин П. А., Сидоров А. Р., Шишова И. И. Расширение ассортимента рулонных фильтрующих элементов для опреснения морских и солоноватых вод // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 4. С. 209–216.
3. Sung Ho Kim, Seung-Yeop Kwak, Takenori Suzuki. Environ. Sci. Technol. 2005. 39. P. 1764–1770.

References

1. Dzyubenko V. G. Scientific and technological bases of industrial production of membranes and filter elements for separation of liquid media // Membranes and membrane technologies. 2020. Vol. 10. No 4. P. 232–236. (In Russ.).
2. Dzyubenko V. G., Vdovin P. A., Sidorov A. R., Shishova I. I. Expanding the range of spiral-wound filter elements for desalination of marine and brackish waters // Membranes and membrane technologies. 2018. Vol. 8. No 4. P. 209–216. (In Russ.).
3. Sung Ho Kim, Seung-Yeop Kwak, Takenori Suzuki. Environ. Sci. Technol. 2005. 39. P. 1764–1770.

Информация об авторах

Вячеслав Геннадьевич Дзюбенко,
кандидат химических наук, первый заместитель генерального директора – директор по производству
Антон Константинович Бородастов,
директор центра технической поддержки
Антон Алексеевич Карасев,
руководитель направления по реагентам центра технической поддержки

Information about the authors

Vyacheslav G. Dzyubenko,
candidate of chemical sciences, top deputy of general manager – chief of manufacturing
Anton K. Borodastov,
chief of the technical support department
Anton A. Karasev,
chief of reagent division of technical support department

Статья поступила в редакцию 26.01.2024; одобрена после рецензирования 27.02.2024; принята к публикации 07.03.2024.
The article was submitted 26.01.2024; approved after reviewing 27.02.2024; accepted for publication 07.03.2024.

СОБЫТИЯ НАУЧНОЙ ЖИЗНИ

Ученые Тюменского индустриального университета разработали технологию «**расконсервации**» **газовых гидратов**. Извлечение газогидратов требует значительных затрат, все известные методы экологически небезопасны, характеризуются длительностью протекания химических реакций и низкой эффективностью, что делает разработку нерентабельной.

Для решения этой проблемы ученые ТИУ Михаил Корабельников и Наталья Аксёнова разработали технологию, главная особенность которой в использовании пластовой воды с глубины 2500-3000 м, имеющей высокую температуру, в качестве теплоносителя.

Разработана специальная технологическая схема, включающая бурение «материнской» скважины до пласта-донора термальной воды и бокового горизонтального ствола к газовым гидратам. При этом горячая пластовая вода циркулирует в скважине, оказывая тепловое воздействие на гидраты. Не требуется затрат на подогрев воды, что позволяет отнести технологию в разряд энергоэффективных и ресурсосберегающих.

Для обеспечения управляемой добычи газа необходимо подготовить насосы и станцию управления. Основное внимание уделяется контролю параметров процесса извлечения газа, в том числе интенсивности выделения газа, а также учету особенностей пласта-донора.



В Пермском национальном исследовательском политехническом университете разработана **система бездатчикового управления ЭЦН**. Сейчас контроль параметров работы электроцентробежных насосов во время добычи осуществляется с помощью систем телеметрии – комплексов многочисленных измерительных приборов, спускаемых в скважину. В подземной агрессивной среде они легко выходят из строя, для ремонта нужно поднимать все оборудование на поверхность, что очень затратно и требует остановки добычи.

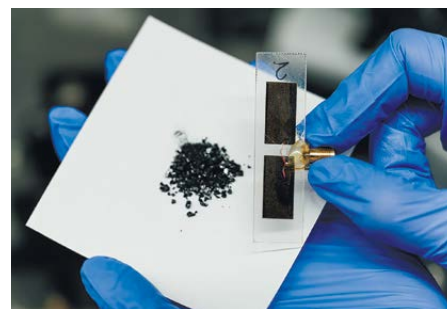
Ученые ПНИПУ предлагают способ управления работой насоса под землей с использованием лишь двух датчиков измерения – тока и напряжения. Для этого разработали две системы: для наблюдения за дебитом нефти и для косвенной оценки параметров на основе цифровой модели электроцентробежного насоса. Их объединение – это основа бездатчикового управления всем технологическим процессом.

Ученые ПНИПУ представили разработки **новых гелей для повышения эффективности добычи**.

