



УДК: 622/276(075)

РЕГЕНЕРАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ ПРИ СЕРООЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ**Махамаджанов Махамат-Ибрахим Ахматжанович**

Доцент Ташкентский Государственный Транспортный Университет

Алимова Зебо Хамидуллаевна

профессор Ташкентский Государственный Транспортный Университет

E-mail: zeboalimova7841@mail.ru

Ниязова Гулхаё Парпиевна

и.о.доцент Ташкентский Государственный Транспортный Университет

Tabiiy gazni sulfid vodorod, kükürt uglerod, karbonat angidrid, karbon oksidi va azot dioksiddan tozalashning eng maqbul usuli adsorbsion tozalash hisoblanadi. Gazni zeolitlar yordamida tozalash keng qo'llaniladi va bir qator afzalliklarga ega. Bular ekologik jihatdan yuqori samaradorlik, chuqur quritish darajasi hamda adsorbentning kam sarflanishidir. Tabiiy gazni gaz sanoatida tozalash uchun sintetik zeolitlar – CaX va NaX ishlatiladi. Zeolitlarni qayta tiklash uchun ishlab chiqarish hajmidagi tajriba-sanoat qurilmasi ishlab chiqilgan bo'lib, uning unumdorligi sutkasiga 1,2 tonnani tashkil etadi. Adsorbsion qurilmalar ishining muhim bosqichi regeneratsiya bosqichi bo'lib, unda sorbentlarning adsorbsion xususiyatlari tiklanadi. Regeneratsiya jarayoni adsorbent sig'imini pasaytirish va harorat oshishi natijasida adsorblangan komponent bug'larining muvozanat bosimini oshirishga asoslanganligi sababli, regeneratsiya jarayonining intensivligini belgilovchi asosiy parametrlar – adsorberga kirish va undan chiqishdagi gaz sarfi hamda haroratidir. Taklif etilgan qurilmaning ishlash prinsipi – zeolit qatlamining kolonna ichida uzluksiz yuqoridan pastga harakati natijasida, gözeneklarida ifloslantiruvchi moddalar joylashgan qizdirilgan havoning kislorod bilan oksidlanishi natijasida haroratning oshib ketishining oldini olish imkonini beradi.

Kalit so'zlar: adsorbsion, zeolitlar, quritish, tozalash, sulfid vodorod, merkaptanlar, adsorbsion sig'im.

Наиболее оптимальным способом очистки природного газа от сероводород, сероуглерод, двуокись углерода, окись углерода и двуокись азота является адсорбционная очистка. Очистка газа цеолитами находит широкое применение и имеет ряд преимуществ. Это высокие экологические показатели, большая глубина осушки, низкий удельный расход адсорбента. Для очистки природного газа в газовой промышленности используются синтетические цеолиты CaX и NaX. Для регенерации цеолитов была разработана опытно-промышленная установка с производительностью 1,2 тонн в сутки. Важной стадией работы адсорбционных установок является стадия регенерации, на которой происходит восстановление адсорбционных свойств сорбентов. Так как процесс регенерации основан на снижении емкости адсорбента и повышении равновесного давления паров адсорбированного компонента при повышении температуры, то основными параметрами, определяющими интенсивность процесса регенерации, являются расход и температура газа на входе в адсорбер и на выходе. Предлагаемый принцип работы установки даёт возможность, за счет непрерывного движения слоя цеолита сверху вниз в колонне, избежать повышение температуры за счет окисления кислородом нагретого воздуха загрязняющих веществ в порах цеолита.

