

Maciej Wójcikowski*

BADANIA LABORATORYJNE REGENERACJI GLIKOLU TRÓJETYLENOWEGO (TEG) Z WYKORZYSTANIEM PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO

Wydobycie gazu na skalę przemysłową powoduje konieczność jego osuszania. Jak do tej pory, najbardziej ekonomiczną metodą osuszania gazu, przy zachowaniu jego podstawowych parametrów, jest metoda osuszania z użyciem glikoli. Najbardziej rozpowszechnionym sorbentem był do niedawna DEG (dwuetylenglikol), a w chwili obecnej jest to TEG (trójetylenglikol).

Podczas procesu osuszania gazu glikol zawadnia się (z reguły jest to zmiana koncentracji o kilka procent) i następnym etapem procesu osuszania jest regeneracja glikolu. Regeneracja glikolu polega na cieplnym odparowaniu wody – wykorzystuje się tu fakt znacznej różnicy prężności par: ok. 1,5 mm Hg (200 Pa)/100°C dla glikolu i ponad 1 bar/100°C dla wody. Proces jest nieco skomplikowany przez fakt, że glikol posiada niższą temperaturę rozkładu termicznego niż temperaturę wrzenia, co znacznie utrudnia proces regeneracji.

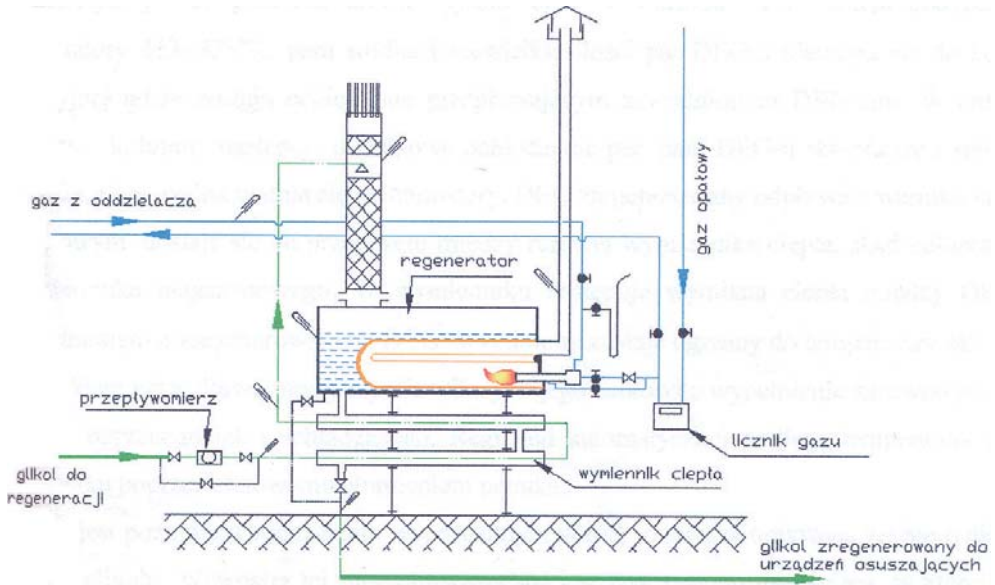
Najbardziej rozpowszechnioną metodą regeneracji glikolu stosowaną do tej pory jest tzw. regeneracja normalna, prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym. Regeneracja tą metodą polega na zwykłej destylacji mieszaniny dwuskładnikowej, której składniki mają różne temperatury wrzenia – im ta różnica temperatur jest większa, tym lepiej dla prowadzonego procesu. Dobrze jest, jeśli składniki te nie tworzą azeotropów. Proces prowadzi się w urządzeniach składających się z wężownicy i kolumny rektyfikacyjnej wypełnionej pierścieniami Raschiga lub Białeckiego.

Schemat tak pracującego urządzenia przedstawiono na rysunku 1.

Wadą powyższego rozwiązania technologicznego jest emisja do atmosfery oddestylowanych wraz z parą wodną zanieczyszczeń rozpuszczonych w glikolu. Kolumna regeneracyjna może stanowić źródło wielu zanieczyszczeń:

- gazu ziemnego pochodzącego z niepełnego odgazowania glikolu opuszczającego instalację osuszania,
- par metanolu,
- produktów rozkładu glikolu,
- węglowodorów aromatycznych, jeśli były zawarte w składzie osuszanego gazu.

