

*Тиллоева Ш.Ф.,
ассистент кафедры "Нефтегазовое дело"
Бухарский инженерно-технологический институт
Узбекистан, г. Бухара*

ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ ГАЗОВ И ОСУШКА ИХ ЦЕОЛИТАМИ

***Аннотация:** В статье проанализированы способы восстановления адсорбционной способности цеолитов при адсорбционной осушки природных газов и даны рекомендации по их совершенствованию. Адсорбционные свойства и способность к регенерации этих адсорбентов определяются в основном химическим состоянием их поверхности и характером пористости. Переходные поры заполняются полностью при достаточно высоких парциальных давлениях пара сорбируемого компонента. При исследовании кинетики десорбции определили взаимосвязь этого процесса с равновесным на примере осушки газовых потоков на цеолитах.*

***Ключевые слова:** адсорбент, цеолит, абсорбционная способность, пористость, твердость, удельная поверхность, природный газ, относительная влажность, абсолютная влажность.*

***Abstract:** The article analyzes the methods of restoring the adsorption capacity of zeolites during adsorption drying of natural gases and provides recommendations for their improvement. The adsorption properties and the ability to regenerate these adsorbents are determined mainly by the chemical state of their surface and the nature of porosity. The transition pores are filled completely at sufficiently high partial vapor pressures of the sorbed component. When studying the kinetics of desorption, the relationship of this process with the equilibrium one was determined by the example of drying gas flows on zeolites.*

Keywords: *adsorbent, zeolite, absorbency, porosity, hardness, specific surface, natural gas, relative humidity, absolute humidity.*

Газ в пластовых условиях насыщен парами влаги до равновесного содержания. При добыче газа в технологических схемах промышленной обработки происходит изменение термодинамических условий (давление, температура), при которых конденсируются пары влаги. Выпавшая капельная влага вызывает осложнения как в технологических элементах установок промышленной подготовки газа, так и при транспортировании его по магистральным газопроводам. Основное осложнение – образование гидратных пробок, которые приводят к созданию аварийных ситуаций. Поэтому перед подачей природного газа в магистральные газопроводы или на глубокую низкотемпературную переработку газ осушают.

Влагосодержанием газа называется отношение массового количества влаги, содержащейся во влажном газе, к массовому количеству сухого газа.

Абсолютная влажность – величина парциального давления водяного пара (p_n) во влажном газе. Иногда абсолютной влажностью называют массу водяного пара, содержащегося в 1 м^3 влажного газа, выраженного в граммах. Численно эти две величины – парциальное давление водяного пара в миллиметрах ртутного столба и масса водяного пара в граммах на 1 м^3 влажного газа – почти равны друг другу, а при температуре $16,5 \text{ }^\circ\text{C}$ строго равны друг другу.

Относительной влажностью газа называется отношение массы водяного пара (проценты или доли), фактически находящегося в газовой смеси, к массе насыщенного пара, который мог бы быть в данном объеме при той же температуре. Относительную влажность φ можно также выразить в виде отношения парциального давления водяного пара p_n , содержащегося во влажном газе, к давлению насыщения водяного пара p_s при данной

температуре (т.е. к максимально возможному парциальному давлению водяного пара при этой температуре):

$$\varphi = \frac{p_n}{p_s}.$$

Величина φ обычно выражается в процентах. Поскольку $0 \leq p_n \leq p_s$, то $0 \leq \varphi \leq 100\%$. Для абсолютно сухого газа $\varphi = 0$, для насыщенного газа $\varphi = 100\%$.

Температура, при которой в данной газовой смеси происходит образование капель воды, называется точкой росы. В промышленной практике широкое применение получили углеродные и минеральные адсорбенты. К первым относят активные угли, ко вторым — силикагели, алюмогели, цеолиты. Адсорбционные свойства и способность к регенерации этих адсорбентов определяются в основном химическим состоянием их поверхности и характером пористости. Пористые адсорбенты могут иметь макропоры, переходные поры и микропоры. Радиусы пор условно принимаются следующими. Макропоры имеют средние радиусы более 10^{-7} м, т. е. свыше 1000 Å, и удельную поверхность (отнесенную к единице массы адсорбента) 0,5—2,0 м²/г. Малая величина удельной поверхности свидетельствует о том, что макропоры не играют заметной роли в величине адсорбции, однако они являются транспортными каналами, по которым адсорбируемые молекулы проникают в глубь гранул адсорбента.

Переходные поры имеют эффективные радиусы в интервале от $(1,5 \div 1,6) \cdot 10^{-9}$ до 10^{-7} м, т. е. от 15-16 до 1000 Å, что значительно превышает размеры обычно адсорбируемых молекул. Удельные поверхности переходных пор могут достигать 400 м²/г. Переходные поры заполняются полностью при достаточно высоких парциальных давлениях пара сорбируемого компонента.

Средние радиусы микропор находятся в области ниже $(1,5 \div 1,6) \cdot 10^{-9}$ м, т. е. <15—16 Å. По размерам микропоры соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. Энергия адсорбции в микропорах значительно выше, чем при адсорбции в переходных порах и макропорах, вследствие чего

происходит резкое повышение адсорбционной способности в области малых концентраций целевого компонента. Адсорбция в микропорах при этом приводит к их объемному заполнению молекулами адсорбата. Одним из основных параметров микропор является их объем. Удельный объем микропор (отнесенный к единице массы адсорбента) составляет примерно $(1 \div 6) * 10 \text{ м}^3/\text{кг}$, или $0,1—0,6 \text{ см}^3/\text{г}$.

