

Wykorzystanie nagrzewania mikrofalowego w procesie regeneracji glikolu

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące możliwości zastosowania nagrzewania mikrofalowego w procesie regeneracji glikolu trietylenowego, który stosowany jest w instalacjach osuszających wydobywany gaz ziemny

Abstract. In paper, the results of investigation in possibility of applying microwave heating for dehydration process of triethylene glycol using in device of natural gas drying are presented. (**Application of microwave heating for glycol regeneration**)

Słowa kluczowe nagrzewanie mikrofalowe, odwadnianie glikolu, osuszanie gazu ziemnego.

Keywords: microwave heating, dehydration of glycol, drying of natural gas.

Wprowadzenie

Wydobywany gaz ziemny jest nasycony parą wodną, pochodzącą z wody znajdującej się w złożu. Przesyłaniu wydobytego gazu ziemnego towarzyszą m.in. takie procesy fizyczne jak rozprężanie oraz schładzanie, które mogą powodować powstawanie z pary wodnej odpowiednio jej fazy stałej (lodu, hydratów) oraz fazy ciekłej (skroplin). Woda w postaci stałej osadza się w wewnętrznych częściach rurociągów i pozostały armatury przesyłowej zmniejszając ich wewnętrzne przekroje, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia przepustowości gazociągu. Natomiast woda w postaci ciekłej przyspiesza procesy korozyjne urządzeń przesyłowych. Ponadto obecność wody w postaci ciekłej i stałej może utrudniać pomiary i uszkadzać czujniki instalacji pomiarowych, a także komplikować pracę regulacyjnych urządzeń wykonawczych. Dlatego też wydobywaniu wilgotnego gazu ziemnego musi towarzyszyć, przed jego dalszym przekazywaniem do odbiorców, proces jego osuszania.

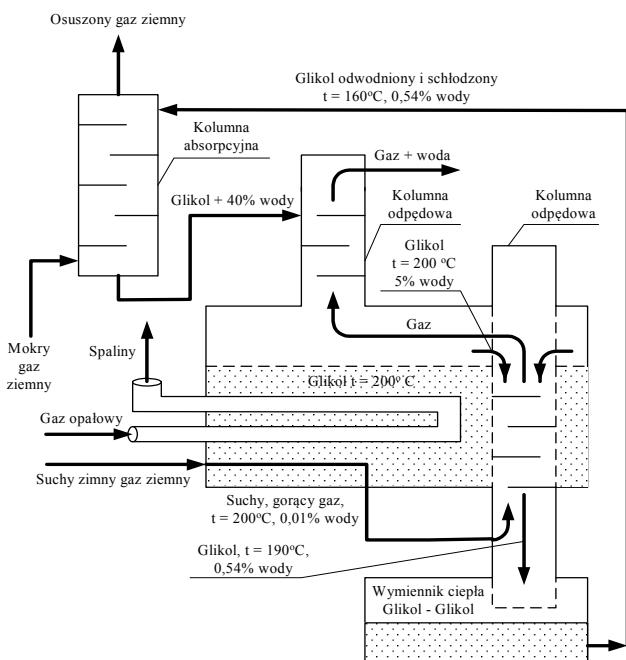
W instalacjach służących do osuszania gazu ziemnego stosuje się głównie – oprócz wielkopowierzchniowych („sitowych”) metod adsorpcyjnych oraz metod: chemisorpcyjnych, rozprężnych, membranowych, przedmuchowo-gazowych i destylacyjnych - metody absorpcyjne, polegające na przepuszczaniu zawiigoconego gazu przez ośrodkie ciekłe o dużej higroskopijności. Do takich ośrodków należą – trwałe pod względem chemicznym i nie wywołujące procesów korozyjnych w niskich temperaturach – glikole: etylenowy (EG, $C_2H_6O_2$), dietylenowy (DEG, $C_4H_{10}O_3$), trietylenowy (TEG, $C_6H_{14}O_4$) i tetraetylenowy (TREG, $C_8H_{18}O_5$). Glikole te, odporne chemicznie na działanie temperatury o wartościach mniejszych niż około: 177°C (glikol dietylenowy), 204°C (glikol trietylenowy) i 224°C (glikol tetraetylenowy), stają się w wysokich temperaturach (niższych od ww. wartości temperatury) ośrodkami korozyjnymi. Koszty otrzymywania i stosowania glikoli są umiarkowanie niskie, a powszechnie używanym w gazownictwie „ziemnym” – ze względu na jego najbardziej „energetyczne” (inwestycyjno-eksploatacyjnie) optymalne wartości niektórych wielkości fizycznych i chemicznych – jest glikol trietylenowy (TEG) [1].

