

Cezary Pokrzywniak*

ANALIZA ROZWIĄZAŃ TECHNICZNYCH I EFEKTYWNOŚCI STOSOWANYCH PROCESÓW GLIKOLOWEGO OSUSZANIA GAZU ZIEMNEGO

1. WPROWADZENIE

Gaz wydobywany ze złoża zawiera różnego rodzaju zanieczyszczenia, dlatego też nie może być bezpośrednio wykorzystywany, lecz wymaga uzdatniania. Zanieczyszczenia te powodują spadek efektywności wykorzystania gazu, a czasami wręcz uniemożliwiają jego wykorzystanie. Jednym z podstawowych zanieczyszczeń gazu jest woda. Woda obok składników kwaśnych gazu ziemnego jest najbardziej niepożądanym składnikiem, a jej wartość nasycenia zależy od ciśnienia, temperatury i składu gazu.

Głównymi powodami usuwania wody z gazu ziemnego są [1, 3]:

- tworzenie hydratów, mogących powodować zatkanie rurociągów;
- korozja, szczególnie gdy gaz zawiera CO₂ i/lub H₂S;
- kondensacja, mogąca przyczynić się od tworzenia tzw. korków i erozji, zwiększenie objętości i zmniejszenie wartości kalorycznej gazu.

W przemyśle istnieje wiele sposobów usuwania wody z gazu ziemnego, stosuje się m.in. następujące metody osuszania gazu:

- absorpcja przy użyciu ciekłych dysykantów (glikole);
- adsorpcja przy użyciu trwałych dysykantów (tlenek glinu, żel silikonowy, sita);
- dehydratacja przy użyciu chlorku wapnia (CaCl₂);
- dehydratacja poprzez chłodzenie rozprężne (LTX);
- dehydratacja poprzez przedmuchiwanie gazem;
- dehydratacja poprzez przenikanie przez membranę;
- dehydratacja poprzez destylację.

Osuszanie gazu przy użyciu glikoli jest najbardziej rozpowszechnioną obecnie metodą, z uwagi na relatywnie niskie koszty instalacji w porównaniu z innymi metodami. Nie-

* PBG S.A., Wysogotowo k. Poznania

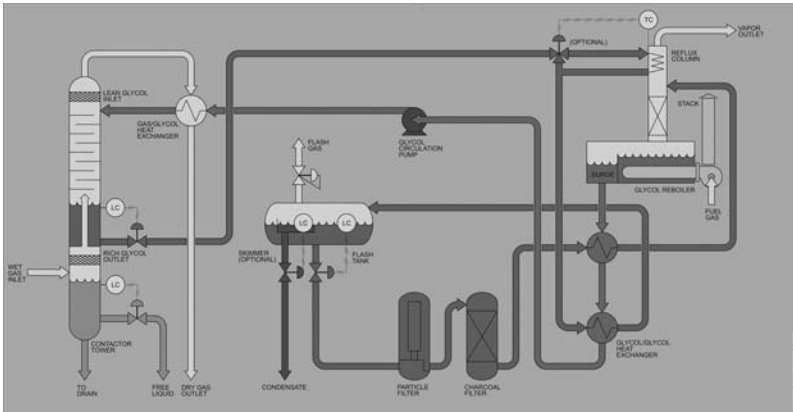
które inne metody stosowane są do głębokiego osuszania gazu. W normalnej praktyce przemysłowej osuszanie gazu metodą glikolową spełnia wszystkie podstawowe wymagania technologiczne w inżynierii gazowniczej.

2. TECHNOLOGIA OSUSZANIA GLIKOLEWEGO

Użycie glikoli do osuszania gazu zostało zaproponowane po raz pierwszy w 1958 roku [5]. Obecnie do dehydratacji gazu ziemnego używane są następujące glikole:

- glikol etylenowy EG (*Ethylene Glycol*),
- glikol dietylenowy DEG (*Diethylene Glycol*),
- glikol trietylenowy TEG (*Triethylene Glycol*),
- glikol tetraetylenowy TREG (*Tetraethylene Glycol*),
- glicerol,
- glikol propylenowy.

Ponieważ TEG najłatwiej ulega regeneracji do wartości 98%, jest on najczęściej stosowanym obecnie glikolem w instalacjach osuszania. Podstawowe parametry glikoli podane są w tabelach 1 i 2. Typowy schemat instalacji osuszania glikolowego został pokazany na rysunku 1.



