

Куковинец Е. В., Ярым-Агаев Н. Л., Калиниченко В. П. (ДонНТУ)

ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛИЗОВАННОГО ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В КАЧЕСТВЕ АБСОРБЕНТА ВЛАГИ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Для оценки влияния минерализации абсорбента на его технологические свойства проведено сопоставление свойств минерализованного и бессолевого диэтиленгликоля, используемого в качестве абсорбента влаги из природного газа. Особое внимание уделено сопоставлению точек росы минерализованного и неминерализованного диэтиленгликоля. Для этой цели использованы экспериментальные данные авторов по давлению насыщенного пара в системе диэтиленгликоль-вода-хлорид натрия.

В газовой промышленности в качестве абсорбента влаги из природного газа широко используется диэтиленгликоль (ДЭГ). В процессе работы абсорбент засолоняется за счет растворения в нем солей, содержащихся в капельной влаге газа, подвергающегося осушке. Причем, по мере использования абсорбента в технологическом цикле, растворимость солей растет, и их содержание может достигать концентраций, отвечающих насыщенным при рабочих температурах. Таким образом, абсорбент, работающий в технологическом цикле процесса осушки газа, представляет собой смесь, составленную из гликоля, воды и солей. Очевидно, что повышение концентрации нелетучего компонента в абсорбенте (в данном случае, солей) приводит к понижению давления насыщенного пара над системой и, следовательно, при постоянном соотношении количества воды и диэтиленгликоля давление насыщенного пара над раствором, содержащим соли, будет ниже, чем над бессолевым раствором. Таким образом, раствор, содержащий соль, при прочих равных условиях должен иметь большую осушающую способность (более низкую точку росы) по сравнению с бессолевым раствором.

Для оценки количественного влияния минерализации ДЭГа на точку росы были проведены измерения давления насыщенного пара над растворами, моделирующими абсорбент. В качестве объектов исследования были выбраны системы, составленные из ДЭГа, воды и хлорида натрия [1], так как последний обычно является основным солевым компонентом минерализованного абсорбента [2].

На тензиметрической установке прямым статическим методом при 273,15; 298,15 и 313,15 К измерены равновесные давления насыщенного пара [1], причем эти равновесные давления насыщенного пара при исследованных температурах вследствие малой летучести диэтиленгликоля [3] практически совпадают с парциальными равновесными давлениями насыщенного пара воды.

Исследован ряд растворов с постоянным отношением массы воды и диэтиленгликоля: $m_{\text{H}_2\text{O}} / m_{\text{ДЭГ}} = 6,66/93,34$ и различной концентрацией хлорида натрия вплоть до насыщенного солевого раствора. Для исследования растворы и реактивы готовили также как и в [4].

Результаты экспериментального определения парциальных равновесных давлений насыщенного пара воды при соответствующих температурах в

зависимости от состава жидкой фазы трехкомпонентной системы ДЭГ-Н₂О-NaCl, выраженному в мас.%, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Равновесные парциальные давления насыщенного пара вода над водно-диэтиленгликолевыми растворами с постоянным отношением $m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{ДЭГ}} = 6,66/93,34$ в зависимости от концентрации хлорида натрия при 273,15К; 298,15К и 313,15 К

Состав, % мас.			Давление, $P \cdot 10^2$, Па от T, K		
NaCl	ДЭГ	H ₂ O	273,15	298,15	313,15
1	2	3	4	5	6
0,00	6,66	93,34	1,51	7,52	17,93
1,70	6,55	91,75	1,50	7,27	17,20
2,29	6,51	91,19	1,49	7,01	16,92
2,74	6,48	90,78	1,47	6,97	16,84
3,52	6,43	90,09	1,39	6,89	16,48
4,20	6,38	89,42	1,21	6,79	16,28

Значения давления насыщенного пара воды над минерализованными и не содержащими соли двухкомпонентными растворами диэтиленгликоль-вода позволяет оценить понижение точки росы осушенного газа, связанного с засолонением абсорбента.

Для расчета точек росы осушенного газа может быть использовано уравнение зависимости парциального давления воды над раствором от температуры при постоянном составе жидкой фазы. Этому уравнению можно придать вид

$$\lg P = A + B/T, \quad (1)$$

где P — парциальное давление водяного пара, Па; T — температура, отвечающая этому давлению, К; A, B — постоянные, численные значения которых зависят от состава раствора.

Значения A и B рассчитаны для различных составов по данным табл.1 методом наименьших квадратов [5] и представлены в столбцах 4 и 5 таблицы 2.