Одна разработка поможет увеличить эффективность использования старых скважин. При потере герметичности таких скважин один из перспективных методов уменьшения воды – использование гелеобразующего состава на основе ксантана. Пермские политехники добавили магниевую соль, мощное средство и лимонную кислоту. При выборе компонентов важно учитывать минерализацию вод, поскольку при ее высоких значениях гелеобразование раствора происходит быстрее. В качестве замедлителя растворения ксантана ученые применили водный раствор хлорида магния. Детергент (моющее вещество) необходим для того, чтобы улучшить сцепление полученного состава с породой, а лимонная кислота – для усиления межмолекулярного взаимодействия внутри него. Новый гелеобразующий водоизоляционный состав на основе ксантана отличается от аналогов своей низкой стоимостью и лучшими показателями – эффективным проникновением и своевременным застыванием.

Другая разработка – эффективный полимерный гель, блокирующий трещины в горных породах с высоковязкой нефтью. Ученые ПНИПУ подобрали компоненты новой гелевой композиции. Они выбрали полиакриламид марки ДП9-8177 благодаря его загущающим свойствам, хорошей проницаемости и адаптации к среде. Соляная кислота в растворе вступает в реакцию с карбонатными породами, и происходит сшивка раствора в порах и трещинах. Хлорид магния позволяет регулировать вязкость и скорость гелеобразования для более глубокого проникновения состава в пласт. Лигносульфонаты используются для хорошего сцепления с горными породами. Новый состав полимерного геля перспективен для нагнетательных скважин, с его помощью оптимизируется направление движения воды по пласту и повышается нефтеотдача.

Ученые группы TERS-Team Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ТПУ синтезировали углерод-полимерный **композит на основе асфальтенов** – побочных продуктов нефтепереработки. Новый материал обладает высокой электропроводностью, что делает его перспективным для использования в гибкой электронике. Технология получения композита основана на методе лазерной обработки исходных компонентов. Она энергоэффективна, проста в исполнении и может быть легко масштабирована. Исследование механизмов лазерной обработки проводилось при поддержке федеральной программы Минобрнауки «Приоритет 2030».



Углерод-полимерные композиты – одни из наиболее перспективных материалов в гибкой электронике, но имеют ограничения, связанные с недостаточной проводимостью или механической стабильностью. Исследователи ТПУ капельным методом нанесли на подложку из полиэтилентерефталата (ПЭТ) растворы различных асфальтенов, после чего обработали их лазером. Под воздействием лазерной энергии происходит процесс дегидрирования.

Полученный композит обладает низким поверхностным сопротивлением, однородностью, гибкостью, химической и механической стабильностью. Этот комплекс свойств расширяет потенциал применения композита в гибкой электронике.

ПНИПУ и ООО «Силур» разработали технологию получения качественного сорбента для быстрого реагирования **при разливе нефти и нефтепродуктов** – компактный генератор и специальную смесь для изготовления терморасширенного графита непосредственно в очаге чрезвычайной ситуации. Традиционно он производится на предприятиях, что не позволяет оперативно доставлять его на удаленные места аварий.

Разработанный специалистами генератор представляет собой контейнер с уже подготовленной смесью, который можно компактно доставить к месту аварии. Потребитель при необходимости активирует устройство и сра-



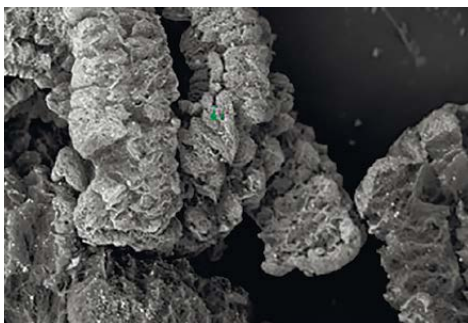
МЕЖДУНАРОДНЫЙ НЕФТЕГАЗОВЫЙ САММИТ

16-17 МАЯ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

www.rogsummit.ru

ENSO ВНЕДРЕНИЕ
ИННОВАЦИЙ

8 (812) 701-00-48 | info@ensoenergy.org



зу собирает сгенерированный сорбент в отдельный тканевый контейнер. Оттуда сорбент выгружают на место разлива, где червеобразные частицы графита впитывают в себя нефть, как губка. В дальнейшем собранный нефтепродукт можно отжать.

