

ИСПЫТАНИЕ НОВЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ АУ-Т И АУ-К ИЗ
МЕСТНОГО СЫРЬЯ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ОТРАБОТАННОГО МДЭА НА
ГАЗЛИНСКОМ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ

Л.Н.Орипова

Старший преподаватель кафедры Нефтегазового дела
Каршинского инженерно-экономического института.

E-mail: oripovalobar@gmail.com.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.10277540>

Аннотация. Предпосылки проблемы. Производство активированных углей (АУ) неуклонно возрастает, а области их применения непрерывно расширяются. В Узбекистане имеются четыре основных газоперерабатывающих заводов, которых на установках аминовой очистки природного газа от кислых компонентов для фильтрации отработанных аминовых растворов, таких как диэтаноламин (ДЭА) и метилдиэтаноламин (МДЭА) применяются активированные угли: марки АГ-3, НХ-30 и др.

Надо учитывать, что эти активированные угли являются зарубежного происхождения и импортируются за валюты.

Ключевые слова: пенообразование, пенообразующие вещества, метилдиэтаноламин, фильтрация, активированный уголь, тутовник, клен, карбонизат, активатор, парогенератор, регенерация.

TESTING NEW ACTIVATED CARBON AU-T AND AU-K FROM LOCAL RAW
MATERIALS DURING FILTRATION OF SPENT MDEA AT THE GAZLINSKY GAS
PROCESSING PLANT

Abstract. Background of the problem. The production of activated carbons (AC) is steadily increasing, and their areas of application are continuously expanding. There are four main gas processing plants in Uzbekistan, where activated carbons are used in plants for amine purification of natural gas from acidic components to filter spent amine solutions, such as diethanolamine (DEA) and methyldiethanolamine (MDEA): grades AG-3, HX-30, etc.

It must be taken into account that these activated carbons are of foreign origin and are imported for foreign currency.

Key words: foaming, foaming agents, methyldiethanolamine, filtration, activated carbon, mulberry, maple, carbonate, activator, steam generator, regeneration.

Цель. В настоящей работе ставилась цель – испытание новых активированных углей АУ-Т и АУ-К из местного сырья при фильтрации отработанного МДЭА.

Методология. Для получения образцов активированных углей проведена карбонизация древесины тутовника и клена в лабораторном трубчатом реакторе электрическим обогревом без доступа воздуха и полученные карбонизаты активированы водяным паром в течении 4-6 часов. Для испытания полученных образцов активированных углей при фильтрации отработанного раствора МДЭА, также анализа физико-химических и технических свойств очищенного раствора на Газлинском газоперерабатывающем заводе применены методы анализа, согласно Государственным стандартам и заводского регламента.

Научная новизна. Новые образцы активированных углей на основе тутовника (АУ-Т) и клена (АУ-К) показали наилучшие результаты по адсорбционным свойствам и очищающими способностями при сравнении с характеристиками заводского, импортного активированного угля марки АГ-3 (Россия).

Полученные данные. Карбонизация древесины тутовника и клена проведена в диапазоне температур 300-500°C в реакторе, помещенном в электрическую печь с регулируемым нагревом. Полученные карбонизаты активированы водяным паром в течении 4-6 часов при температурах 700-800°C. После процесса активации определены физико-химические и адсорбционные свойства полученных образцов активированного угля. При этом получены следующие результаты: насыпная плотность (г/дм³) – 377-187, активность по йоду, (%) – 30.2-50.6, зольность (%) – 8.45-9.67, адсорбционная активность по бензолу (г/100 г) – 1.45-2.11.

После фильтрации отработанного (насыщенный) и регенерированного раствора МДЭА с помощью активированными углями АУ-Т и АУ-К определены физико-химические и технические характеристики очищенного раствора и получены следующие результаты: концентрация раствора (%) – 26.7-34.0, количество H₂S, (моль/моль) – 0.02-0.04, количество CO₂, (моль/моль) – 0.01-0.27, pH – 9.35-10.41, количество минералов, (мг/л) – 6373-7942, плотность, (кг/м³) – 1029-1058.