Glikol trietylenowy, wprowadzony do instalacji osuszającej gaz ziemny, musi podlegać procesowi ciągłej regeneracji. Regeneracja glikolu polega na usuwaniu z jego wodnego roztworu nadmiaru zaabsorbowanej wody, w celu przywrócenia mu możliwie dużej sorpcyjności przed ponownym wprowadzeniem go do obiegu osuszającego gaz ziemny. Usuwanie wody z roztworu odbywa się najczęściej w procesie jej termicznego odparowania. Jednym ze sposobów nagrzewania roztworu wodnego glikolu – w celu usunięcia z niego wody i otrzymania glikolu

o możliwie małej jej zawartości – może być nagrzewanie mikrofalowe.

Instalacja do osuszania gazu ziemnego i regeneracji glikolu

Czysty glikol trietylenowy (TEG) wprowadzony do instalacji osuszającej pobiera wodę – z nasyconego parą wodną wydobywanego gazu ziemnego – w kolumnie absorpcyjnej, po wyjściu z której posiada około 40% wag. wody. Podstawowym problemem związanym z użytkowaniem glikolu trietylenowego, służącemu absorbowaniu wody z mokrego gazu ziemnego, jest przywrócenie roztworowi tego glikolu z wodą jego pierwotnej zdolności do ponownego absorbowania wody z mokrego gazu ziemnego. Osiągnięcie tej „pierwotnej zdolności” wymaga usunięcia z roztworu glikolu w możliwie największym procencie zawartej w nim wody. Ta część instalacji osuszającej wydobywany gaz ziemny, służąca do usuwania wody z wodnego roztworu glikolu TEG, nazywa się układem (instalacją, obiegiem) regeneracji glikolu. Schemat typowej instalacji absorpcyjnej do osuszania gazu ziemnego za pomocą glikolu, wraz z obiegiem służącym regeneracji glikolu, przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat instalacji do osuszania gazu ziemnego i regeneracji qlikolu

Silnie higroskopijny glikol trietylenowy po procesie osuszania gazu ziemnego zawiera do około 40% wag. H₂O. Ten uwodniony glikol – podgrzewany w sposób pośredni przy pomocy zanurzonych w nim rur, przez które przepływa gorący gaz pochodzący ze spalania gazu opałowego – podlega procesowi regeneracji, polegającemu na usuwaniu (odparowaniu) z niego wody, w celu ponownego wykorzystania go w procesie osuszania gazu ziemnego. W końcowym etapie regeneracji glikolu, polegającej na odparowaniu wody w temperaturze równej około 200°C, glikol o zawartości wody równej około 5% wag. przepływa przez kolumnę odpędową. Zawartość wody w glikolu po przejściu przez kolumnę odpędową zmniejsza się do wartości równej około 0,5% wag. Glikol o takiej zawartości wody (0,5% wag.) zostaje ponownie wykorzystany w procesie osuszania gazu ziemnego.