Конструкция генератора и состав смеси дорабатываются, после чего разработку можно будет внедрять в производство.

Ученые Инженерной школы ядерных технологий Томского политеха нашли способ улучшить характеристики **хранения водорода** в гидриде магния. Они синтезировали новый композит на основе гидрида магния с улучшенными характеристиками. Исследование проводилось при поддержке программы Минобрнауки «Приоритет 2030».

Металлогидридный метод хранения водорода считается одним из наиболее безопасных и эффективных. Водород хранится в связанном химическом виде, а когда его необходимо извлечь из накопителя, металлогидрид нагревают и происходит десорбция (выход) водорода из материала. Гидрид магния является одним из перспективных для использования в системах металлогидридного хранения водорода: магний – распространенный, доступный и недорогой материал, который имеет высокую емкость хранения водорода. При этом гидрид магния – очень стабильное химическое соединение, его распад происходит при достаточно высоких температурах (около 400 °С). Это усложняет и ограничивает применение гидрида магния при создании материалов-накопителей для нужд водородной энергетики.

Исследователи ТПУ разработали новый композит со структурой типа «ядро-оболочка» на основе гидрида магния, который можно использовать при более низких температурах. Они впервые применили в качестве добавки наноразмерный порошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводников.

Нанопорошок ученые смешали с гидридом магния при помощи шаровой планетарной мельницы. В результате был синтезирован композит, который представляет собой специфичную структуру, где гидрид магния выступает как ядро, а наноалюминий – оболочкой.

В рамках исследования политехники изучили морфологию и структурно-фазовое состояние композита, а также провели эксперименты, направленные на определение его десорбционных характеристик. Они показали, что температура выхода водорода снизилась до 336 °С. Процесс выделения водорода начинается уже при температуре около 117 °С. Полученные результаты в перспективе позволят расширить возможности использования отходов магния и алюминия для водородной энергетики.

«Газпром нефть» и Томский политехнический университет открыли два совместных учебных центра подготовки специалистов для нефтегазовой отрасли: **Центр управления добычей** и **Центр управления строительством скважин**. В новых центрах студенты Инженерной школы природных ресурсов ТПУ будут обучаться высокотехнологичным методам добычи нефти.

В образовательном процессе будет использоваться российское программное обеспечение, которое компания применяет в своей деятельности. Экспертами центров стали сотрудники «Газпром нефти», которые участвовали в разработке учебной программы и виртуальных тренажеров, необходимых для отработки навыков работы с современными технологиями.

Центры рассчитаны на образовательные программы как для студентов, так и для уже действующих специалистов нефтегазовой отрасли. За год центры могут подготовить до 300 человек.

На кафедре разработки и эксплуатации нефтяных месторождений Губкинского университета **открыта учебная лаборатория компьютерного моделирования пластовых систем имени И. Т. Мищенко**. С открытием нового компьютерного класса на кафедре появилась возможность усовершенствовать процесс обучения в области моделирования разработки месторождений углеводородов для студентов бакалавриата, специалитета и магистратуры.

Учебная аудитория названа в честь выдающегося профессора, чья научная деятельность внесла огромный вклад в области фундаментальных проблем разработки нефтяных месторождений и скважинной добычи нефти. Игорь Мищенко с 1967 года посвятил свою трудовую жизнь Губкинскому университету, пройдя профессиональный путь от преподавателя до заведующего кафедрой разработки и эксплуатации нефтяных месторождений, которую возглавлял с 1988 по 2020 год. И. Т. Мищенко был членом редакционной коллегии «Научного журнала Российского газового общества» в 2019-2020 годах.



Атлас нефти

Иллюстрированная история поиска, разведки, добычи и использования нефти от эпохи правления императора Петра Великого до современности! История нефти, объединившая 10 регионов России!

Стоимость издания:

4500 рублей экземпляр;

7500 рублей – экземпляр в подарочной упаковке



Атлас газа

Живая история природного газа – от первых находок и начала использования человеком до открытия уникальных месторождений и развития сложных технологий добычи! Артефакты из 7 стран СНГ, 26 регионов России, собранные воедино!