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków



Rys. 1. Schemat tradycyjnej metody regeneracji glikolu prowadzonej przy ciśnieniu atmosferycznym [5]

Największą wadą tego typu instalacji jest jednak termiczny rozkład glikolu zachodzący na kontakcie rury grzewczej z otaczającym ją glikolem.

Maksymalne koncentracje glikoli osiągane w regeneratorze atmosferycznym pracującym przy temperaturze zbliżonym do temperatury rozkładu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Temperatury rozkładu glikoli [2, 4]

Rodzaj glikolu	Temperatura rozkładu [°C]	Stężenie glikolu zregenerowanego [% wag.]	Równowagowy punkt rosy osiągany w temp. 38°C
EG	165	96,0	3°C
DEG	164	97,1	3°C
TEG	207	98,7	- 8°C
TREG	238	> 99	-18°C

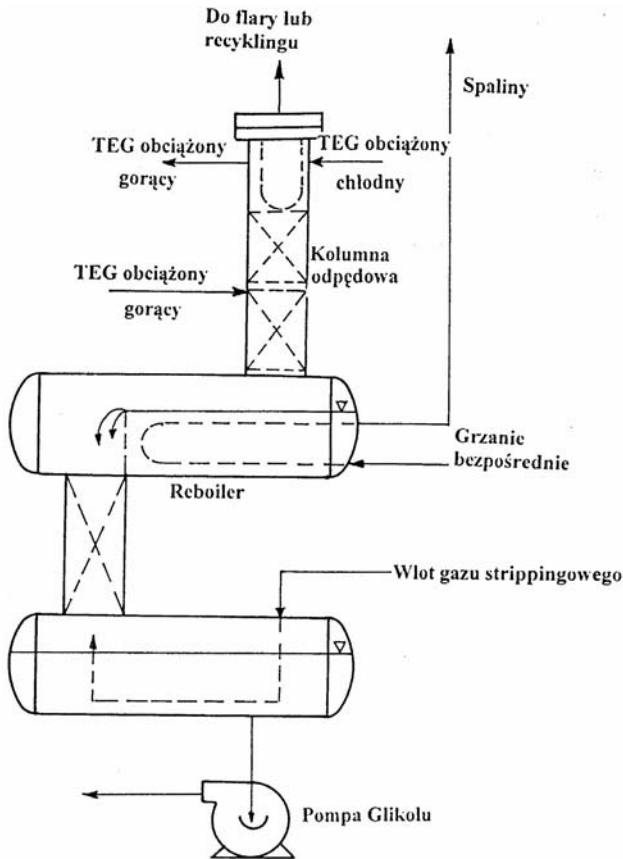
Nowoczesne technologie osuszania gazu ziemnego wymagają stosowania glikoli o większych koncentracjach (> 99%), które można uzyskać w zmodyfikowanych układach regeneracyjnych.

Główne kierunki poprawy jakości regeneracji glikoli to:

- regeneracja próżniowa,
- *Stripping Gas* – przedmuch,
- destylacja azeotropowa.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą regeneracji glikoli jest metoda przedmuchu (*Stripping Gas*) wstępnie zregenerowanego glikolu. Gaz strippingowy najczęściej pochodzi z odgazowywacza TEG-u, uprzednio podgrzany w wężownicy stanowiącej część kolumny regeneracyjnej. Gaz strippingowy może być wprowadzony do kolumny strippingowej zamontowanej między rebojlerem a zbiornikiem pośrednim.

Typowy układ regeneracji *Stripping Gas* z grzaniem bezpośrednim przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat procesu regeneracji glikolu z zastosowaniem metody *Stripping Gas*

BADANIA WSTĘPNE NAD MOŻLIWOŚCIĄ ZASTOSOWANIA PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO DO REGENERACJI GLIKOLI

W celu usprawnienia procesu regeneracji glikolu, Autor zaproponował modyfikację polegającą na zmianie sposobu ogrzewania regenerowanego glikolu. W tym celu proponuje się zastosowanie tzw. grzania mikrofalowego.

Badania sorbentów ciekłych (DEG i TEG) z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego prowadzone pod kierunkiem Autora w pełni potwierdziły pierwotne założenia co do celowości. Badania regeneracji glikoli prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym i w próżni (ok. 100 mm Hg – 13,3 kPa) pozwoliły na uzyskanie bardzo wysokiej koncentracji TEG-u rzędu 99,9% w bardzo krótkim czasie.

