

Paweł MUSZYŃSKI

## RTEĆ W GAZIE ZIEMNYM

### *Streszczenie*

*W atrykule omówiono występowanie rtęci w gazie ziemnym oraz metody oczyszczania gazu z rtęci.*

### WSTĘP

Gaz ziemny stanowi drugie po ropie naftowej źródło energii, a jego zużycie na cele energetyczne stale rośnie [10]. Większość gazu jest używana jako paliwo w elektrowniach, gospodarce komunalnej i przemyśle. Ciekły gaz ziemny (LNG) i sprężony gaz ziemny (CNG) wykorzystuje się jako paliwo do napędu pojazdów kołowych. Gaz ziemny jest także surowcem do otrzymywania m.in. wodoru, amoniaku, metanolu, aldehydu mrówkowego, kwasu mrówkowego i octowego, wosków, alkenów, eterów, rozpuszczalników [14]. Skład gazu ziemnego zależy od jego pochodzenia i miejsca wydobycia. Podstawowym składnikiem gazu jest metan. Gaz ziemny zawiera także wyższe alkaniny tj. etan, propan, butan oraz tlenek i dwutlenek węgla, siarkowodor i azot. Z samodzielnych złóż gazu wydobywany jest gaz ziemny suchy, zawierający ponad 90% metanu i etanu. Natomiast ze złóż towarzyszących ropie naftowej i złóż kondensatowych pozyskiwany jest gaz ziemny mokry. Podczas spalania gazu ziemnego powstaje znacznie mniej CO<sub>2</sub> niż przy spalaniu węgla i ropy naftowej. Z tego względu gaz jest paliwem mało uciążliwym dla środowiska [10]. Niemniej jednak w niektórych złóżach gazu znajdują się radionuklidy ciężkie oraz toksyczna rtęć. W Polsce najwyższa dopuszczalna zawartość par rtęci w gazie nie może przekraczać 30 µg/m<sup>3</sup> [8].

### 1. FORMY I STEŻENIE RTECI W GAZIE

Zawartość rtęci w gazie jest zróżnicowana i mieści się w przedziale od 0 do 2000 µg/Nm<sup>3</sup>. (Nm<sup>3</sup> – metr sześcienny suchego gazu w warunkach normalnych: 273,15K, 101,325kPa) [7]. Średnią zawartość rtęci elementarnej w złóżach gazu wydobywanych w różnych miejscach na świecie przedstawiono w tabeli 1. W Polsce gaz ziemny wydobywa się na Niżu Polskim (93 złóża) oraz na Przedgórzu Karpackim (48 złóż) i w Karpatach (12 złóż). Gaz ze złóż Tarchały w Wielkopolsce to tzw. gaz zaazotowany, który zawiera 55,73% metanu, 43,51% azotu i 0,45% helu [6]. W złożu Niemierzyce-Piekary-Strzepiń oprócz metanu, azotu, helu i CO<sub>2</sub>, występują pary rtęci i rtęć metaliczna w ilościach 0,045 do 0,23 mg/Nm<sup>3</sup>. W gazie ziemnym ze złóż w Karpatach zawartość azotu jest niska, natomiast udział metanu wynosi od 70 do 99%.

Zasoby w odkrytych i udokumentowanych złóżach gazu w Polsce szacuje się na ok. 150-170 mld m<sup>3</sup> [10]. W gazach ziemnych rtęć występuje zarówno w fazie gazowej (pary rtęci), jak i ciekłej (mikrokrople rtęci). Główną formą występowania rtęci w gazie ziemnym jest rtęć elementarna. Przepuszczalnie w niewielkich ilościach w gazie znajdują się również nieorga-

niczne ( $\text{HgCl}_2$ ), organiczne ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ ) i organiczno-jonowe ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ) związki rtęci.

**Tab. 1.** Średnia zawartość rtęci w gazie na świecie

| Lokalizacja         | Stężenie [ $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ] |
|---------------------|--|
| Ameryka Południowa  | 69-119                                 |
| Wschodnia Azja      | 58-193                                 |
| Północna Afryka     | 0,3-130                                |
| Północna Europa     | 0,01-180                               |
| Północna Ameryka    | 0,005-0,040                            |
| Wschodnia Europa    | 1000-2000                              |
| Daleki Wschód       | 0,02-193                               |
| Groningen, Holandia | 180                                    |
| Sumatra, Indonezja  | 200-300                                |
| Północne Niemcy     | 15-450                                 |
| Południowe Niemcy   | < 0,1-0,3                              |

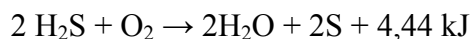
Zródło: Crippen K., Chao S.: *Mercury in natural gas and current measurement technology*. Gas quality and energy measurement, Symposium, Orlando 1997.