Ключевые слова: адсорбция, цеолиты, осушка, очистка, сероводород, меркаптаны, адсорбционная емкость



The most optimal method for purifying natural gas from hydrogen sulfide, carbon disulfide, carbon dioxide, carbon monoxide, and nitrogen dioxide is adsorption purification. The use of zeolites for gas purification is widespread and has several advantages, including high environmental performance, deep dehydration, and low specific adsorbent consumption. In the gas industry, synthetic zeolites such as CaX and NaX are used for natural gas purification. A pilot-industrial unit with a capacity of 1.2 tons per day has been developed for zeolite regeneration. An important stage in the operation of adsorption units is the regeneration stage, during which the adsorptive properties of sorbents are restored. Since the regeneration process is based on reducing the adsorbent capacity and increasing the equilibrium pressure of the adsorbed component vapors with rising temperature, the key parameters determining the intensity of the regeneration process are the gas flow rate and temperature at the inlet and outlet of the adsorber. The proposed operating principle of the unit enables the prevention of temperature rise caused by the oxidation of contaminants in the pores of the zeolite by oxygen from heated air, thanks to the continuous downward movement of the zeolite layer in the column.

Keywords: adsorption, zeolites, dehydration, purification, hydrogen sulfide, mercaptans, adsorption capacity.

Введение

Наиболее оптимальным способом очистки природного газа от сероводорода, сероуглерода, двуокиси углерода, окиси углерода и двуокиси азота является адсорбционная очистка. Очистка газа цеолитами находит широкое применение и имеет ряд преимуществ. Это высокие экологические показатели, большая глубина осушки, низкий удельный расход адсорбента. Цеолиты являются молекулярными ситами. Их широкое применение объясняется тем, что они могут быть использованы для разделения веществ не только на основе избирательности адсорбции, но и на основе разницы в размерах и форме поглощаемых молекул. Для того чтобы проникнуть в адсорбционную полость, критический диаметр молекул адсорбата должен быть меньше размера входного окна цеолита.

Для очистки природного газа в газовой промышленности используются синтетические цеолиты CaX и NaX. Цеолит NaA рекомендуется для очистки природного газа от H_2S , а NaX - от меркаптанов. Он способен сорбировать большинство компонентов промышленных газов: сероводород, сероуглерод, двуокись углерода, окись углерода, двуокись азота и органические соединения с одной метильной группой в молекуле.

В Узбекистане синтетический цеолит NaX промышленностью не

производится, но широко используется в процессе газоочистки. Крупнотоннажным потребителем цеолита в качестве адсорбента является ОАО «Шуртанский газохимический комплекс». По окислительному восстановлению цеолитов, отработанных в процессе очистки природного газа были проведены исследования ряд учеными Узбекистана, в том числе под руководством профессора Ш.М.Сабинова.

Материалы и результаты исследований

Из анализа литературы следует, что решение проблемы регенерации молекулярно-ситовых цеолитов при очистке природного газа от сернистых соединений и нахождение областей их применения является на сегодняшний день очень актуальным.

Исследуя состав цеолитов после длительной эксплуатации было установлено их загрязнение продуктами реакции окисления-восстановления, содержащими в сыром газе (углеводороды, H_2S , CO_2 , H_2O). В зависимости от срока службы и состава поступающего на очистку газа количество продуктов загрязнения от 2 до 4%, что снижает динамическую активность на 40÷50%. Важной стадией работы адсорбционных установок является стадия регенерации, на которой происходит восстановление адсорбционных свойств сорбентов. Так как процесс регенерации



основан на снижении емкости адсорбента и повышении равновесного давления паров адсорбированного компонента при повышении температуры, то основными параметрами, определяющими интенсивность процесса регенерации, являются расход и температура газа на входе в адсорбер и на выходе.

Опыт работы на муфельных печах в лаборатории и использование электрической печи прокаливания, где циркуляция воздуха является естественной показал, что для расчётных параметров процесса восстановления из-за нестационарности режима нагрева, сложно было выдерживать расчетные параметры процесса, вследствие чего требовались значительные энергетические затраты. Кроме того, требовалось много времени, чтобы печь выходила на необходимый режим.

Исходя из этих соображений восстановление цеолитов проводили путем подачи горячего воздуха температурой 450-500⁰С с самого начала цикла, против ранее предлагаемого режима постепенного повышения температуры воздуха. Такой способ позволяет значительно эффективнее использовать тепловой эффект восстановления.

На основе вышеуказанных причин и критически анализируя возможные варианты восстановления цеолитов была разработана опытно-промышленная установка с производительностью 1,2 тонн в сутки.