Proces wygrzewania glikolu prowadzono w piecu mikrofalowym typu RM 800 produkcji wrocławskiej firmy Plazmatronika. Aparat ten posiada regulowaną moc grzewczą w przedziale 0÷1000 W. Zastosowana automatyka mikroprocesorowa pozwala nie tylko na regulację mocy grzewczej z dokładnością 1%, ale również może pracować jako regulowany termostat regulujący temperaturę z rozdzielczością 1°C.

Badania podzielono na dwa etapy.

Pierwszy etap obejmował badania regeneracji TEG-u pod ciśnieniem atmosferycznym. Badania prowadzono jednocześnie w dwóch kolbach w celach porównawczych.

Drugi etap badań obejmował podobny zakres badań, ale z użyciem próżni na poziomie $(1\div 1,5)\cdot 10^4$ kPa, tj. zakres na jaki pozwalała użyta pompa próżniowa.

Ponieważ były to badania typu podstawowego, ustalenie zakresu zmienności parametrów było wielce utrudnione. Na samym początku sporządzono roztwór wyjściowy tzn. do czystego TEG-u dodano wodę w ilości pozwalającej na uzyskanie roztworu o koncentracji 91÷92% wag. Po zmieszaniu wody z glikolem po kilku godzinach dokonano pomiaru koncentracji tak otrzymanego roztworu TEG-u z wodą:

pomiar nr 1: 9,02% H₂O,

pomiar nr 2: 8,98% H₂O,

pomiar nr 3: 9,27% H₂O,

pomiar nr 4: 9,19% H₂O.

Wartość średnia $C_{w\bar{s}r} = 9,1\%$ H₂O, czyli glikol wyjściowy posiadał koncentrację rzędu 90,9% mas. Na tak sporządzonym roztworze dokonano pierwszego pomiaru regeneracji glikolu. Do badań pobierano 100 ml TEG-u pipetą półautomatyczną.

Na podstawie posiadanych informacji [2, 4] ustalono parametry pomiaru:

- Temperatura $T = 202\div 204^\circ\text{C}$.
- Moc grzania 50 W.
- Ogólny czas pomiaru 10 minut, przy czym:
 - $0\div 100^\circ\text{C} \approx 3$ minuty,
 - $100\div 204^\circ\text{C} \approx 3,5$ minuty.

Łącznie dochodzenie do zadanej temperatury trwało 6,5 minuty. Resztę pozostałego czasu, tj. 3,5 minuty trwało wygrzewanie próbki.

Efekt regeneracji to pozostała zawartość wody w badanym glikolu:

$C_{w1} = 0,37\%$,

$C_{w2} = 0,29\%$,

$C_{w3} = 0,26\%$.

Czyli uzyskano glikol o koncentracji $C_G = 99,73\%$ mas.

Po 24 godzinach ponownie wykonano analizę zawartości wody w glikolu wyjściowym i okazało się, że TEG po odstaniu i dokładnej dyfuzji posiada koncentrację 92,16% mas.

Wykonano pomiar, zmieniając niektóre parametry w stosunku do dnia poprzedniego:

- I cykl grzania 500 W; czas grzania 6,5 min. układ osiągnął temperaturę 204°C.
- II cykl grzania 300 W; czas wygrzewania 3,5 min.

Po regeneracji koncentracja wynosiła:

$C_{w1} = 0,31\%$ mas,

$C_{w2} = 0,31\%$ mas,

$C_{w3} = 0,30\%$ mas.

Czyli uzyskano TEG o koncentracji 99,69% wag.

Zmniejszenie mocy w II cyklu grzania praktycznie nie wpłynęło na wynik końcowy, chociaż różnica jest zauważalna dzięki zastosowanej aparaturze KF [6].

Następnie wykonano serię pomiarów, których celem było określenie wpływu czasu wygrzewania glikolu na wartość końcową regeneracji przy różnych temperaturach.

Wyniki tak przeprowadzonych badań przedstawiono w tabelach 2 i 3, a zobrazowano na rysunku 3.