Таблица 2. Точки росы и их понижение, связанное с минерализацией абсорбента, для растворов диэтиленгликоль-вода-хлорид натрия с постоянным отношением $m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{ДЭГ}} = 6,66/93,34$ при 298,15 К

Состав, % мас.			Коэффициенты уравнения $\lg P = A+B/T$		Точка росы, К	Понижение точки росы, град.
NaCl	ДЭГ	H ₂ O	A	-B		
1	2	3	4	5	6	7
0,00	6,66	93,34	24,3737	5288,93	275,97	-
1,70	6,55	91,75	24,0914	5214,22	275,51	0,46
2,29	6,51	91,19	23,9950	5191,90	275,22	0,75
2,74	6,48	90,78	24,0213	5201,57	275,12	0,85
3,52	6,43	90,09	23,9248	5177,35	274,89	1,07
4,20	6,38	89,42	25,1603	5560,80	274,18	1,81
0,00	0,00	100,00	25,7738	5281,88	-	-

Тем же уравнением (1) описывается зависимость давления насыщенного пара чистой воды от температуры. Значения A и B для последнего случая приведено в последней строке табл. 2.

Для определения точек росы, до которых осушает газ рассматриваемый раствор, сравним уравнение (1), записанное для чистой воды и интересующего

нас раствора при одном и том же парциальном давлении насыщенного пара воды

$$A_0 + B_0/T_0 = A + B/T, \quad (2)$$

где T_0, T — температура чистой воды и трехкомпонентного раствора ДЭГ- H_2O - $NaCl$ соответственно, над которыми давления насыщенного пара одинаковы.

Таким образом, T_0 — точка росы газа, равновесная при температуре T с раствором абсорбента. Из (2) вытекает уравнение для подсчета точки росы

$$T_0 = B_0 T / [(A - A_0) \cdot T + B] \quad (3)$$

Вычисленные по (3) точки росы для рассматриваемых растворов и понижение точек росы, связанное с засолонением раствора, представлены в двух последних колонках табл. 2. Из табл. 2 следует, что даже практически насыщенный хлоридом натрия раствор (мас.% $NaCl = 4,20$) вызывает понижение точки росы по сравнению с незасолоненным раствором на $1,81^\circ C$.

Для оценки технологического эффекта засолонения раствора интересно сравнить, как изменяются другие физико-химические свойства исследованной системы, в частности вязкость и плотность, при добавлении соли к бессолевому растворителю. Такое сопоставление проведено в табл. 3. Как видно из табл. 3, минерализация абсорбента значительно повышает его вязкость и заметно — плотность растворов (вязкость на 50%, плотность на 2%), что резко ухудшает работу всей технологической схемы осушки природного газа.

Таблица 3. Сопоставление физико-химических свойств минерализованного и не содержащего соли абсорбента влаги при 298,15 К

Свойства	Незасолоненный раствор	Минерализованный раствор (мас.% $NaCl=4,20$)
Точка росы осушенного газа, град.	275,97	274,18
Вязкость, $\eta \cdot 10^3$, Па·с	23,3	34,2
Плотность, ρ , кг/м ³	1117,2	1142,5

Таким образом, хотя минерализация поглотителя несколько улучшает его абсорбционные свойства, технологическое использование таких растворов нельзя признать целесообразным.

Литература

1. **Короткова Е. В., Ярым-Агаев Н. Л.** Равновесные давления насыщенного пара над растворами, составленными из воды, диэтиленгликоля и хлорида натрия // Таблицы рекомендуемых справочных данных. — М.: ГСССД Р328-89, 1989. — 9 с.
2. **Ярым-Агаев Н. Л., Матвиенко В. Г.** Растворимость хлористого натрия в диэтиленгликоле и его водных растворах // ЖПХ, 1978. — Т. 49. — № 8. — С. 2344–2345.
3. **Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М.** Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. — М.: Химия, 1976. — 373 с.
4. **Короткова Е. В., Ярым-Агаев Н. Л., Гольдштейн Н. П.** Вязкость водных растворов диэтиленгликоля, засолоненных хлористым натрием // Реф. сб.: Подготовка и переработка газа и газового конденсата. — М.: ВНИИЭГазпром, 1981. — № 6. — С. 1–5.
5. **Дозрфель К.** Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1969. — 96 с.

О Куковинец Е.В., Ярым-Агаев Н.Л., Калинин В.П., 2008