Rys. 1. Typowy schemat instalacji osuszania gazu [6]

Gaz kierowany jest do dolnej sekcji kolumny kontaktowej (*Contactor Tower*), gdzie przepływa w kierunku górnym przez wypełnienie strukturalne lub półki. Równocześnie w górną sekcję kolumny (nad wypełnienie) pompowany jest ubogi glikol. Glikol ten grawitacyjnie sływa przez wypełnienie w kierunku dolnym. Przepływający glikol dzięki właściwościom absorpcyjnym oraz dużej powierzchni kontaktu na wypełnieniu pochłania wodę z gazu. Bogaty w wodę glikol gromadzony jest na płycie przelewowej w kolumnie, a odpuszczanie odbywa się w sposób automatyczny. Suchy gaz opuszcza instalację za szczytu kolumny bez zawartości wody. Bogaty w wodę glikol z kolumny przepływa przez węzownicę umieszczoną w górnej części kolumny regeneratora (*Reflux Column*), a później kierowany jest do odgazowywacza (*Flash Tank*), gdzie następuje separacja gazu z glikolu.

Tak odgazowany glikol przepływa przez filtr cząsteczkowy (*Particle Filter*), a następnie przez filtr węglowy (*Charcoal Filter*) i wtryskiwany jest do rebojlera (*Glycol Reboiler*). W rebojlerze glikol podgrzewany jest do temp ok. 204°C, w której następuje odparowanie z niego wody. Ubogi w wodę glikol sływa do zbiornika magazynowego (*Surge Tank*), a dalej za pomocą pomp wtryskowych kierowany jest w górną sekcję kolumny kontaktowej.

Tabela 1

Podstawowe parametry technologiczne glikoli stosowanych do osuszania gazu [1]

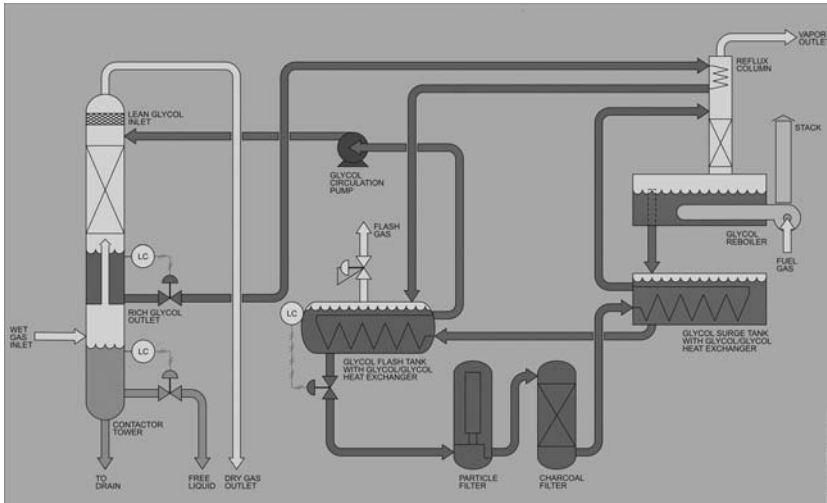
Glikol	Temperatura rozpadu [°C]	Koncentracja uboższego glikolu	Temperatura punktu rosy H ₂ O (1 atm. w 38°C)
EG	165	96,0	3°C
DEG	164	97,1	3°C
TEG	206	98,7	-8°C
TREG	238	> 99	-18°C

Tabela 2

Podstawowe parametry termodynamiczne glikoli stosowanych do osuszania gazu [1]