Разработка опытно-промышленной установки для восстановления

Принципиальным преимуществом разработанной установки от ранее использованных установок, на которых процесс периодичен, является то, что она работает в непрерывном режиме, т.е. слой цеолита находится в движении сверху вниз, и противотоком в восста-

новительную колонну подается горячий воздух.

Предлагаемый процесс восстановления представляет стационарный процесс и благодаря не сложным термодинамическим расчетам режим легко регулируется и степень восстановления цеолита практически достигает 100% за счет движения слоя цеолита.

Краткая характеристика и основное оборудование установки:

Тип – стационарный.

Технологический цикл – непрерывный.

Производительность - 1,2 т/сутки.

Скорость подачи горячего воздуха - 108 м³/ч.

Напряжение питания – 380 В.

Термопары – ХК.

Потенциометр - 12 ХК.

Описание разработанной опытно-промышленной установки

Установка (рис.1.) состоит из восстановительной колонны 4 диаметром 0,5 м и высотой 2 м. которая состоит из двух частей: верхняя 5 служит для восстановления цеолита куда подается горячий воздух, нижняя 9 служит для охлаждения восстановленного цеолита. Над колонной находится бункер 16 диаметром 1м и высотой 1м куда транспортёр 7 непрерывно подается цеолитовый отход. Вентилятором высокого давления 1 воздух подается в электропечь 2, где нагревается до температуры 450⁰ С и равномерно поступает в среднюю часть колонны, через распределительное приспособление 10. Скорость подачи воздуха регулируется вентилем 3, а скорость движения слоя цеолита регулируется задвижкой 11, расположенной в нижней части восстановительной колонны. Кроме того, установка снабжена термопарами Т в шести точках с записывающими потенциометром 8.

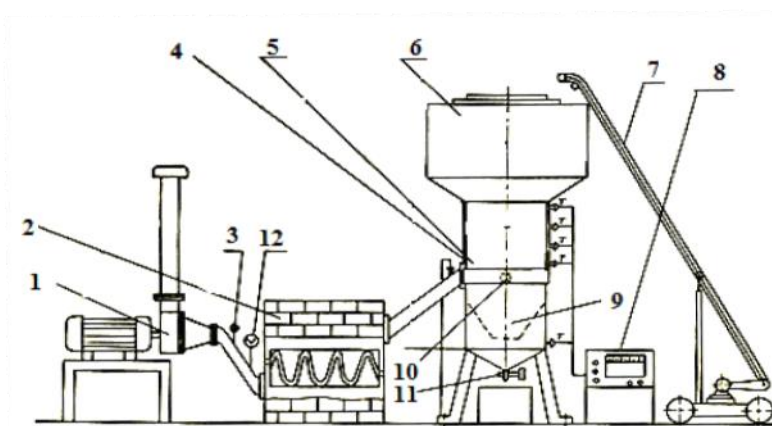


Рис.1. Установка для восстановления цеолитовых отходов

1-вентилятор высокого давления, 2-электрический печь, 3-вентиль для регулировки подачи воздуха, 4-восстановительная колонна, 5-верхняя часть колонны, 6-бункер для цеолитовых отходов, 7-транспортер, 8-потенциометр, 9-нижняя часть колонны, 10-распределитель горячего воздуха, 11-задвижка для регулировки движения цеолита, 12-расходомер воздуха, Т-термопары

Исходные данные для расчета

1. Количество цеолита находящегося во всей системе: $G_0 - 1,2 \text{ т.}$
2. Количество цеолита в бункере: $G_1 - 0,6 \text{ т.}$
3. Количество цеолита в верхней части колонны: $G_2 - 0,3 \text{ т.}$
4. Количество цеолита в нижней части колонны: $G_3 - 0,3 \text{ т.}$
5. Теплоемкость цеолита: $C_p - 1,6 \text{ кдж/кг.град.}$
6. Масса нагреваемой части адсорбированная с тепловыми потерями: $\mu_2 - 0,15 \text{ т.}$
7. Наружная поверхность колонны, связанная с тепловыми потерями: $F = \pi \times D \times l = 1,57 \text{ м}^2$
8. Теплоемкость воздуха: $C_p^1 = 1 \text{ кдж/кг.град.}$
9. Температура воздуха на входе в колонну: $T_1 = 400^\circ \text{ С}$
10. Температура газа на выходе из колонны: $T_2 = 20^\circ \text{ С}$
11. Влажность цеолитовых отходов: $W_3 = 12\%$
12. Теплота испарения воды: $r = 2,5 \times 10^3 \text{ кдж/кг}$