Ze względu na to, że zawartość wody w zregenerowanym glikolu równa 0,5% wag. w niektórych przypadkach jest zbyt wysoka, zaproponowano zastosowanie w instalacji regeneracji glikolu dodatkowego jego osuszania z wykorzystaniem metody nagrzewania mikrofalowego roztworu wodnego glikolu o zawartościach 5% wag. lub 0,5% wag. wody, tzn. zawartościach wody występujących na wejściu i wyjściu końcowej kolumny odpędowej obecnego układu regeneracji glikolu.

Charakterystyka nagrzewania mikrofalowego roztworu wodnego glikolu

Temperatura wrzenia wody ($t_{ww}=100^{\circ}\text{C}$), jest dużo niższa od temperatury wrzenia ($t_{wg}=285^{\circ}\text{C}$) i temperatury rozkładu chemicznego ($t_{rg}=204^{\circ}\text{C}$) glikolu TEG [2, 3]. Tak więc utrzymując temperaturę roztworu wodnego glikolu TEG na poziomie równym około 200°C – nie degradującym chemicznie glikolu – następuje intensywne odparowywanie wody z roztworu.

Wartości wielkości elektrycznych glikolu TEG oraz wody oszacowano na podstawie przebiegów przenikalności dielektrycznej względnej i tangensa kąta strat dielektrycznych przedstawianych w literaturze [4]. Przyjęto, że dla – częstotliwości pola elektrycznego $f=10^9 \text{ Hz}$ – wartości $\operatorname{tg}\delta_d$ wody i glikolu będą równe około 0,1, a wartości przenikalności dielektrycznej względnej dla wody i dla glikolu wyniosą odpowiednio: $\varepsilon_{rw}=80$ i $\varepsilon_{rg}=30$.

Elementarna moc elektromagnetyczna dP (w watach (W)) jaka zamieniona zostanie na energię cieplną w elementarnej objętości dV (w m³) ośrodka dielektrycznego wyniesie ([5÷ 9]):

$$(1) p_v = \frac{dP}{dV} = \omega \varepsilon_o \varepsilon_r \operatorname{tg}\delta_d E_{sk}^2 = 2 \pi f \varepsilon_o \varepsilon_r \operatorname{tg}\delta_d E_{sk}^2$$

gdzie: p_v – gęstość objętościowa mocy cieplnej, w W/m³, ε_o – przenikalność dielektryczna próżni równa $\varepsilon_0=8,856 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s}/(\text{V} \cdot \text{m})$, ε_r – przenikalność dielektryczna względna ośrodka, $\operatorname{tg}\delta_r$ – tangens kąta stratności dielektrycznej ośrodka, f – częstotliwość fali elektromagnetycznej, w Hz=1/s, E_{sk} – skuteczna wartość natężenia pola elektrycznego, w V/m.

Ze względu na to, że iloczyn $\varepsilon_r \operatorname{tg}\delta_d$ wody jest około 2,5 razy większy niż iloczyn $\varepsilon_r \operatorname{tg}\delta_d$ glikolu TEG (zobacz powyżej), w elementarnej objętości roztworu wodnego glikolu, poddanej działaniu pola elektrycznego o jednakowych wartościach f i E_{sk} częsteczki wody będą się nagrzewały szybciej niż częsteczki glikolu. Stwarza to bardzo korzystne warunki w proponowanym procesie odparowywania wody z roztworu wodnego glikolu (procesie regeneracji glikolu), wykorzystującym nagrzewanie mikrofalowe. W procesie tym roztwór wodny glikolu ma temperaturę o około 100°C wyższą od temperatury wrzenia wody.

Przeprowadzenie pomiarów

Do badań przygotowano kilkadziesiąt próbek roztworów wodnych glikolu o dwóch następujących procentach wagowych zawartości wody:

- roztwory o 5% wag. H₂O,
- roztwory o 0,5% wag. H₂O.

Takie przyjęte wartości procentów wagowych zawartości wody w roztworach glikolu wynikały z obecnie stosowanego procesu regeneracji glikolu (zob. p. 1).