Заключение:

получены новые виды активированных углей из древесины тутовника и клена; активированные угли АУ-Т и АУ-К показали наилучшие результаты по адсорбционными свойствами и очищающими способностями при сравнении с характеристиками заводским, импортным активированным углем марки АГ-3.

Введение. В последние годы в Узбекистане интенсивно наращивается добыча природного газа и газового конденсата. На газоперерабатывающих заводах Республики для очистки природного газа от кислых компонентов широко применяется абсорбционный метод очистки с использованием различных аминовых растворов, таких как диэтаноламин (ДЭА) и метилдиэтаноламин (МДЭА) [1-3].

При эксплуатации алканоломинов часто наблюдаются проблемы, связанные с их вспениванием [4-7]. Такие проблемы наблюдались на всех газоперерабатывающих заводах Республики, где собрано несколько тысячи тонн использованных и пришедших в негодность алканоломинов. Надо учитывать, что эти алканоломины не производятся в Республике. По информации АО «Узбекнефтегаз» для очистки природного газа в 2021 году импортировано 312 тонн ДЭА и 3522 тонн МДЭА стоимостью соответственно 1780 и 1950 долларов США за тонну [8,9].

Для регенерации и предотвращения вспенивания использованных растворов алканоломина они очищаются методом адсорбции с использованием активированного угля [10-12]. На установках аминовой очистки природного газа от кислых компонентов газоперерабатывающих заводах Республики для адсорбционной очистки регенерированных аминовых растворов применяются активированные угли: марки АГ-3 (Россия), НХ-30 (Китай) и Chemveron. Потребность по этим углям в Узбекистане составляет около 300 т/год. Эти активированные угли тоже не производятся в Республике и

импортируются за валюту стоимостью 2500-3000 долларов США за тонну, соответственно. Наряду с этим на территории Республики ежегодно выращивается хлопок, в результате чего образуются многотоннажные отходы – стебля хлопчатника. А также большая часть территории Республики занимает посевные поля, где на окраинах этих полей можно выращивать тутовник, тополь, клен и другие деревья, которые могут служить хорошим сырьем для получения активированного угля [13-17].

В настоящей работе ставилась цель – получение образцов активированного угля из древесины тутовника, клена и испытание их при фильтрации отработанного МДЭА на Газлинском газоперерабатывающем заводе.

Методы и материалы. Процесс карбонизации древесины тутовника и клена производили в лабораторном трубчатом реакторе емкостью 0.25 м³ с электрическим обогревом без доступа воздуха (рисунок) [18-20]. Переработке подвергали фракции 0.2-5.0 мм и высушенных при 110°C в течение часа. После загрузки подсушенных гранул верхняя часть реактора герметично закрывалась, а нижняя имела трубчатый отвод для вывода смолаобразных и газообразных продуктов термического пиролиза.

Процесс карбонизации проводили при температуре 300-500°C, которая контролировалась с помощью термопары, находящейся в средней части реактора. Скорость подъема температуры составляла 7-10°C в минуту.

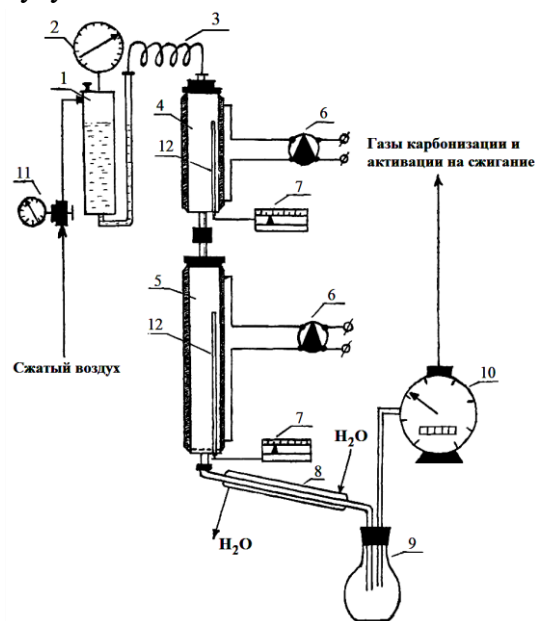


Рисунок. Лабораторная установка получения активированных углей из органического сырья: 1 – емкость для воды; 2 – манометр (образцовый); 3 – медный капилляр; 4 – парогенератор; 5 – печь карбонизации и активации; 6 – латоры; 7 – милливольтметры; 8 – холодильник; 9 – приемник; 10 – газовый счетчик; 11 – стабилизатор давления; 12 – карман термопары

По достижению необходимой температуры эксперимента образец выдерживали в реакторе в течение 1-2 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Выделяющиеся

газообразные продукты пиролиза выводили из реактора по газоотводной трубке и направляли в охлаждаемый конденсатор для конденсации паров воды и смол.