Tabela 2

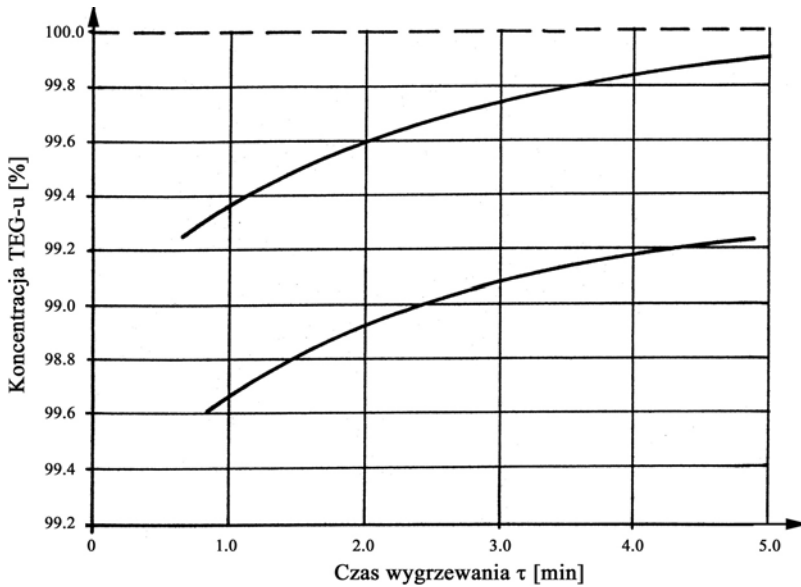
I seria badawcza

Moc grzania [W]	Czas grzania [min]	Temperatura grzania [°C]	Koncentracja H ₂ O w TEG-u [%]
800 300	5 5	200÷204 200÷204	0,10
800 300	4 4	200÷204 200÷204	0,12
800 300	4 3	200÷204 200÷204	0,31
800 300	4 2	200÷204 200÷204	0,45
800 300	4 1	200÷204 200÷204	0,60

Tabela 3

II seria badawcza

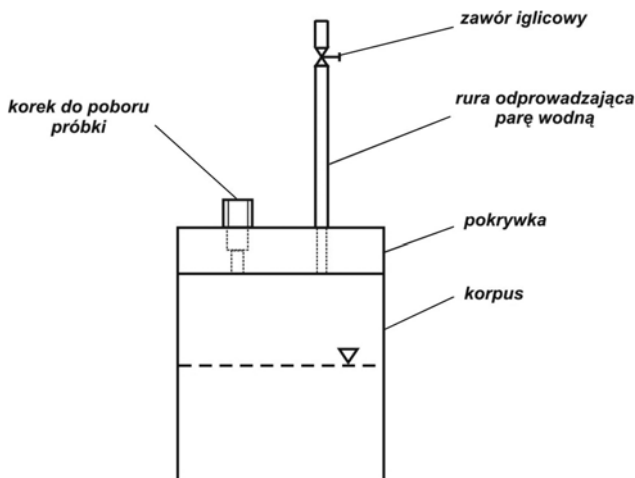
Moc grzania [W]	Czas grzania [min]	Temperatura grzania [°C]	Koncentracja H ₂ O w TEG-u [%]
800 300	3,5 5	180÷182	1,17
800 300	3,5 4	180÷182	0,79
800 300	3,5 3	180÷182	0,95
800 300	3,5 2	180÷182	1,17
800 300	3,5 1	180÷182	1,28



Rys. 3. Zależność uzyskanej koncentracji glikolu w funkcji czasu wygrzewania z uwzględnieniem dwóch temperatur procesu grzania I – 204°C, II – 180°C

Z danych literaturowych [1, 2, 4] wynika fakt, że w niższych ciśnieniach proces wrzenia przebiega w niższych temperaturach. Postanowiono wykorzystać ten fakt i przeprowadzono serię badań z wykorzystaniem próżni na poziomie $(0,1 \div 0,15) \cdot 10^5$ Pa ciśnienia bezwzględnego.

Do tego celu wykonano naczynie pomiarowe, którego schemat przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat teflonowego naczynia pomiarowego do badania regeneracji glikoli pod próżnią [1]

Ze względu na specyfikę procesu, naczynie może być wykonane ze szkła lub teflonu. Nasze naczynie wykonano z teflonu, a jego wielkość przystosowano do rozmiarów pieca mikrofalowego, a połączenie z pompą próżniową wykonano z węża polietylenowego \varnothing 6 mm.

Wyniki badań z próżnią

Na początku przeprowadzono pomiar przy następujących parametrach:

Czas grzania $\tau = 5$ min; $P = 500$ W.

Zakres temperatur $100 \div 110^\circ\text{C}$.

Glikol wejściowy 91,05% mas.

Próżnia $(0,1 \div 0,15) \cdot 10^5$ Pa.

Po regeneracji koncentracja pozostałej wody wynosiła 3,19%.