## 2. OCZYSZCZANIE GAZU I GLEB NA TERENIE KOPALŃ GAZU ZIEMNEGO

Potrzeba usuwania rtęci z gazów wynika z następujących powodów: szkodliwości rtęci dla ludzi oraz reakcji rtęci z glinem która jest przyczyną tzw. korozji rtęciowej w instalacjach transportu i przeróbki gazu [1, 2, 12, 15]. Tworzenie się amalgamatów metali w instalacji gazowej spowodowało awarię w zakładach Skikda w Algierii w połowie lat 70. [1, 12]. W oczyszczaniu gazów wykorzystuje się zdolność rtęci do sorpcji na porowatych ciałach stałych o dużej pojemności adsorpcyjnej oraz jej właściwości związane z tworzeniem amalgamatów [9]. Efektywność usuwania rtęci ze strumieni gazu zależy od składu gazu i stężenia par rtęci, obecności wyższych węglowodorów, wody i innych zanieczyszczeń, temperatury, ciśnienia, szybkości przepływu gazu i czasu kontaktu z adsorbentem [3]. W procesach odrtęcania metodami adsorpcyjnymi stosuje się najczęściej węgiel aktywny pokryty siarką, siarczkiem metalu albo mieszaniną siarczków oraz inne sorbenty (zeolity) na które naniesiono siarkę elementarną lub metal np. Ag [11, 14]. Gdy pary rtęci zawarte w strumieniu gazu przechodzą przez adsorbent ulegają adsorpcji na jego powierzchni, a następnie łączą się z siarką i tworzą siarczek rtęci(II) wg równania:



Adsorpcja na węglu jest prowadzona do momentu przebicia złoża węglowego przez pary rtęci. Zużyty węgiel regeneruje się przez ogrzewanie. W podwyższonej temperaturze HgS ulega utlenieniu, a uzyskaną w ten sposób rtęć odprowadza się w strumieniu gazu i następnie poddaje się skropleniu. Ponieważ moment przebicia węgla jest trudno przewidzieć, dlatego instalacje do usuwania związków rtęci zwykle wyposażone są w filtr z włókna szklanego oraz adsorbent węgla aktywnego z osadzoną siarką. Filtr wychwytuje mikrokrople rtęci oraz glikol i węglowodory ciekłe, dzięki czemu nie dochodzi do zatkania mikroporów węgla i utraty przez niego właściwości adsorpcyjnych. Węgiel aktywny z osadzoną na nim siarką elementarną jest wykorzystywany m.in. w instalacjach odrtęcania na Niziu Polskim. Odpowiedni adsorbent otrzymywany jest wg technologii opracowanej przez IGNiG (Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa), która polega na katalitycznym utlenianiu siarkowodoru na węglu aktywnym podczas procesu odsiarczania gazu [4]:



Należy zaznaczyć, że właściwości adsorpcyjne węgla impregnowanego siarką zależą od jakości samego węgla jak i techniki użytej do nanoszenia siarki. Adsorbenty impregnowane siarką lub siarczkami mogą być używane do oczyszczania gazów suchych oraz zawierających wodę. Podczas pracy adsorbenta węglowego, zwłaszcza w wyższej temperaturze, źle osadzona na nim siarka może być porywana przez przepływający strumień gazu. Ponadto gdy oczyszczany jest gaz mokry może wystąpić zjawisko kondensacji kapilarnej wody w mikroporach węgla. Wymienione procesy mają niekorzystny wpływ na efektywność i właściwości adsorbentów węglowych [5].

Na terenie kopalń gazu ziemnego, w których wydobywa się gaz zawierający rtęć, może dochodzić do emisji par rtęci do atmosfery oraz skażenia rtęcią powierzchniowej warstwy gleby. Na ogół zanieczyszczenia gleby przez rtęć mają charakter lokalny i występują w pobliżu zespołów zaworowo-upustowych, w okolicy urządzeń do usuwania rtęci, zbiorników wody złożowej i węzłów redukcyjno-pomiarowych. W celu określenia stopnia skażenia gleby rtęcią przeprowadza się pomiary wielkości jej emisji do powietrza. Umiarkowane skażenie występuje gdy emisja jest na poziomie mniejszym niż  $1000 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$ . Przekroczenie poziomu emisji  $1000 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$  oznacza duże skażenie. Rtęć, która przeniknęła do gleby z instalacji gazowych stabilizuje się przy pomocy siarki. Do tego celu można wykorzystać tzw. pulpę siarkową, która jest produktem odsiarczania gazu, zawierającym siarkę i wodę [13].