Процесс активации карбонизата проводили в том же реакторе (рисунок). Для проведения активации карбонизованные гранулы загружали в трубчатый реактор, который продували потоком газообразного азота в течение 15 мин для удаления кислорода из зоны реакции. Верхний фланец реактора снабжен патрубком для входа перегретого водяного пара, а нижний имеет патрубок для отвода парогазовой смеси. Перегретый пар, необходимый для активации получали в парогенераторе. Расход водяного пара, идущего на активацию, регулировали количеством воды, поступающего в парогенератор, за счет изменения скорости её истечения в капилляре в зависимости от давления над водой, создаваемого в дозирующей емкости с помощью азота. Температуру активации регулировали нагревом реактора и парогенератора. Нагрев образца проводили до конечной температуры активации, которая находилась в интервале 700-800°C. При достижении заданной температуры в реактор подавали водяной пар из генератора в течение 4-6 ч. Объем газов активации, содержащих водород, оксиды углерода, метан после отделения от непрореагировавших паров воды измеряются газовым счетчиком, а химический состав – методом хроматографии с использованием угольной колонки и детектора теплопроводности.

После термообработки полученного активированного угля его оставляли остывать до комнатной температуры без доступа воздуха.

Для испытания полученных образцов активированных углей при фильтрации отработанного раствора МДЭА, также анализа физико-химических и технических свойств очищенного раствора на Газлинском газоперерабатывающем заводе применены методы анализа, согласно Государственным стандартам и заводского регламента.

Результаты и обсуждение. При получении нами образцов активированного угля путем карбонизации древесины тутовника и клена с последующей паровой активацией угля получены следующие результаты (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Условия и результаты карбонизации древесины тутовника и клена

Образцы	Температура процесса, °C	Вес сырья, г	Вес карбонизата, г	Насыпная плотность, г/дм ³	Зольность, %	Адсорбционная активность по C ₆ H ₆ , г/100 г
АУ-Т	300	1000	613	524	4.8	0.24
	400	1000	521	507	5.2	0.46
	500	1000	405	482	6.1	0.52
АУ-К	300	1000	576	516	4.2	0.87
	400	1000	453	463	4.5	1.18

	500	100 0	345	368	5.3	1.35
--	-----	----------	-----	-----	-----	------

Полученные карбонизаты древесинного сырья активированы водяным паром. Условия и результаты активации показаны в табл. 2.

Таблица 2

Условия и результаты паровой активации карбонизатов древесины тутовника и клена

Образцы	Температура, °C	Время выдержки, ч.	Степень обгара, %	Насыпная плотность, г/дм ³	Активность по йоду, %	Зольность, %	Адсорбционная активность по C ₆ H ₆ , г/100 г
АУ-Т	700	6	35	377	30.2	8.45	1.45
	800	4	52	270	48.5	10.51	1.87
АУ-К	700	6	43	258	36.2	8.26	1.65
	800	4	58	187	50.6	9.67	2.11

Полученные экспериментальные результаты, приведенные в табл. 1, позволили констатировать, что удовлетворительными условиями карбонизации древесины тутовника и клена являются продолжительность 1 ч при 500°C.

На основе полученных данных (табл. 2), констатировано, что оптимальными условиями активации карбонизатов древесины тутовника и клена температура 800°C, продолжительность процесса 4 ч.

Сравнены некоторые характеристики полученных образцов активированного угля: АУ-Т и АУ-К с известным промышленным активированным углем марки АГ-3 (табл. 3).