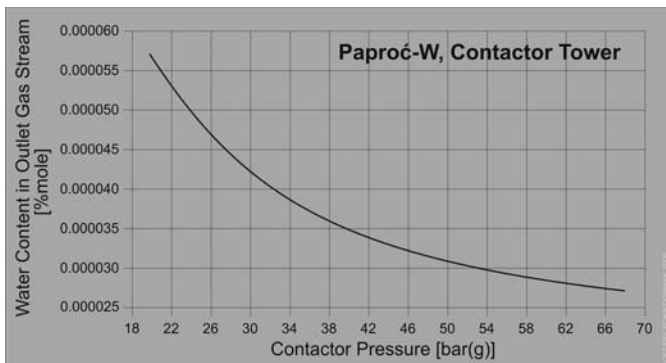
Wzór ogólny	Jednostka	EG	DEG	TEG	TREG
		C ₂ H ₆ O ₂	C ₄ H ₁₀ O ₃	C ₆ H ₁₄ O ₄	C ₈ H ₁₈ O ₅
Temp. wrzenia w 1 atm.	[°C]	197,1	244,7	287,8	304,9
Temp. topnienia w 1 atm.	[°C]	-12,60	-7,80	-4,30	-4,10
Gęstość w 25°C	[g/ml]	1,111	1,114	1,119	1,122
Gęstość w 60°C	[g/ml]	1,085	1,089	1,092	1,096
Temp krzepnięcia	[°C]	-13,4	-8,7	-7,2	-4,1
Lepkość w 25°C	[cP]	14,06	30,42	31,43	33,66
Lepkość w 60°C	[cP]	5,00	8,92	9,93	9,94
Napięcie pow. w 25°C	[dyn/cm]	47,98	48,09	44,99	44,00
Ciepło parowania 25°C	[cal/g]	197,04	73,55	81,69	99,18
Ciepło właściwe 25°C	[cal/g·C]	0,571	0,559	0,500	0,562
Ciepło topnienia	[cal/g]	38,34	36,94	49,65	45,01
Ciepło spalania	[MJ/m ³]	126,2	237,2	495,0	495,0
Temp zapłonu	[°C]	115,5	137,8	160,0	204,0
Temp samozapłonu	[°C]	410	370	370	358
Granica wybuch. dolna	[% obj.]	3,2	2,0	0,9	0,5
Granica wybuch. górna	[% obj.]	53,0	22,0	9,2	3,4
Klasa wybuchowości	–	IIB	IIA	IIA	IIA
Klasa niebezpiecz. poż.	–	0	0	0	0
Klasa temperaturowa	–	2	2	2	5

W świecie stosowanych jest wiele odmian tego rozwiązania. Są one zależne od parametrów gazu wlotowego oraz wymaganego punktu rosy gazu osuszonego. Jedną z modyfikacji typowego rozwiązania przedstawiona jest na rysunku 2.

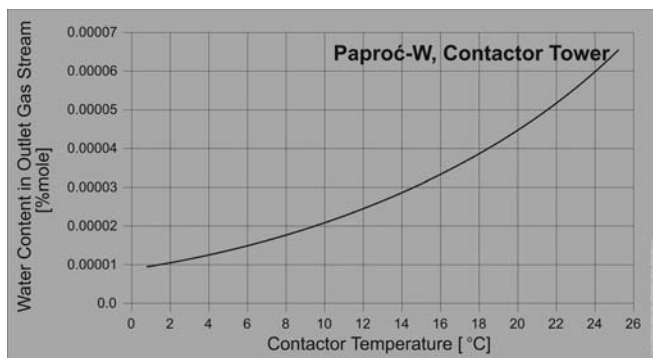


Rys. 2. Schemat glikolowej instalacji osuszania gazu – Kopalnia Gazu Ziemi Paproć [7]

Przedstawiony projekt został opracowany dla Kopalni Gazu Ziemi Paproć-W przez firmę PBG [7]. Dobór tak skonfigurowanej technologii został przeprowadzony na podstawie m.in. doboru parametrów określających zawartość wody w strumieniu wylotowym gazu z kolumny, mającej bezpośredni wpływ na wartość punktu rosy. Na dwóch wykresach (rys. 3 i 4) pokazano, jaki wpływ na zawartość H_2O w strumieniu wylotowym gazu z kolumny ma temperatura i ciśnienie w przypadku instalacji Paproć-W. Na podstawie tych wyników zostało określone ciśnienie pracy instalacji, a następnie temperatura, pod jaką gaz powinien być kierowany do kolumny.

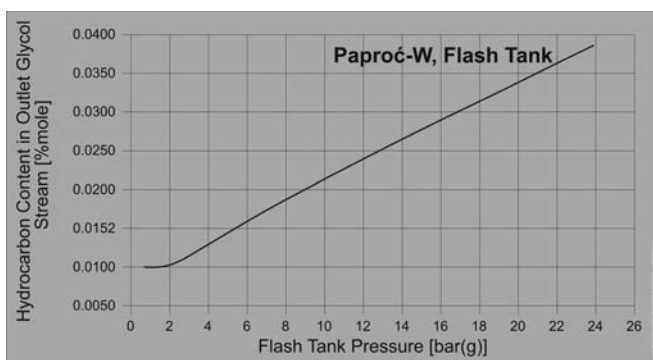


Rys. 3. Zawartość wody w strumieniu gazu wylotowego w zależności od ciśnienia [7]