Подарочный набор «Атлас нефти» + «Атлас газа» - 12 000 рублей

По вопросам приобретения –
Анна Салыкина, тел. +7 (912) 514-42-95

КАЛЕНДАРЬ КОНФЕРЕНЦИЙ

АПРЕЛЬ 2024

- 8–10** 11-я Международная конференция «Геонауки: современные вызовы и пути решения», Санкт-Петербург, «Геомодель»
- 15–19** XII Международная молодежная научно-практическая конференция «Новые технологии в газовой отрасли: опыт и преемственность», Москва, «Газпром ВНИИГАЗ»
- 16–17** XIII Форум исследователей скважин «Современные методы исследования скважин и пластов для повышения эффективности разработки нефтегазовых месторождений», Москва, Московский институт нефтегазового бизнеса
- 16–17** Национальный нефтегазовый форум – Евразийский нефтегазовый Форум, Москва, ННФ
- 18** XII международный научно-практический семинар «Добыча метана из угольных отложений. Проблемы и перспективы», Москва, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
- 19** Национальная научно-техническая конференция «Решение прикладных задач нефтегазодобычи на основе классических работ А.П. Телкова и А.Н. Лапердина», Тюмень, Тюменский индустриальный университет
- 22–26** Международный форум «Нефть и газ», XVII Всероссийская научно-техническая конференция «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса», 78-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ – 2024», Москва, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина
- 25–26** Международная научно-практическая конференция «Современные технологии нефтегазовой геофизики», Тюмень, Тюменский индустриальный университет
- 26** V Международная научно-техническая конференция для молодых ученых «Транспорт и хранение углеводородов», Омск, Омский государственный технический университет
- 26–27** VIII Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы научного знания. Новые технологии ТЭК-2024», Тюмень, Тюменский индустриальный университет

МАЙ 2024

- 13–16** 6-я научно-практическая конференция «Горизонтальные скважины 2024», Казань, «Геомодель»
- 14** Конференция «Малотоннажный СПГ», Москва, CREON Conferences
- 16–17** XI Международный нефтегазовый саммит, Санкт-Петербург, ЭНСО
- 17** XXI Международная конференция «Освоение шельфа России и СНГ», Москва, RPI Conferences
- 21–24** Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые технологии – нефтегазовому региону», Тюмень, Тюменский индустриальный университет
- 22–23** Технический форум «Обустройство наземных и морских нефтегазовых месторождений», Москва, Российский нефтегазовый технический конгресс
- 22–23** Технический форум «ГРП – 2024: технологии внутрискважинных работ, ГРП и ГНКТ», Москва, Российский нефтегазовый технический конгресс
- 23** Международная конференция «Рынок СУГ: новые реалии 2024», Санкт-Петербург, CREON Conferences
- 24** Международная конференция «Гелий 2024», Санкт-Петербург, CREON Conferences
- 30–31** Технологическая конференция «Модернизация, технологии и экономика нефтеперерабатывающего комплекса России», Омск, Национальный нефтегазовый форум



XXII Международный Форум ГАЗ РОССИИ 2024

Российское Газовое Общество

 500+
УЧАСТНИКОВ

 ДЕКАБРЬ 2024

 RADISSON COLLECTION
HOTEL MOSCOW

ключевая тема форума:

РОЛЬ ГАЗОВ В СОЗДАНИИ УСТОЙЧИВОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Организатор мероприятия:

 Российское Газовое Общество

При поддержке:



Комитет Государственной Думы
по энергетике

Информационная поддержка:

ГАЗОВЫЙ
БИЗНЕС

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
РОССИЙСКОГО ГАЗОВОГО ОБЩЕСТВА

НЕФТЕГАЗОВАЯ
ВЕРТИКАЛЬ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ОТРАСЛЕВОЙ ЖУРНАЛ

По вопросам участия:

E-mail: verara@gazo.ru / journal@gazo.ru (для СМИ)
Тел: +7 (495) 660-39-96 (доб. 209) / +7 (916) 966-45-86

ПОДРОБНЕЕ О ФОРУМЕ

WWW.GAZO.RU



XIII Петербургский международный ГАЗОВЫЙ ФОРУМ

РЕКЛАМА

18+

8-11 октября 2024



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

КОНГРЕССНО-ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР
ЭКСПОФОРУМ

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР



ПАРТНЕРЫ



ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР



ОРГАНИЗАТОР



GAS-FORUM.RU



САМАЯ АКТУАЛЬНАЯ
ИНФОРМАЦИЯ О ПМГФ
В TELEGRAM-КАНАЛЕ
@GASFORUMSPB

