

УДК 681.2

**ФІЗИКО–ХІМІЧНІ ПЕРЕДУМОВИ СТВОРЕННЯ МЕТОДИКИ І
ПРИСТРОЮ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОЛОГИ В
ДІЕТИЛЕНГЛІКОЛІ НА УСТАНОВКАХ
ПІДГОТОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗУ**

© Козак О. Ф., 2000

Управління магістральних газопроводів “Прикарпаттрансгаз”

Розглянуто проблему визначення вмісту вологи в діетиленгліколі для процесів осушки природного газу. На базі аналізу фізико–хімічних властивостей діетиленгліколю і води окреслені перспективні напрямки створення методики та пристрою для визначення концентрації водного розчину діетиленгліколю. Наведені експериментальні дані залежності поверхневого натягу водних розчинів діетиленгліколю від його масової концентрації.

Осушка природного газу — важлива ланка в процесі його підготовки до транспортування магістральними газопроводами. Всі гази, що подаються в магістральні газопроводи, обов’язково піддаються осушенню від вологи. Глибина осушки визначається вимогами галузевих стандартів, контрактами експортних поставок газу та технологією процесів подальшої переробки.

Природний газ, крім основної складової (метану), містить також більш важкі газоподібні вуглеводні — етан, пропан, бутан та інші, а також пари води, вуглеводневого конденсату, механічні домішки у вигляді силікатного і гематитового пилу тощо. Незважаючи на осушку й очистку, які проводяться на головних промислових спорудах, транспортований газ все ж містить в невеликих кількостях всі перераховані компоненти та домішки.

Наявність в природному газі, що транспортується, зазначених компонентів при певних температурах і тисках спричиняє перехід газу з газової фази до твердої — кристалічної, тобто утворення кристалогідратів [1]. Кристалогідрати природних вуглеводневих газів подібні до мокрого спресованого снігу, що переходить в лід.

Серед багатьох факторів, які обумовлюють утворення гідратів природних газів, головним є насичення останніх парами води. При цьому об’ємна швидкість накопичення гідратів залежить від швидкості зміни вологовмісту із зміною тиску і температури газу.

З розвитком видобутку і транспортування природного газу на великі відстані гостро постала проблема боротьби з гідратами вуглеводневих газів. Кристалогідрати, які утворюються, створюють про-

бки в свердловинах і газопроводах, відкладаються на деталях регуляторів тиску, запірної арматури, вимірвальних діафрагм і т. п., що призводить до зменшення або закупорювання їх прохідного перерізу та порушення роботи технологічного обладнання.

При великих об’ємах природного газу, що транспортується газопроводами, його осушка є найбільш ефективним і економічним способом попередження утворення кристалогідратів [2]. В процесі осушки вода, яка міститься у вуглеводневих газах в пароподібному вигляді, видаляється з газу. В практиці осушки природних газів при підготовці їх до подальшого транспортування застосовують абсорбційні і адсорбційні методи, причому з абсорбційних частіше всього використовують осушку гліколями (етиленгліколь, діетиленгліколь, триетиленгліколь), а з адсорбційних — силікагелем або цеолітами [3].

Абсорбція досить економічна при осушці великих потоків природних газів під високим тиском і депресії точки роси до 60 °С. Наприклад, на установках підготовки газу Управління магістральних газопроводів “Прикарпаттрансгаз” застосовується абсорбційна осушка діетиленгліколем, який після регенерації (десорбції) повертається в абсорбери для повторного використання.

Великий вплив на поглинальну здатність абсорбенту парів води з природного газу має його концентрація: чим концентрація вища, тобто чим менше води в абсорбенті, тим нижчою буде точка роси осушуваного газу [3]. Тому концентрація абсорбенту є однією з важливих характеристик ефективності роботи установки осушки. Як правило, для осушки газів, що мають температуру до 40 °С, застосовують розчини, які містять 98,5 % (мас.) і більше діетилен-

гліколю [3].

В даний час на установках підготовки природного газу для визначення концентрації діетиленгліколю набули широкого практичного використання наступні методи [3]: прямої відгонки води, Фішера, Діна і Старка, карбідний (газометричний) метод кількісного визначення води.

Метод прямої відгонки води рекомендується застосовувати для аналізу розчинів діетиленгліколю з вмістом води від 3 до 40 % (мас.). В колбу Вюрца, обладнану холодильником Лібіха і термометром, заливають 150–200 мл діетиленгліколю, що аналізується. При слабкому нагріванні ведуть розгонку до 100°C, а воду, яка конденсується в холодильнику, збирають в мірний циліндр. Метод Фішера використовується для аналізу розчинів з вмістом води від 0,1 до 8,0% (мас.). В суху конічну колбу місткістю 50 мл заливають 10 мл розчину діетиленгліколю, що аналізується, і титрують його реактивом Фішера. Метод оснований на взаємодії води з реактивом Фішера [4], який складається з йоду, діоксиду сірки, піридину і метанолу. Метод Діна і Старка застосовується при концентрації води від 0,3 до 10% (мас.). На аналіз відбирають пробу діетиленгліколю в кількості 50 – 100 мл і додають 25 – 30 мл толуолу. Метод полягає у відгонці води з органічним розчинником, в якості якого використовують ксілол або толуол. Карбідний (газометричний) метод оснований на взаємодії тонкоподрібненого карбиду кальцію з водою, що міститься в діетиленгліколі. Вміст вологи визначають за об'ємом ацетилену, який утворився в результаті реакції. Встановлено, що 1 мл ацетилену

при 0°C і 760 мм. рт. ст. відповідає 1,6216 мг води.