Do nagrzewania badanych próbek roztworu wodnego glikolu używano nagrzewnicy mikrofalowej o częstotliwości f równej 2,45 GHz i o znamionowej mocy wejściowej (pobieranej z sieci) równej 1200W. Moc wyjściowa nagrzewnicy, pracującej w sposób ciągły przy nagrzewaniu badanych próbek, wynosiła około 500÷600W. Regulacja wartości średniej mocy wyjściowej (nagrzewającej) realizowana była poprzez wzajemne zmiany czasu wyłączania i włączania nagrzewnicy w okresie równym około 30 sekund.

Badane próbki roztworu glikolu, o objętości równej około 100ml, umieszczano w okrągłych naczyniach szklanych o dwóch różnych średnicach powierzchni parowania, równych około 4,5cm oraz około 6,5cm. Naczynia szklane zawierające roztwory wodne glikolu umieszczano (nagrzewano) w rezonatorze nagrzewnicy mikrofalowej, przez który przedmuchiwane było powietrze w celu usuwania oparów wody i glikolu.

Temperaturę roztworów glikolu podczas nagrzewania mierzoną co pewien czas przy pomocy zanurzanego w roztworze termoelementu NiCr-NiAl (nikielchrom-nikielaluminium), wykonanego z termoelektrod o średnicy równej 0,2mm. Do bezstykowego pomiaru (kontroli) temperatury powierzchni nagrzanego naczynia szklanego, zawierającego nagrzany roztwór glikolu, służył pirometr radiacyjny. W cieplnie ustalonym stanie pracy badanej próbki roztworu glikolu, nagranej do temperatury równej około 200°C, mierzona (kontrolowana) zdalnie wartość temperatury naczynia szklanego, powiększona o spadek temperatury w szkle, odzwierciedlała wartość temperatury roztworu glikolu.

Procenty wagowe zawartości wody w roztworze glikolu określano każdorazowo (dla każdej regenerowanej termicznie próbki glikolu) przy pomocy aparatu do miareczkowania kulometrycznego metodą Carla-Fischera.

Moc wydzielająca się w roztworze glikolu podczas jego nagrzewania mikrofalowego w sposób ciągły, równa około 500÷600W, pozwalała:

- nagrzewać próbki roztworów glikolu o zawartości około 0,5% wag. H₂O do temperatury równej około 200°C w czasie równym około 100 sekund, po czym, po zmniejszeniu mocy do wartości (średniej) równej około 80W
- utrzymywać temperaturę roztworu glikolu na poziomie około 200°C, przez czas τ_{g1} nagrzewania wynoszący do ośmiu minut,
- nagrzewać próbki roztworów glikolu o zawartości około 5% wag. H₂O do temperatury równej około 180°C w czasie równym około 120 sekund i dalej, sukcesywnie zmniejszając moc, do temperatury równej około 200°C w czasie równym około 60 sekund (pobieranie ciepła parowania wody), po czym, po zmniejszeniu mocy do wartości (średniej) równej około 80W
- utrzymywać temperaturę roztworu glikolu na poziomie około 200°C przez czas nagrzewania wynoszący do siedmiu minut. Czas τ_{g2} nagrzewania liczono od chwili osiągnięcia przez roztwór glikolu temperatury równej około 180°C.

Czasy nagrzewania τ_g badanych próbek roztworu glikolu, czyli czasy τ_{g1} utrzymywania ich w temperaturze równej około 200°C (roztwór o zawartości około 0,5% wag. H₂O) lub czasy τ_{g2} utrzymywania ich wpierw w temperaturze

równiej około 180–200°C przez okres 60 sekund i dalej – około 200°C (roztwór o zawartości około 5% wag. H₂O), wynosiły: 2min, 4min, 6min i 8min.