Таблица 3

Некоторые сравнительные характеристики активированных углей

Наименование показателей	Активированные угли		
	АГ-3 (контроль)	АУ-Т	АУ-К
Насыпная плотность, г/дм ³	450	270	187
Адсорбционная активность по C ₆ H ₆ , г/100 г	1.23	1.87	2.11
Активность по йоду, %	43.0	48.5	50.6
Прочность на раздавление, Кг/гранул	0.8	1.0	0.9
Зольность, %	14-16	8-10	8-9

На основании данных, представленных в таблице 3, научно доказано, что образцы активированного угля, полученные из местного сырья древесины тутовника АУ-Т и клена АУ-К, превосходят по адсорбционным свойствам активированный уголь АГ-3, импортируемый из Российской Федерации, который в настоящее время используется в существующих газоперерабатывающих заводах нашей республики. Проведенные

исследования позволяют рекомендовать этих образцов для фильтрации аминоспиртов (МЭА, ДЭА, МДЭА), отработанных при очистке природного газа.

Полученные новые образцы активированного угля АУ-Т и АУ-К испытаны при фильтрации отработанного (насыщенный) и регенерированного раствора МДЭА на Газлинском газоперерабатывающем заводе. После фильтрации определены физико-химические и технические характеристики очищенного раствора. Полученные результаты приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

Результаты анализа насыщенного раствора МДЭА

№	Образцы	Концентрация, %	Количество H ₂ S, мол/мол	Количество CO ₂ , мол/мол	pH	Количество минералов мг/л	Плотность
1.	Насыщенный раствор	33.9	0.06	0.36	9.30	6483	1.055
Результаты после фильтрации							
2.	АГ-3	31.2	0.03	0.25	9.32	6465	1.057
3.	АУ-Т	32.6	0.04	0.26	9.35	6373	1.058
4.	АУ-К	34.0	0.04	0.27	9.40	6427	1.058

Таблица 5

Результаты анализа регенерированного раствора МДЭА

	Образцы	Концентрация, %	Количество H ₂ S, мол/мол	Количество CO ₂ , мол/мол	pH	Количество минералов мг/л	Плотность
1.	Регенерированный раствор	26.4	0.006	0.35	9.36	7846	1.034
Результаты после фильтрации							
2.	АГ-3	26.7	0.003	0.01	10.26	7735	1.032
3.	АУ-Т	26.8	0.004	0.02	10.36	7243	1.029
4.	АУ-К	26.7	0.002	0.01	10.41	7942	1.034

Как видно из результатов испытаний, представленных в таблицах 4 и 5, после фильтрации насыщенного и регенерированного раствора МДЭА с помощью активированными углями АУ-Т и АУ-К содержание пенообразующих и коррозионно-активных компонентов в растворе уменьшились следующем порядке: H₂S – от 0,006 до 0,002 моль/моль; CO₂ – от 0,35 до 0,01 моль/моль; минералы – от 7846 до 7243 мг/л. Приведенные выше результаты показывают, что pH раствора после фильтрации увеличился с 9,36 до 10,41, что свидетельствует об уменьшении пенообразующих компонентов.

Закключение. Сравнение собственных экспериментальных данных с литературными показала, что полученными нами образцы активированного угля из местного сырья АУ-Т и АУ-К по адсорбционной активности и другим физико-химическим параметрам находится на уровне известного активированного угля АГ-3, который является одним из самых

качественных углей мирового промышленного производства. По результатам испытаний доказано, что фильтруемость этих активированных углей превосходит фильтруемость импортируемого из РФ активированного угля типа АГ-3, который используется для фильтрования раствора МДЭА в Газлинском газоперерабатывающем заводе.

Таким образом, выполненные исследования демонстрируют целесообразность переработки древесины тутовника и клена в Республике на углеродные адсорбенты, различного назначения.

REFERENCES

1. Орипова Л.Н., Хайитов Р.Р. Получение активированного угля из древесного и косточкового сырья // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2021. – № 9(90). – С. 14-17.
2. Бахрамов Н.И., Тешаева М.Ш., Хайитов Р.Р. Разработка метода получения активированного угля из местного сырья для адсорбционной очистки отработанных аминовых растворов // «Science and Education» scientific journal. – Volume 3. – Issue 4. 2022. – P. 377-383.
3. Ахадов А.А., Муродов М.Н., Хайитов Р.Р., Орипова Л.Н., Тошкузиев Т.М. Определение структурно-сорбционных свойств активированного угля, полученного из скорлупы косточек урюка // «Science and Education» scientific journal. – 2021. – Т. 2. – №. 1. – С. 52-58.
4. Чудиевич Д.А. Совершенствование технологии пеногашения на установках аминовой сероочистки углеводородных газов: Автореф. дис. к.т.н. – Астрахань, 2000. – 25 с.
5. Агаев Г.А. Борьба с пенообразованием в процессе аминовой очистки природного газа. – М.: ВНИИЭгазпром. 1979. – 33 с.
6. Стрижов И.Н. Добыча газа. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 376 с.
7. Патент РФ № 2198722 – Способ предотвращения пенообразования аминовых растворов / Лыкова Л.Ф., Пестовников О.Д., Прохоров Е.М., Тараканов Г.В., Чудиевич Д.А. Подача заявки: 08.06.2001, публикация патента: 20.02.2003.
8. Oripova L.N., Khayitov R.R. Research of foaming characteristics of DEA and MEA // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, 2022. – Vol. 9. – Issue 5. – P. 19328-19333.
9. Хайитов Р.Р. Разработка технологии получения активированного угля из местного сырья для очистки отработанных аминовых растворов: Автореферат дисс. д.т.н. – Ташкент, 2019. – 67 с.
10. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение (пер. с нем.). – Л.: Химия, 1984. – С. 215.
11. Weltia N., Bondar-Kunzea E., Singerb G., Tritthardt M., Zechmeister-Boltensterne S., Heina T., Pinay G. Large-scale controls on potential respiration and denitrification in riverine floodplains // ELSEVIER. – 2012, Marth. – P. 73-84.

12. Ansa E.D.O., Lubberdingb H.J., Ampofoa J.A., Amegbea G.B., Gijzenb H.J. Attachment of faecal coliform and macro-invertebrate activity in the removal of faecal coliform in domestic wastewater treatment pond systems // ELSEVIER. – 2012, Marth. – P. 35-41.
13. Салимов И.Р., Муродова Ю.М., Муродов М. Н., Тиллоев Л.И., Хайитов Р.Р. Определение оптимального режима получения активированного угля из скорлупы косточек фруктов для очистки алканоламинов // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. – Москва (РФ), 2020. – № 7 (76). – С. 77-81.
14. Хайитов Р.Р., Шерматов Б.Э., Эшонкулов У.У., Нарметова Г.Р. Карбонизация косточек урюка и паровая активация карбонизата с целью получения активированного угля // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2017. – № 3. – С. 65-694.
15. Хайитов Р.Р., Эшонкулов У.У., Нарметова, Г.Р. Активированные угли из местного сырья для регенерации алканоламинов очистки природного газа взамен сорбента АГ-3 // Научно-технический журнал «Мир нефтепродуктов». Вестник нефтяных компаний. – Москва (РФ), 2016. – № 11. – С. 43-46.
16. Khayitov R., Narmetova G. Production of activated coal from the pits of apricots and peach for the adsorption purification of the waste Diethanolamine // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences «East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH. – Vienna, 2016. – № 7-8. – P. 67-706.
17. Хайитов Р.Р., Наубеев Т.Х., Сапашов И.Я., Хайдаров Б.А., Абдикамолов Д.Х. Определение физико-химических и адсорбционных характеристик нового активированного угля из косточек урюка // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. – Москва (РФ), 2017. – № 2 (35).
18. Khayitov R., Narmetova G. Regeneration of alkanolamines used in natural gas purification // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – Bulgaria, 2016. –V.51. – № 3. – P. 12-16.
19. Khayitov R., Narmetova G., Shermatov B. Regeneration of activated carbon used in adsorption purification of alkanolamines // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences «East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH. – Vienna, 2016. – № 7-8. – P. 75-77.
20. Шерматов Б.Э. Разработка технологии получения рекуперационных и осветляющих сорбентов из хлопкового лигнина: дисс. на соискание научной степени канд. тех. наук. – Т.: Узбекский научно-исследовательский институт химической технологии и катализа, 1994. – 117 с.