W związku z powyższym, postanowiono przeprowadzić serię pomiarową uwzględniającą wpływ wielkości czasu grzania przy pozostałych parametrach bez zmian.

Moc grzania 800 W; $\tau = 130 \div 140^\circ\text{C}$.

Czas grzania $\tau = 6$ minut, $C_{w1} = 0,81\%$ H₂O,

Czas grzania $\tau = 7$ minut, $C_{w2} = 0,69\%$ H₂O,

Czas grzania $\tau = 8$ minut, $C_{w3} = 0,51\%$ H₂O.

W następstwie uzyskanych wyników postanowiono przejść na grzanie w dwóch cyklach:

- I cykl: $P = 800$ W, $\tau = 3$ minuty,
- II cykl: $P = 500$ W, $\tau = 5$ minut, $\tau = 7$ minut.

Pomiar nr 1:

$\tau = 3$ min, $P = 800$ W,

$\tau = 5$ min, $P = 500$ W,

$\tau = 130 \div 140^\circ\text{C}$.

$C_w = 0,37\%$ H₂O.

Pomiar nr 2:

$\tau = 3$ min, $P = 800$ W,

$\tau = 7$ min, $P = 500$ W,

$\tau = 130 \div 140^\circ\text{C}$.

$C_w = 0,08\%$ H₂O, czyli uzyskano glikol o koncentracji 99,92% wag.

WNIOSKI KOŃCOWE

Wszystkie opisane wyżej metody regeneracji glikoli pozwalają na uzyskanie koncentracji glikolu ponad 99%. O zastosowaniu danej metody regeneracji decydują względy natury finansowej i technicznej. Według danych literaturowych [2, 4] najdroższa jest metoda Drizo, lecz za jej pomocą można uzyskać koncentrację blisko 100% (99,95%). Wszystkie te metody posiadają jednak pewną wadę – jest nim grzanie bezpośrednie glikolu w rebojlerze.

Płonący gaz powoduje miejscowe przegrzewanie glikolu na jego styku ze ścianką rury grzewczej. Pewnym rozwiązaniem tego problemu – może być zastosowanie grzania pośredniego. Płonący gaz ogrzewa olej transformatorowy, a ten z kolei oddaje ciepło glikolowi w wymienniku ciepła [5]. Wady tej pozbawiona jest również metoda grzania za pomocą promieniowania mikrofalowego. Promieniowanie mikrofalowe w swej naturze powoduje ogrzewanie wody w stopniu dużo silniejszym niż ogrzewanie glikolu, a wynika to z faktu, że woda posiada silnie polarną budowę cząsteczki. Dodatkowym pozytywnym czynnikiem jest fakt, że grzanie mikrofalowe jest procesem, który można określić mianem grzania objętościowego.

Z przeprowadzonych badań wynika, że grzanie mikrofalowe doskonale nadaje się do regeneracji glikolu, nie powodując przy tym jego przegrzewania miejscowego. Dodatkowo zastosowanie próżni pozwala na zmniejszenie temperatury regeneracji. Przykładowo dla TEG-u w zupełności wystarcza temperatura rzędu 130÷160°C, a nie 204°C, jak zalecają źródła amerykańskie [2, 3, 4].

W czasie badań zaobserwowano, że zaraz po zakończeniu procesu regeneracji glikolu (z zastosowaniem) próżni, na ściankach kolby pomiarowej osiadały kropelki. Prawdopodobnie były to kropelki wody. Wynika z tego wniosek, że okresowe wprowadzanie gazu strippingowego podniosłoby efektywność procesu.

LITERATURA

- [1] *Analiza procesu osuszania gazu ziemnego na wybranych kopalniach PGNiG S.A. Oddział w Zielonej Górze oraz ocena możliwości zastosowania nowoczesnej techniki grzania mikrofalowego w procesie regeneracji glikoli.* Kraków, 2006 (praca niepublikowana)
- [2] John M. Campbell and Comp.: *Gas Conditioning and Processing*. Vol. 1 i 2
- [3] *Glycols*. Wyd. Techniczne Union Carbide Co. 1974
- [4] Maddocks J.: *Gas Liquid Engineering Ltd. Kurs oczyszczania gazu ziemnego*. Sanok 2004
- [5] *Problemy eksploatacyjne wybranych instalacji osuszania gazu ziemnego na kopalniach PGNiG S.A. w Warszawie, Oddział w Sanoku.* Sympozjum szkoleniowe, Czarna 11–12 maj 2006
- [6] Techniczne materiały firmowe, Mettler Toledo