Цеолиты (молекулярные сита) — алюмосиликаты, содержащие в своем составе окислы щелочных и щелочноземельных металлов и отличающиеся строго регулярной структурой пор. Этот сравнительно новый тип адсорбентов подразделяется на природные и синтетические цеолиты.

Синтетические молекулярные сита отличаются от других адсорбентов практически идеально однородной микропористой структурой и способностью избирательно адсорбировать молекулы малых размеров при низких концентрациях адсорбируемого компонента. В Узбекистане наибольшее применение получили синтетические молекулярные сита марок КА, NaA, CaA, NaX, CaX. Первый индекс марки цеолитов соответствует форме катионов (например, K^+ , Ca^{2+} , Na^+), а второй обозначает тип кристаллической решетки. Цеолиты имеют следующие размеры входных «окон»:

Цеолит	КА	NaA	CaA	CaX	NaX
Размер входных	$3 * 10^{-10}(3)$	$4 * 10^{-10}(4)$	$5 * 10^{-10}(5)$	$8 * 10^{-10}(8)$	$10 * 10^{-10}(10)$
	«окон», м Å				

В промышленности выпускаются цеолиты со связующим и без него. В качестве связующих веществ используют каолиновые и бентонитовые глины или их смеси (в цеолитную массу добавляют 10—20% глины). Цеолиты

без связующего по физическим свойствам близки к обычным цеолитам, но превосходят их по механической прочности.

Как следует из сказанного выше, активные угли, силикагели и алюмогели не обладают упорядоченной кристаллической структурой и поэтому характеризуются неоднородной пористостью. Распределение пор по диаметрам у адсорбентов может быть узким (от 20 до 50 Å) и широким (от 20 до не скольких тысяч ангстремов).

Широким распределением пор отличаются, в частности, активные угли, и поры в них доступны практически для молекул всевозможных соединений. Цеолиты же, как отмечалось, имеют однородные поры (от 3 до 13 Å). Распределение пор, характерное для цеолитов, силикагелей и активных углей, условно показано на рис. 1.

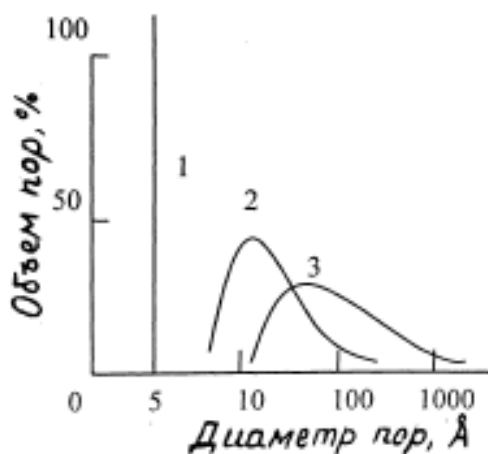


Рисунок. 1. Распределение пор по размерам в микропористых адсорбентах

В зависимости от химической природы и пористой структуры возникают различные адсорбционные силы в системе адсорбент-адсорбтив. Например, активные угли имеют неоднородную пористую структуру и однородную энергетическую структуру, выраженную действием дисперсионных сил. В отличие от них такие адсорбенты, как цеолиты, имеют строго упорядоченную структуру, однако их энергетическая структура неоднородна: помимо

дисперсионного взаимодействия в данном случае существенный вклад в адсорбцию может вносить электростатическое взаимодействие.

В последнее время в ряде работ, объясняется роль различных энергетических взаимодействий на адсорбционное равновесие на цеолитах. В частности, выявлено влияние катионов как активных центров на равновесное состояние. Авторы работы при исследовании кинетики десорбции попытались показать взаимосвязь этого процесса с равновесным на примере осушки газовых потоков на цеолитах.

Использованные источники:

1. Лукин В.Д., Анцыпович И.С. Регенерация адсорбентов. – Л.: Химия, 1993 – 216 с., ил.
2. Астахов В.Л., Дубинин М.М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 1, с. 17.
3. Сатторов, М.О. (2017). Изучения процесса хемосорбционной очистки природного газа. Научный аспект, (1-2), 199-201
4. Тураева, Х.Т., & Тиллоева, Ш.Ф. (2017). Изучение методов осушки и очистки газов растворами гликолей. Вопросы науки и образования, (3 (4)).
6. Ш.Ф.Тиллоева, К.К. Шарипов. (2022) Исследование абсорбционных свойств минеральных адсорбентов-цеолитов. Science and education scientific Journal ISSN 2181-0842 VOLUME 3, ISSUE 10 183 b.
7. Ш.Ф. Тиллоева, К.К. Шарипов Адсорбенты, применяемые при сушке газов. Science and education scientific Journal ISSN 2181-0842 8 b
8. Беринг Б.Я., Гордеева В.А., Дубинин М.М. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 1, с. 22.
9. A.Corma, D. Kumar. Micro- and Meso-porous Materials as Catalysts. In “New Trends in material Chemistry “. NATO ASI, vol. 498,1997, p.403.
10. Дж.В.Смит. Структура цеолитов. В кн «Химия цеолитов и катализ на цеолитах». Под ред. Дж.Рабо. «Мир», 1980, с.11.