:

$$q_1 = m \times C_p \times \Delta t = 50 \text{ кг} \times 1,6 \text{ кдж/кг.град.} \times 380^\circ \text{ С} = 34400 \text{ кдж/3600с} = 9,27 \text{ кВт}$$

Тепловой поток на испарение влаги:

13. Коэффициент теплоотдачи (металл-воздух), при свободной конвекции воздуха, принимаем равной: $\alpha = 15 \text{ Вт/м}^2 \text{ град.}$

14. Разность температур между поверхностями стенки колонны и окружающей средой: $\Delta t_{ct} = 70 - 20 = 50^\circ \text{ С}$

15. Производительность установки: $P = 50 \text{ кг/ч}$

16. Плотность воздуха: $\rho = 1,29 \text{ кг/м}^3$

Основываясь на опытных данных, полученных из предыдущих исследований по эксплуатации опытной установки восстановления определяем следующие параметры, отнесенные к одному часу:

Количество теплового потока, необходимое для подачи в колонну:

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 \text{ (Вт)}$$

где: q_1 – тепловой поток на нагрев цеолита;

q_2 – тепловой поток на испарение влаги;

q_3 – тепловые потери

Тепловой поток на нагрев цеолита



$$q_2 = m \times W_3 \times r = 50 \text{ кг} \times 0,12 \times 2500 \text{ кДж/кг} = 1600 \text{ кДж} = 4,4 \text{ кВт}$$

где: m – масса цеолита

Тепловые потери:

$$q_3 = \alpha \times F \times \Delta t_{ct} = 15 \text{ Вт/м}^2 \text{ град.} \times 1,57 \text{ м}^2 \times 50^\circ \text{ C} = 1,18 \text{ кВт}$$

Итак, общее количество теплового потока:

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 = 9,27 + 4,4 + 1,18 = 14,85 \text{ кВт}$$

Теперь определяем часовой расход воздуха с тепловым потоком равным:
 $Q = 14,85 \text{ кВт}$

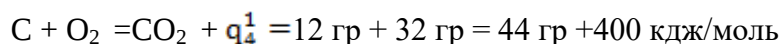
$$V = \frac{Q}{C_p^1 \times \Delta t_{xj}} = \frac{14,85 \times 3600 \text{ сек}}{1 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \text{ град.} \times 380^\circ \text{ C} \times 1,29 \text{ кг/м}^3} = 108 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Следовательно, подбираем вентилятор высокого давления с производительностью не ниже $V=108 \text{ м}^3/\text{ч}$ и электропечь с мощностью 14,85 кВт

Теперь определяем повышение температуры слоя цеолита за счет теплоты окисления (q_4) продуктов загрязнения:

$$\Delta t = \frac{q_4}{m \times C_{\text{цеол}} + V_{\text{час}} \times C_{\text{возд}}};$$

Химическая реакция окисления углерода, которая сопровождается с выделением тепла:



Определяем удельное количество загрязнений в порах цеолита:

$$1 \text{ кг} \times 0,02 = 0,02 \text{ кг} = 20 \text{ гр/кг}$$

где: 0,02 – степень загрязнения, %

Тепловой эффект окисления за 1 час равен:

$$q_4 = \frac{20 \times 50}{12} \times 400 = 33333 \text{ кДж/час}$$

$$\Delta t = \frac{33333}{(50 \times 1,6) + (108 \times 1,00)} = 177^\circ \text{ C}$$

где: $V_{\text{час}} = 108 \text{ м}^3/\text{час}$; 50 кг/ч – производительность установки.

Изучение влияния температуры термоокислительной реактивации и анализ продуктов термодесорбции показал, что удаление влаги на 95-98% происходит при температуре 200°C , а удаление прочно адсорбированной H_2S

и углеводородных соединений в интервале температур $200-500^\circ \text{C}$.

Следовательно, наблюдаемый эффект роста удельной поверхности связан в основном с удалением влаги адсорбированной после выгрузки цео-



лита. При повышении температуры регенерации от 200⁰С до 500⁰С наблюдается увеличение удельной поверхности от 380 до 520 м²/г.

Следовательно температура слоя цеолита в колонне может быть повышена до воздуха загрязняющих веществ в порах цеолита.

$$T = 400^{\circ}\text{C} + \Delta t = 400^{\circ}\text{C} + 177^{\circ}\text{C} = 577^{\circ}\text{C}$$

Такой температурный режим установки вполне достаточен для полного восстановления цеолита. Дальнейшее повышение температуры регенерации до 600⁰С в случае отработанного образца приводит к снижению удельной поверхности в то время как для свежего образца она остается постоянной. Проведенные эксперименты показали, что использование атмосферного воздуха, повышение температуры приводит к росту скорости окисления и снижению остаточного кокса на цеолите. При этом около 50% углерода выгорает при 220-230⁰С остальная часть требует нагрева цеолита до температуры не выше 577⁰С. В этих условиях оптимальное количество подаваемого воздуха составляет 0,75-0,25 м³/кг цеолита. При этом время выгорания составляет в пределах 90-120 минут.

Выводы

Исходя из вышеприведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработанная установка позволяет восстановить динамическую активность отработанных цеолитов более крупного объема (для 1-2 адсорбера Шуртанского газохимического комплекса).

2. Предлагаемый принцип работы установки даёт возможность, за счет непрерывного движения слоя цеолита сверху вниз в колонне, избежать повышение температуры за счет окисления кислородом нагретого

natural gases. In AIP Conference Proceedings (Vol. 3045, No. 1). AIP Publishing.

2. Mahamadjanov, M.-I.A., Alimova, Z. H., & Magdiev, K. E. Recovery of zeolite waste for reuse in the purification of natural gases. European Journal of Interdisciplinary Research and Development, 2022; (8):1-4.2.

3. Tishin, A. A., Laguntsov, N. I., & Kurchatov, I. M. (2015). The determination of zeolite sorption properties. Physics Procedia, 72, 122-125.

4. Alikaev R.S. Drying and purification of natural gas from hydrogen sulfide and carbon dioxide impurities on exchange forms of granular zeolites A and X without binders. Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences. Ufa. 2012.

5. Махамаджанов, М. И. А., Алимова, З. Х., & Магдиев, К. Э. (2024). ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕОЛИТОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СЕРООЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ. Научный Фокус, 2(13), 632-635.

6. Mahamadjanov, M.-I.A., Alimova, Z. H., & Magdiev, K. E. Recovery of zeolite waste for reuse in the purification of natural gases. European Journal of Interdisciplinary Research and Development, 2022; (8):1-4.

7. Махамаджанов, М. И. А., Алимова, З. Х., & Магдиев, К. Э. (2022). Утилизация цеолитовых отходов для использования на адсорбционной очистке природных газов. Scientific Impulse, 1(4), 839-843.

8. M.A. Mahamadjanov. Contamination of zeolites in adsorption-desorption cycles, Tashkent, 1995. 8p. dep.in GFNTI GKNT RUz. from 10.03.95, for N 2350-Uz.95

9. Махамаджанов, М. И., Алимова, З., Ниязова, Г., & Магдиев, К. (2023). Установка для восстановления

Список литературы

1. Makhamadjanov, M. I., Alimova, Z. K., Akhmatjanov, R. N., Magdiev, K. I., & Samataev, T. (2024, March). Recovery of zeolite waste for reuse during cleaning



цеолитовых отходов. International Bulletin of Engineering and Technology, 3(4), 80-84.

10. Махамаджанов, М. И. А., Алимова, З. Х., & Магдиев, К. Э. (2022). Восстановление цеолитовых отходов

для повторного использования при очистке природных газов. European Journal of Interdisciplinary Research and Development, 8, 1-4.