Незважаючи на поширення, перераховані методи мають і свої недоліки. Так, метод прямої відгонки води характеризується суттєвою відносною похибкою: наприклад, при масовій частці води від 3,0 до 5,0% відносна похибка складає 20% [5]. Наявність сірчистих сполук в діетиленгліколі робить метод Фішера неприйнятним, а наявність метанолу — спотворює результати визначення за методами прямої відгонки та Діна – Старка. Всі наведені методи є трудомісткими, довготривалими і вимагають кваліфікованих спеціалістів та спеціально обладнаних лабораторій. В зв'язку з цим існує необхідність створення методики і пристрою для експрес – аналізу діетиленгліколю на вміст вологи.

Для вибору методики і принципу роботи пристрою розглянемо фізико – хімічні властивості хімічно чистих компонентів суміші діетиленгліколь – вода. З табл. 1 видно, що значно відрізняються наступні показники компонентів: молекулярна маса, динамічна в'язкість, поверхневий натяг, питома ізобарна теплоємність, питома теплота пароутворення, температура кипіння, критичний тиск, діелектрична проникність. Але не всі ці параметри з достатньою точністю визначаються простими методами, щоб на їхній базі встановити процентний склад суміші діетиленгліколь – вода.

Найбільш досконалі методи вимірювання в даний час створені для визначення в'язкості, поверхневого натягу (наприклад, методом максимального тиску в газовому пухирці [10]), питомої теплоємності, діелектричної проникності.

Таблиця 1 — Фізико – хімічні властивості компонентів суміші діетиленгліколь – вода [6–10].

Показники	Діетиленгліколь	Вода
Брутто – формула	C ₄ H ₁₀ O ₃	H ₂ O
Молекулярна маса	106,12	18,015
Густина при 20 °С, кг/м ³	1118	998,2
Динамічна в'язкість при 20 °С, мПа·с	35,7	1,0015
Поверхневий натяг при 20 °С, мН/м	45,21	72,75
Питома ізобарна теплоємність при 20 °С, кДж/(кг·°С)	2,26	4,182
Питома теплота пароутворення при 101,325кПа, кДж/кг	628,1	2257,2
Температура кипіння при 101,325 кПа, °С	244,8	99,99
Критична температура, °С	410	374,15
Критичний тиск, МПа	5,1	22,12
Показник заломлення при 20 °С	1,4472	1,33299
Діелектрична проникність при 20 °С	34,5	81,8
Дипольний момент, Кл·м	9,00623·10 ⁻³⁰	6,13758·10 ⁻³⁰

Перспективним в даному випадку може стати розроблений на кафедрі “Методи і прилади контролю якості і сертифікації продукції” Івано–

Франківського державного технічного університету нафти і газу прилад ППНЛ–1 [11] для вимірювання поверхневого натягу рідини на границі з повітрям,

за допомогою якого експериментальним шляхом необхідно встановити залежність поверхневого натягу діетиленгліколю від його масової концентрації. Так, для прикладу, в табл. 2 наведені результати експериментального визначення поверхневого натягу розчинів діетиленгліколю різної концентрації при температурі 18 °С за допомогою приладу ППНЛ – 1. Відносна похибка вимірювань складає 1,5 %. Попередньо концентрація розчинів була встановлена за карбідним методом. Отримані результати підтверджують наявність залежності поверхневого натягу розчинів діетиленгліколю від їх концентрації.

Таблиця 2 — Значення поверхневого натягу розчинів діетиленгліколю.

Масова концентрація, %	95,20	96,64	97,20	99,43
Поверхневий натяг, мН/м	47,70	47,40	47,00	46,70

Також можливими шляхами визначення концентрації водного розчину діетиленгліколю є вимірювання діелектричної проникності за зміною ємності конденсатора, заповненого таким розчином, або за зміною показника заломлення методом рефрактометрії.

1. Контроль состава и качества природного газа / Плотников В. М., Подрешетников В. А., Радкевич В. В., Тетеревятников Л. Н. — Л.: Недра, 1983.

2. Трубопроводный транспорт нефти и газа / Белоусов В. Д., Блейхер Э. М., Немуров А. Г., Юфин В. А., Яковлев Е. И. Под общ. ред. проф. Юфина В. А. — М.: Недра, 1978. 3. Жданова Н. В., Халиф А. Л. Осушка углеводородных газов. — М.: Химия, 1984. 4. Митчел Д., Смит Д. Акватрия. — М.: Издательство, 1952. 5. Р–51–140–89. Методы определения содержания воды в абсорбенте для осушки природного газа. 6. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1978. 7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. — М.: Мир, 1976. 8. Краткий справочник по химии / Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Под общей ред. проф. Куриленко О. Д. — К.: Наукова думка, 1965. 9. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара / Вукалович М. П., Ривкин С. Л., Александров А. А. — М.: Издательство стандартов, 1969. 10. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / Абрамзон А. А., Боброва Л. Е., Зайченко Л. П. и др.; Под ред. Абрамзона А. А. и Щукина Е. Д. — Л.: Химия, 1984. 11. Кісіль І. С. Визначення поверхневого натягу рідин на основі виміряного максимального тиску в газовому меніску // Методи та прилади контролю якості. 1997. - № 1. — С. 50-55.