## PODSUMOWANIE

Zawartość rtęci w gazie jest zróżnicowana i zależy od jego pochodzenia. W gazie rtęć występuje głównie w postaci rtęci elementarnej. Usuwanie rtęci z gazu ziemnego zapobiega uszkodzeniu instalacji gazowej wskutek tzw. korozji rtęciowej. W technologiach oczyszczania gazu wykorzystuje się proces adsorpcji rtęci na węglu aktywnym impregnowanym siarką lub siarczkami, zdolność rtęci do tworzenia stopów z metalami naniesionymi na nośnik porowaty (zmodyfikowany zeolit) oraz fizyczne zatrzymywanie mikrokropeł rtęci przez filtr wykonany z włókna szklanego.

## MERCURY IN NATURAL GAS

### *Abstract*

*This paper gives a short overview of the occurrence of mercury in gas and some methods to remove mercury from natural gas.*

## BIBLIOGRAFIA

1. Abu El Ela M., Mahgoub I.S., Nabawi M.H., Azim M.A.: *Mercury monitoring and removal at gas-processing facilities: case study of Salam gas plant*. SPE Projects, Facilities and Construction, 2008, Vol. 3(1).
2. Bessone J.B.: *The activation of aluminum by mercury ions in non-aggressive media*. Corrosion Science, 2006, Vol. 48.
3. Biscan D.A., McNamara J.D.: *Mercury detection and removal: field experience in the USA and Abroad*. Proceedings 14<sup>th</sup> Int. Conf. LNG, 7-14 April 1980.
4. Lubaś J., Krępulec P., Ołowski J.: *Problemy doboru technologii odsiarczania gazu ziemnego dla zróżnicowanych parametrów złóż występujących w Polsce*. Nafta-Gaz, 2000, nr 9.
5. Lund D.L.: *Causes and remedies for mercury exposure to aluminum coldboxes*. 75<sup>th</sup> Annual GPA Convention. Denver, Colorado, 11-13 March 1996.

6. Pawuła A.: *Wstępne badania radioaktywności gazu ziemnego ze złóż zachodniej Wielkopolski*. Przegląd Komunalny, 1996, nr 2(53).
7. PN-87/C-96001 *Paliwa gazowe rozprowadzane wspólna siecią i przeznaczone dla gospodarki komunalnej*.
8. Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 6 kwietnia 2004 r. *w sprawie szczegółowych warunków przyłączenia podmiotów do sieci gazowych, ruchu i eksploatacji tych sieci*. DzU 2004, nr 105, poz. 1113.
9. Ruthven D.M.: *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley, New York, 1984.
10. Sadowski T., Świdorski G., Lewandowski W.: *Wykorzystanie odnawialnych i nieodnawialnych źródeł energii w Polsce i w krajach UE*. Energetyka i Ekologia, kwiecień, 2008.
11. Spiric Z.: *Mercury removal from natural gas with sulfur impregnated activated carbon – our experience*. 4<sup>th</sup> International Conference on „Mercury as a Global Pollutant”. Hamburg, 1996.
12. Spiric Z.: *Innovative approach to the mercury control during natural gas processing*. Proceedings of Engineering Technology Conference on Energy, Houston, TX, 5-7 February 2001.
13. Steczko K., Dobrzańska M.: *Krajowe górnictwo naftowe i gazownictwo w obliczu współczesnych wyzwań ekologicznych i polityki ekologicznej Wspólnoty Europejskiej*. Nafta-Gaz, 2010, nr 12.
14. Warowny W., Tkacz A.: *Gaz ziemny i jego charakterystyka jako paliwa do pojazdów kołowych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2001, nr 8.
15. Wheeler D.A., Hoagland R.G., Hirth J.P.: *Evidence for crack tip oxidation effects during the liquid metal embrittlement of AA 7075 aluminum alloy by mercury*. Corrosion, 1989, Vol. 45.

**Recenzent:** prof. dr hab. **Tomasz Dobek** – Zachodniopomorski Uniwersytet Przyrodniczy w Szczecinie

**Autor:** dr **Paweł Muszyński** – Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie