

Реактивация отработанных активных углей в газодобывающей промышленности

А.Н. Мокшаев

первый заместитель генерального директора – главный инженер¹

В.М. Мухин

д.т.н., профессор, начальник лаборатории²
victormukhin@yandex.ru

С.Н. Филимонов

заместитель директора ИТЦ¹

¹ООО «Газпром добыча Оренбург», Оренбург, Россия

²ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Россия

Эффективность сероочистки природного газа во многом определяется чистотой используемых для этого аминовых растворов. При этом удаление из этих растворов высокомолекулярных примесей всецело зависит от качества активного угля (АУ), используемого для их очистки. С другой стороны, отработанные АУ вывозятся на свалку, что ухудшает как экономику процесса сероочистки, так и создает проблемы загрязнения литосферы. Авторы провели оценку новых высокопрочных АУ для очистки аминовых растворов, а также разработали технологию реактивации угля, позволяющую его многократное повторное использование в данной технологии.

Материалы и методы

В работе использован конкретный аминовый раствор с установкой сероочистки Оренбургского ГПЗ. Разработана лабораторная адсорбционная установка для очистки отработанных аминовых растворов активным углем. Сконструирована и изготовлена пилотная электропечь с вращающейся ретортой диаметром 52 мм для проведения процесса реактивации.

Ключевые слова

сероочистка, аминовые растворы, активный уголь, регенерация, реактивация, адсорбционная активность (емкость)

Аминовые растворы (диэтиламин, метилдиэтилэтанолламин и др.) широко используются для адсорбционной очистки природного газа от кислых примесей, прежде всего от сернистых соединений. Циркулируя в системе сероочистки, аминовые растворы постоянно загрязняются высокомолекулярными органическими соединениями, содержащимися в природном газе. Растворы начинают «вскипать» и эффективность процесса сероочистки резко снижается. Поэтому загрязненные амины периодически подвергают адсорбционной очистке в колоннах (адсорбах), загруженных активным углем марки АГ-3 (ГОСТ 20464-75). Однако и АГ-3 в процессе эксплуатации снижает свою эффективность по очистке аминов вследствие блокировки объема микропор высокомолекулярной органикой. Для восстановления адсорбционной активности угля его подвергают регенерации острым водяным паром с температурой 100–115°C. Паровая регенерация лишь частично восстанавливает адсорбционную активность АУ и уже после второй регенерации она снижается в 1,5–2,0 раза, что в реальности требует замены отработанного угля на свежий. Отработанный уголь вывозится на свалку, что, безусловно, требует затрат на его утилизацию и приводит к загрязнению литосферы.

Другой проблемой газопереработки является то, что применяемый в настоящее время уголь АГ-3 имеет низкую прочность 60–70% (на раздавливание не более 50 кг/см²). Угольная пыль является основным компонентом механических примесей аминового раствора и приводит к образованию отложений преимущественно на горячей контактной поверхности пластинчатых теплообменников. Среди негативных последствий

образования отложений значителен снижение производительности установки, ухудшение теплообмена, повышение расхода пара и электроэнергии, необходимость периодической чистки оборудования. Все это в конечном итоге приводит к финансовым убыткам.

Одним из способов решения имеющейся проблемы может быть применение на установках сероочистки новых типов АУ, имеющих повышенную механическую прочность и более развитый объем сорбирующих пор (микропор), а также, исходя из высокой прочности новых АУ, разработка технологий их высокотемпературной реактивации, позволяющей полнее восстанавливать их адсорбционную активность.

Проведя глубокий анализ отечественных и импортных АУ, авторы остановили свой выбор на следующих марках активных углей [1].

1. Norit RB-2, производимый компанией «САВОТ» (Нидерланды) и широко используемый в мировой практике для очистки аминовых растворов.
2. ФАС-3, производимый ОАО «Неорганика» (Россия, г. Электросталь) и имеющий чрезвычайно высокую прочность (более 95%) при существенно развитом объеме сорбирующих пор (более 0,7 см³/г).

Технические характеристики новых АУ марок ФАС-3 и Norit RB-2, а также используемого в настоящее время на Оренбургском ГПЗ угля марки АГ-3 приведены в таб. 1.

Как видим из данных таб. 1, ФАС-3 и Norit RB-2 имеют значительно более высокую механическую прочность.

Характеристика используемого в экспериментах аминового раствора с установки сероочистки Оренбургского ГПЗ приведена в таб. 2.

Показатель	АГ-3	ФАС-3	Norit RB-2
Насыпная плотность, г/см ³	0,46	0,47	0,52
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,81	0,98	0,66
Адсорбционная активность по йоду, %	60,35	86,07	54,6
Массовая доля золы, %	19,7	1,5	3,4
Прочность при истирании, %	62,02	97,41	89,28
Содержание воды, %	1,53	0,89	2,21

Таб. 1 — Технические характеристики активных углей

№	Соединение	Линейный размер, Å	Содержание в растворе, % масс.
1	Вода	2,2	51,79
2	МДЭА	5,7	12,39
3	ДЭА	5,8	24,66
4	МДЭГ	5,3	0,08
5	МТрЭГ	5,8	4,56
6	МТеЭГ	6,2	1,66
7	Неопознанные компоненты	4,5–21,6	4,86

Таб. 2 — Характеристика аминового раствора

Марка угля	Адсорбционная емкость, мл		
	Свежий уголь	Первая регенерация	Вторая регенерация
Norit RB-2	19750	15000	13100
ФАС-3	26300	18900	15520
АГ-3	13570	9200	7000

Таб. 3 — Адсорбционная емкость активных углей

Марка АУ	Стадия АУ	Насыпная плотность, г/дм ³	Прочность по ГОСТ 16188-70, %	Объем пор, см ³ /г		Адсорбционная активность по йоду, мг/г
				суммарный	микро	
ФАС-3	исходный	466	96,3	0,97	0,44	780
	после 3-ей регенерации	481	95,7	0,94	0,48	740
Norit RB-2	исходный	552	92,4	0,65	0,32	580
	после 3-ей регенерации	554	92,1	0,65	0,35	650
АГ-3	исходный	540	84,0	0,77	0,24	550
	после 3-ей регенерации	544	82,6	0,73	0,24	410

Таб. 4 — Технические характеристики активных углей: исходного и после третьей регенерации

Марка угля	Свежий уголь	Паровая регенерация	1 реактивация	2 реактивация	3 реактивация
Norit RB-2	19750	14370	19000	19230	18810
ФАС-3	26300	20560	24680	17600	24020
АГ-3	13570	10630	13010	12600	12400

Таб. 5 — Адсорбционная емкость свежих, регенерированных и реактивированных углей в мл очищенного до проскока аминного раствора