Pomierzone wyniki zawartości procentowej H₂O w badanych próbkach roztworu glikolu o objętościach równych około 100ml, umieszczonych w naczyniach szklanych o dużych ($S \approx 30\text{cm}^2$) i małych ($S \approx 15\text{cm}^2$) powierzchniach parowania, po procesie ich nagrzewania przez ww. okresy czasu τ_g , okazywały się – w zależności od czasu nagrzewania i wartości powierzchni parowania – od kilku do kilkunastu razy mniejsze od wyjściowej (początkowej) zawartości procentowej H₂O w roztworach.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że zastosowanie bezpośredniego nagrzewania mikrofalowego w procesie regeneracji roztworu wodnego glikolu (trietylenowego) TEG – polegającym na termicznym usuwaniu (odparowaniu) wody z glikolu – jest możliwe i bardzo obiecujące co do możliwości otrzymania zregenerowanego glikolu o bardzo niskiej (dużo niższej od 0,5% wag. H₂O) procentowej zawartości wody.

Autorzy pragną zwrócić uwagę na to, że przeprowadzone badania dotyczyły próbek o takich parametrach „geometryczno-fizyczno-cieplnych” (około 100ml roztworu glikolu umieszczonego w cylindrycznych naczyniach szklanych, nagzewanych od około 20°C do około 200°C w czasie równym około 120s, znajdujących się w komorze przewietrzanej zimnym powietrzem), które niekoniecznie będą odpowiadały parametrom „geometryczno-fizyczno-cieplnym” roztworów glikolu (np. objętości roztworu, stosunku objętości roztworu do powierzchni jego parowania, rodzaju i temperatury gazu przewietrzającego, czasu nagrzewania), jakie mogą wystąpić w rzeczywistym ewentualnym procesie regeneracji

glikolu z zastosowaniem (częściowym) metody nagrzewania mikrofalowego.

Autorzy sądzą, że w przypadku zastosowania nagrzewania mikrofalowego jako dodatkowego nagrzewania w procesie regeneracji glikolu, możliwy do uzyskania stopień odwodnienia roztworu glikolu będzie co najmniej równy a raczej zdecydowanie wyższy niż wskazują na to uzyskane wyniki badań.

LITERATURA

- [1]. Ryba A.: Reduction in emissions and energy use at Maćkowice natural gas dehydration facility. Diploma thesis: AGH University of Science and Technology in Cracow, June 2005.
- [2]. Karta charakterystyki substancji niebezpiecznej i preparatu niebezpiecznego. POCH S.A. z dnia 19.05.2006.
- [3]. http://manhaz.cyf.gov.pl/manhaz/substancje_niebezpieczne/11_2276.htm.
- [4]. Antoniewicz J.: Właściwości dielektryków. Tablice i wykresy. Warszawa, WNT 1971.
- [5]. Hauser J.: Elektrotechnika. Podstawy elektrotermii i techniki świetlnej. Poznań, Wyd. Pol. Poznańskiej 2006.
- [6]. Hauser J.: Podstawy elektrotermicznego przetwarzania energii. Poznań, Zakł. Wyd. K. Domke 1996.
- [7]. Hering M.: Podstawy elektrotermii. Część I i II. Warszawa, WNT 1992 i 1998.
- [8]. Poradnik inżyniera elektryka. Tom 1, 2 i 3. Praca zbiorowa. Warszawa, WNT 1994 - 1997.
- [9]. Rodacki T., Kandyba A.: Urządzenia elektrotermiczne. Gliwice, Wyd. Polit. Śląskiej 2002.

Autorzy: dr hab. inż. Jacek Hauser prof PP, dr hab. inż. Konrad Domke, Politechnika Poznańska, Instytut Elektrotechniki i Elektroniki Przemysłowej, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, E-mail: jacek.hauser@put.poznan.pl, konrd.domke@put.poznan.pl; mgr inż. Cezary Pokrzywniak, PBG S.A. ul. Skórzewska 35, 62-080 Przeźmierowo, Wysogotowo k. Poznania, E-mail: cezary.pokrzywniak@pbg-sa.pl