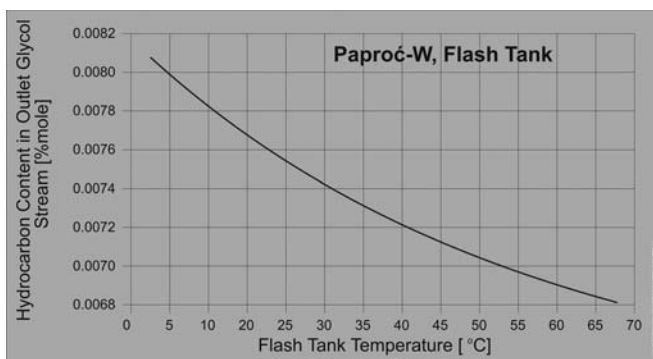


Rys. 4. Zawartość wody w strumieniu gazu wylotowego w zależności od temperatury dla ustalonego ciśnienia [7]

Dodatkowo zostały opracowane wykresy zależności odgazowania glikolu w odgazowaczach (rys. 5 i 6).



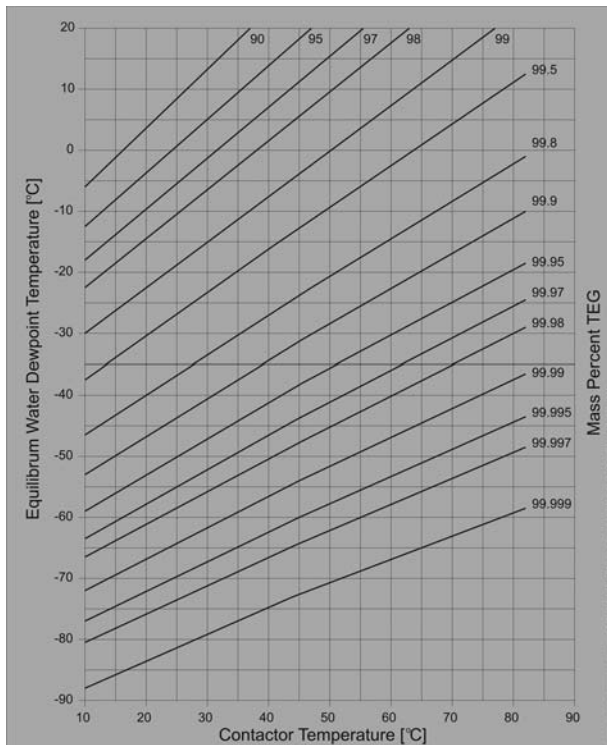
Rys. 5. Zawartość gazu w strumieniu wylotowym glikolu w zależności od ciśnienia [7]



Rys. 6. Zawartość gazu w strumieniu wylotowym glikolu w zależności od temperatury [7]

Wynika z nich, jaki wpływ na zawartość węglowodorów w strumieniu wylotowym glikolu z odgazowywacza ma temperatura i ciśnienie. Na podstawie tych wykresów zostało określone ciśnienie pracy odgazowywacza, a następnie temperatura, pod jaką glikol powinien podlegać separacji w odgazowywaczu.

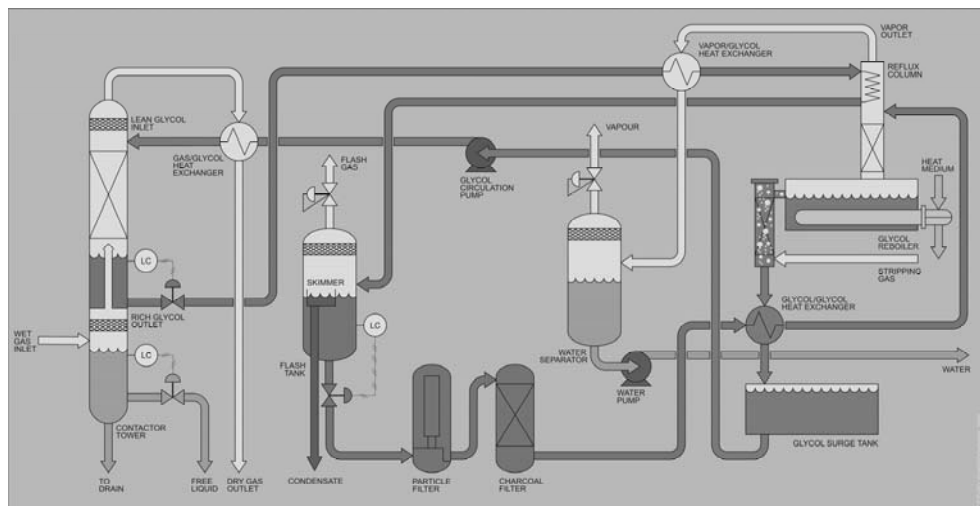
Tego typu instalacje zwykle stosowane są tam, gdzie wymagane jest osiągnięcie punktu rosy wody w zakresie od -12°C do -28°C . Wrzenie TEG przy 204°C i 1 atmosferze zapewnia regenerację glikolu do parametrów ok. 98,6% masy. Regeneracja przy wyższych temperaturach przy standardowym rozwiązaniu układu technologicznego skutkuje rozpadem TEG, natomiast przy niższych temperaturach – uzyskaniem niższego stopnia stężenia TEG. Istnieje kilka zasad i procesów pozwalających uzyskać wyższą czystość TEG niż 98,6% masy, a co za tym idzie, uzyskać niższy punkt rosy osuszane go gazu (rys. 7). Wszystkie te metody są oparte na zasadzie redukcji efektywnego ciśnienia cząsteczkowego H_2O w obszarze pary rebojlera glikolu.



Rys. 7. Temperatura rosy pary wodnej w funkcji koncentracji TEG [1, 2, 4]

Obniżenie tego ciśnienia pozwala uzyskać wyższe stężenia glikolu przy takiej samej temperaturze. Najczęściej stosowaną metodą poprawy stężenia glikolu jest wykorzystanie gazu strippingowego. Schemat instalacji z gazem strippingowym pokazano na rysunku 8. W metodzie gaz strippingowy standardowo wprowadzany jest do przewodu przelewowego łączącego rebojler ze zbiornikiem magazynowym, który zwykle wypełniony jest pierście-

niami Pall lub Intalox, tworząc kolumnę strippingową. W dolną sekcję tej kolumny wtryskiwany jest gaz, który przepływa do góry poprzez wypełnienie. W przeciwnym kierunku do gazu spływa zregenerowany glikol z rebojlera do zbiornika magazynowego. Wprowadzony do rebojlera gaz pozwala zwiększyć parowanie z powierzchni regenerowanego glikolu, co wpływa na możliwość uzyskania jego koncentracji powyżej 99,9% wagowo.



Rys. 8. Schemat glikolowej instalacji osuszania gazu z zastosowaniem gazu strippingowego [9]

W celu zwiększenia skuteczności działania tej metody, często wykorzystuje się ją łącznie z instalacją gazu strippingowego a także inne technologie, takie jak: pompy próżniowe, technologię Clodfinger®, Drigas®, Ecoteg® czy Drizo®¹⁾ [2, 8]:

- Jedną z metod poprawy stężenia glikolu jest zastosowanie podciśnienia w rebojlerze poprzez wykorzystanie pompy próżniowej. Proces z zastosowaniem pompy próżniowej polega na wytworzeniu podciśnienia w rebojlerze poprzez wypompowanie z niego oparów oraz gazu.
- Proces technologiczny – Coldfinger® – można określić z kolei jako ekshaustor wody śladowej dla cieczy hydrofilowej, jaką jest glikol. Proces ten polega na wprowadzeniu do zbiornika magazynowego glikolu uboższego – wiązki rur kondensacyjnych zwanych „zimnym palcem”. Jako czynnik schładzający używany do kondensacji par standardowo wykorzystywany jest bogaty glikol odprowadzany z kolumny kontaktowej.
- Technologia Drigas® jest metodą poprawy stężenia glikolu poprzez zastosowanie gazu odpadowego jako gazu strippingowego. Odparowana woda wraz z uwolnionym gazem z rebojlera kierowane są ze szczytu kolumny regeneracyjnej na chłodnicę gdzie ulegają kondensacji. Powstała ciecz jest oddzielana w separatorze, natomiast gaz z separatora podawany jest za pomocą dmuchawy w dolną sekcję kolumny atmosferycznej.

¹⁾ Drizo ® jest znakiem zastrzeżonym firmy OPC Engineering / Prosenat; Drigas ® i Ecoteg ® są znakami zastrzeżonymi firmy Siirtec Nigi S.p.A.; Coldfinger ® jest znakiem zastrzeżonym firmy GPI Inc.

Gaz przepływając w górę, jest częściowo osuszany bogatym glikolem odpuszczanym z kolumny kontaktowej oraz końcowo dosuszany glikolem ubogim wtryskiwanym w górną sekcję kolumny atmosferycznej, gaz podawany jest nad powierzchnię glikolu w zbiorniku magazynowym jako gaz strippingowy.