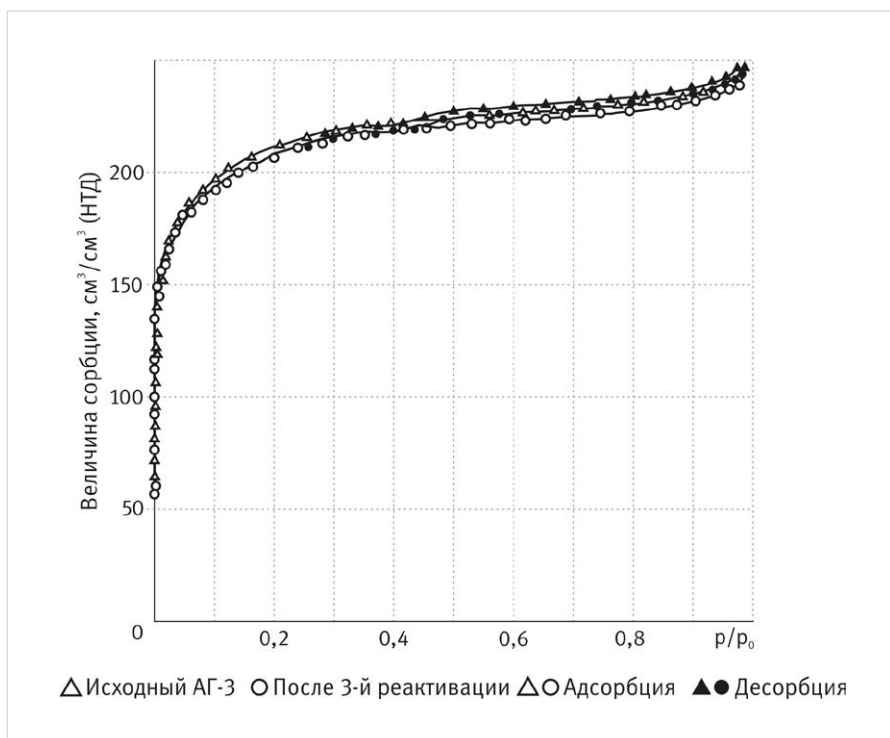


Рис. 1 — Адсорбция азота на АГ-3 при 77 К

Важно, прежде всего, четко различать существо понятий «реактивация» и «регенерация» активных углей. *Регенерация* — одна из стадий технологического процесса использования активного угля (например, в рекуперации растворителей), обеспечивающая (обычно непосредственно в адсорбере) частичное восстановление его адсорбционных свойств перед следующим циклом адсорбции. *Реактивация* — полное восстановление адсорбционных свойств выведенного из технологического цикла отработанного активного угля путём высокотемпературной (750–900°C) парогазовой обработки в специальных печах. Реактивации подвергают, как правило, гранулированные активные угли, хотя иногда целесообразна и реактивация порошковых активных углей. Процесс реактивации имеет свои особенности, определяемые спецификой того или иного производства, использующего активные угли. [2]

Для определения адсорбционной активности (ёмкости) свежих, регенерированных и реактивированных АУ была собрана лабораторная установка с адсорбционной колонкой, заполняемой 100 г угля. Отработанный амин пропускали через колонку со скоростью 1,5 с-1. Сигналом к тому, что адсорбент насытился, служила яркая окраска аминного раствора на выходе из колонки, т.к. до этого времени он выходил прозрачным ввиду поглощения высокомолекулярных окрашенных примесей активным углём. Адсорбционную емкость углей оценивали по количеству мл очищенного аминного раствора до появления цветности.

Регенерацию насыщенного высокомолекулярными примесями АУ осуществляли острым водяным паром с температурой 100–115°C. Затем образец сушили и повторно загружали в адсорбционную колонку для оценки адсорбционной ёмкости по изложенной выше методике. В таб. 3 приведены результаты оценки адсорбционной ёмкости свежих АУ и после регенерации паром, выраженной в мл очищенного до проскока аминного раствора.

Как следует из данных таб. 3, адсорбционная ёмкость у ФАС-3 и Norit RB-2 оказалась в 1,9–2,1 раза выше, чем у АГ-3 после таких же двух паровых регенераций. Однако важным является то обстоятельство, что адсорбционная ёмкость после второй регенерации у всех типов углей снизилась в 1,5–2 раза, что в реальности требует замены отработанного угля на свежий.

Исследование реактивации отработанных АУ проводили в лаборатории активных углей ОАО «ЭНПО «Неорганика». Отработанный активный уголь перед направлением на реактивацию был подвергнут обработке водяным паром (Т = 110–115 °С, в течение 30–40 мин) для удаления основного количества блокирующих пористую структуру высокомолекулярных органических соединений.

Анализ результатов исследований отработанных АУ показал уменьшение суммарного объема пор и объема сорбирующих микропор в 1,5–2,0 раза, что привело к резкому снижению адсорбционной активности по йоду — тестовому веществу при оценке качества активных углей, применяемых для очистки жидких сред.

Термическая реактивация перегретым водяным паром в электропечи с вращающейся ретортой диаметром 52 мм при

температуре 900°C в течение 40 мин. После проведения процесса реактивации АУ снова направляли на очистку аминного раствора на лабораторной установке (см. стр.), а затем, после его отработки, снова направляли на вторую реактивацию, далее снова направляли уголь на очистку аминного раствора, а затем снова, после его отработки, направляли на третью реактивацию и далее снова на очистку аминного раствора – на этом эксперимент заканчивали. Характеристики активных углей после третьей реактивации приведена в таб. 4.

Как следует из данных, приведенных в таб. 4, термическая парогозовая реактивация позволяет полностью восстанавливать пористую структуру и адсорбционную активность угля; механическая прочность при этом практически не изменяется. Выход готового продукта составил 92% у АГ-3 и 98 % у ФАС-3 и Norit RB-2.

Реактивированные угли были подвергнуты анализу по очистке аминного раствора на лабораторной адсорбционной установке.

Результаты тестирования приведены в таб. 5, где в мл указано количество амина, очищенного конкретным АУ до проскока (по явления окрашенной жидкости).

Как следует из приведенных в таб. 5 данных, термическая реактивация перегретым водяным паром позволяет даже после трех применений сохранять адсорбционную емкость по очистке аминного раствора от

примесей на уровне 96,4% для Norit RB-2, 91,2 % для ФАС-3 и 91,3% для АГ-3 и имеет тенденцию к стабилизации на этом уровне. Однако в абсолютных величинах адсорбционная емкость у ФАС-3 оказалась на 22% больше, чем у Norit RB-2 и на 48% больше, чем у АГ-3.

Подтверждением полноты восстановления пористой структуры АУ может служить измерение изотерм адсорбции азота на исходном угле и после 3-ей реактивации. На рис. 1 приведены такие изотермы, измеренные на приборе ASAP 2020 для активного угля АГ-3.

Видно, что у обоих образцов АГ-3, исходного и после 3-ей реактивации, изотермы адсорбции практически совпадают, что свидетельствует о полном вскрытии объема сорбирующих микропор. Аналогичные результаты были получены также и на активных углях ФАС-3 и Norit RB-2. Это позволяет прогнозировать гораздо большее число возможных циклов реактивации (чем исследовано) для восстановления адсорбционной активности применяемых АУ и их повторного использования.

Итоги

Данное исследование показало, что отработанный в очистке аминных растворов АУ может быть реактивирован восстановления его адсорбционных свойств и повторно эффективно использован. Кроме того, решается

важная экологическая проблема по предотвращению загрязнения литосферы токсичными твердыми отходами отработанного АУ.

Выводы

Таким образом, приведенные исследования показали:

1. Термическая паровая реактивация позволяет полностью восстанавливать пористую структуру активных углей, используемых в очистке аминных растворов и стабильно обеспечивать адсорбционную емкость на уровне 91–96% от емкости свежего АУ.
2. Минимальная потеря прочности при истирании (1,0–1,5%) и высокий выход реактивированного продукта на уровне 98% свидетельствуют об экономической эффективности процесса реактивации
3. Новый отечественный высокопрочный активный уголь с развитой структурой сорбирующих пор марки ФАС-3 не уступал по своим эксплуатационным характеристикам импортному Norit RB-2, а в ряде случаев и превосходил его и был значительно лучше марки АГ-3.

Список литературы

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Metallurgy, 2000. 351 с.
2. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Менделеева, 2012. 308 с.

Reactivation of waste active carbons in gas-production industry

UDC 665.62

Authors:

Alexandre N. Mokshaev — prime deputy of General Director – chief engineer¹

Viktor M. Mukhin — Sc.D., professor, head of the laboratory²; victormukhin@yandex.ru

Sergey N. Filimonov — deputy director of Informational Technical Center¹

¹Ltd "Gazprom dobycha Orenburg", Orenburg, Russian Federation

²JSC "ENPO "Neorganika", Electrostal, Russian Federation

Abstract

The efficiency of desulphurization of natural gas is largely determined by the purity of the used amine solvents. The removal from these solutions of high molecular weight impurities is entirely dependent on the quality of active carbon (AC) used for cleaning. On the other hand, AC wastes are disposed in dumps, which deteriorates both the economy of the desulfurization process and creates the problems of pollution of the lithosphere. The authors conducted the evaluation of new high-strength AC for cleaning amine solutions and developed a technology for coal reactivation, allowing its repeated use in this technology.

Materials and methods

For this work was used amine solution of desulfurization unit Orenburg GPP. Laboratory

absorption unit for purification spent amine solutions with active carbon was designed. Pilot electric furnace with rotating retort diameter of 52 mm for the reactivation process was designed and built.

Results

This study showed that spent active carbon can be reactivated and restore its adsorption properties and re-used effectively. In addition, an important environmental problem is solved for the prevention of pollution of the lithosphere from toxic solid waste of spent carbon.

Conclusions

The performed tests showed next:

1. Thermal steam activation allows completely restore the porous structure of adsorption carbons used for amine solutions

treatment. Also thermal steam activation allows keeping stable adsorption capacity at level 91–96% of origin active carbon capacity.

2. Minimum strength loss from attrition (1,0–1,5%) and high output of re-activated product at level 98% proved the economic efficiency of reactivation process.
3. The new domestic extra-strong active carbon branded FAS-3 with advanced structure of sorption porous spaces does not lose its operation properties before foreign Norit RB-2. At some points the FAS-3 surpass Norit RB-2 and was significantly better than active carbon branded AG-3.

Keywords

desulfurization, amine solutions, active carbon, regeneration, reactivation, adsorption activity (capacity)

References

1. Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. *Aktivnye ugli Rossii* [Active carbons of Russia] Moscow: *Metallurgiya*, 2000, 351 p.

2. Mukhin V.M., Klushin V.N. *Proizvodstvo i primeneniye uglerodnykh adsorbentov* [Production and application of carbon adsorbents].

Moscow: Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2012, 308 p.