- Ecoteg® jest procesem, w którym do poprawy stężenia glikolu wykorzystywana jest mieszanka węglowodorów parafinowych i aromatycznych (BTEX).
- Proces Drizo® pozwala uzyskać wzbogacenie glikolu poprzez wykorzystanie jako czynnika odpędzającego tak jak w technologii Ecoteg® – BTEX, tj. mieszanki węglowodorów parafinowych i aromatycznych o zakresie wrzenia C5+, które są absorbowane przez glikol.

3. EFEKTYWNOŚĆ INSTALACJI GLIKOLOWYCH STOSOWANYCH W ŚWIECIE

W normalnie pracujących instalacjach glikolowych służących do usuwania wody z gazu ziemnego wystarczy standardowe rozwiązanie układu technologicznego. Pozwala on w pełni spełnić wymagania norm odnośnie do uzyskania punktu rosy wody w opuszczającym instalacje gazie. Istnieją jednak technologie obróbki gazu, gdzie wymagane jest uzyskanie dużo niższych parametrów odnośnie zawartości H₂O w gazie. W takim przypadku konieczne jest zastosowanie zmodyfikowanych procesów, jak: gaz strippingowy, pompy próżniowe, Drigas, Coldfinger, Ecoteg, Drizo czy innych.

Porównanie tych procesów przedstawione jest w tabeli 3.

Tabela 3
Efektywność stosowanych metod osuszania gazu ziemnego [7]

	Stężenie TEG [% mass]	Punkt rosy wody [°C]
Standardowa instalacja	95,0÷98,6	-12 ÷ -28
Coldfinger ®	99,2÷99,7	-32 ÷ -43
Pompy Próżniowe	99,2÷99,9	-32 ÷ -47
Stripping Gas	99,2÷99,9	-32 ÷ -47
Drigas ®	99,94÷99,985	-58 ÷ -70
Ecoteg ®	99,94÷99,985+	-58 ÷ -98
Drizo ®	99,99÷99,999+	-72 ÷ -139

4. WNIOSKI

- 1) Najchętniej stosowaną obecnie na świecie technologią regeneracji glikolu jest metoda wykorzystująca gaz strippingowy (*Stripping Gas*) (tab. 3). Charakteryzuje się ona prostą konstrukcją oraz nie wymaga opłat licencyjnych. Składa się to na relatywnie ni-

ski koszt wykonania instalacji w odniesieniu do uzyskiwanych efektów zwiększania koncentracji glikolu. Dodatkową zaletą tego rozwiązania jest jego łatwa obsługa, co wpływa na niską awaryjność tego typu rozwiązań.

- 2) Technologia wykorzystująca gaz stripingowy pozwala w pełni zapewnić wymagania normatywne obowiązujące w większości krajów na świecie co do zawartości wody w osuszonym gazie kierowanym do sieci dystrybucyjnej.
- 3) Skuteczność stosowanych technologii w bardziej zaawansowanych procesach osuszania podczas skraplania gazu ziemnego (Drigas®, Ecotecg®, Drizo®), nie przekłada się na ekonomikę procesu dla typowej instalacji gazu ziemnego na kopalni gazu.

LITERATURA

- [1] Campbell J.M.: *Gas Conditioning and Processing, Vol. 2. The Equipment Modules. Eighth Edition.* John M. Campbell and Company 2004
- [2] *Engineering Data Book. Vol. II.* 12th Edition. Gas Processors Association 2004
- [3] Guo B., Ghalambor A.: *Natural Gas Engineering Handbook.* Gulf Publishing Company 2005
- [4] Kohl A.L., Nielsen R.B.: *Gas Purifications. Fifth Edition.* Gulf Publishing Company 1997
- [5] Manning F.S., Tompson R.E.: *Oilfield Processing of Petroleum. Vol. 1. Natural Gas.* PennWell Publishing Company 1991
- [6] NATCO, Company catalogue, 1984
- [7] Pokrzywniak C.: *Glikolowe instalacje osuszania gazu ziemnego w instalacjach przemysłowych.* Pierwsza Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna w Poznaniu „Nowe technologie użytkowania gazu ziemnego w instalacjach przemysłowych i domowych”, Poznań, Politechnika Poznańska, 25–26.09. 2006
- [8] Sinnott R.K.: *Coulson & Richardson's Chemical Engineering. Vol. 6.* 3rd Edition. Chemical Engineering Design 2004
- [9] TDE, Company Catalogue, 2001