

**Ю.П. Блазнин, Л.В. Максимова, В.И. Файнштейн\***

ОАО «Криогенмаш», пр. Ленина, 67, г. Балашиха, Московская обл., 143900, РФ

\*e-mail: fainshtein@cryogenmash.ru

## **ОЦЕНКА АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ БЛОКОВ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА**

*Характеристики блоков комплексной очистки воздуха (БКО), входящих в состав воздухо rozdельительных установок (ВРУ), существенно влияют на их эффективность, надежность и безопасность. Для создания БКО необходимо располагать данными о таких свойствах применяемого цеолита, как его динамическая и равновесная емкости. Для их исследования, а также организации контроля свойств цеолита NaX-БКО у его производителя и потребителя разработана методика и создана экспериментальная установка. В качестве основного компонента, содержание которого контролировалось в процессе исследования адсорбционных свойств, был выбран диоксид углерода.*

*Ключевые слова: воздухо rozdельительная установка; комплексная очистка воздуха; адсорбент; молекулярное сито; диоксид углерода; контроль.*

**Yu. Blaznin, L. Maximova, V. Fineshtein**

## **EVALUATION OF ADSORPTION PROPERTIES OF ZEOLITES DESIGNED FOR AIR FRONT-END PURIFICATION UNITS**

*The characteristics of air front-end purification units included in the structure of air separation plants essentially influence into their efficiency, reliability and safety. For creation of air front-end purification units is necessary to have the data on such properties of used zeolite as its dynamic and equilibrium capacity. For their research and also for organization of control of the properties of zeolite NaX at its manufacturer and consumer was developed the technique and was created the experimental unit. As the basic component which contents was controlling during research of adsorption properties was chosen the carbon dioxide.*

*Keywords: air separation plant; air front-end purification; adsorbent; molecular sieve; carbon dioxide; control.*

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы комплексная очистка воздуха от влаги, диоксида углерода и опасных примесей повсеместно используется в воздухо rozdельительных установках (ВРУ), создаваемых на основе циклов низкого давления. При этом эффективность очистки воздуха и надежность работы блоков комплексной очистки (БКО) в значительной степени определяют надежность и безопасность работы всей ВРУ.

В связи с этим при создании БКО необходимо использовать адсорбенты, удовлетворяющие ряду требований, которые должны контролироваться у их изготовителя и на предприятии-потребителе. При этом важно для организации контроля применять идентичные методики измерений и анализа свойств адсорбентов.

### **2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ**

Ключевым компонентом, изменение содержания которого в процессе очистки позволяет судить об эффективности работы БКО, в целом, является диоксид углерода.

Имея весьма малую упругость насыщенного пара при низких температурах, диоксид углерода уже при его сравнительно малых содержаниях в воздухе, поступающем в низкотемпературную часть установки, может вымораживаться на поверхностях теплообменников и ухудшать их показатели, а также накапливаться в жидком кислороде и неблагоприятно влиять на работу конденсаторов-испарителей.

Расчеты показывают, что для обеспечения длительной и надежной работы воздухо rozdельительных установок низкого давления среднее за цикл очистки содержание диоксида углерода в воздухе после БКО не должно превышать сотых долей  $\text{млн}^{-1}$ . Содержание же диоксида углерода в атмосферном воздухе в настоящее время находится на уровне 350–400  $\text{млн}^{-1}$ . Следовательно, в БКО необходимо снижать содержание диоксида углерода более, чем на 4 порядка.

Таким образом, для надежной и экономичной работы ВРУ требуется обеспечить очистку воздуха от диоксида углерода. При такой работе БКО производится не менее эффективная очистка воздуха и от других вредных и опасных примесей.

Для очистки воздуха от диоксида углерода и других примесей в БКО используются синтетические цеолиты типа NaX (молекулярные сита 13X), адсорбционные свойства которых по CO<sub>2</sub> определяют технико-экономические показатели БКО и ВРУ.

Как показали проведенные испытания, адсорбционные характеристики синтетических цеолитов, предлагаемых различными отечественными изготовителями, могут изменяться в достаточно широком интервале и непостоянны от партии к партии. В связи с этим считаем, что можно в блоках комплексной очистки ВРУ использовать только цеолиты, выпускаемые по специальным техническим условиям, разработанным изготовителем и предварительно согласованным с ОАО «Криогенмаш». Например, завод молекулярных сит «Реал Сорб» (г. Ярославль) выпускает цеолит синтетический гранулированный NaX-БКО именно по таким техническим условиям ТУ 2163-003-12678836-2003. Адсорбционные характеристики и прочность этого цеолита находятся на уровне лучших зарубежных образцов.

Основными адсорбционными показателями, принятыми для оценки возможности применения цеолита в БКО, являются динамическая и равновесная его емкости по диоксиду углерода. Для разработки указанных технических условий была создана специальная методика определения перечисленных адсорбционных характеристик цеолитов, которая используется при проверке качества цеолита на предприятии-изготовителе и при входном контроле в ОАО «Криогенмаш». Методика предусматривает определение динамической и равновесной емкости цеолита при адсорбции диоксида углерода из осушенного воздуха при давлении, близком к атмосферному. Схема используемой в этих целях установки представлена на рисунке.

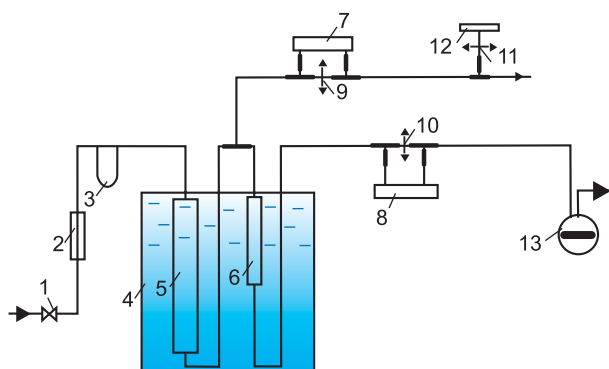


Схема установки для определения динамической и равновесной емкости цеолита при адсорбции диоксида углерода из сухого воздуха при атмосферном давлении: 1 — игольчатый вентиль; 2 — фильтр; 3 — реометр; 4 — ванна с водой; 5 — осушитель; 6 — адсорбер; 7, 8 — газоанализаторы ГИАМ; 9–11 — зажимы; 12 — влагомер типа ПРТ-19 или ИВГ-1; 13 — газовый счетчик ГСБ-400

При испытаниях атмосферный воздух после нагнетателя проходит через фильтр 2 для очистки от механических примесей, реометр 3, осушитель 5 и поступает в адсорбер 6, заполненный испытываемым цеолитом, после которого сбрасывается в атмосферу через газовый счетчик 13 марки ГСБ-400. Для очистки воздуха от влаги используется осушитель ОСВ, не адсорбирующий CO<sub>2</sub>. Для обеспечения в течение испытаний постоянной температуры осушитель и адсорбер располагаются в ванне с водой 4, температура которой поддерживается на уровне 20±0,5 °С.

Слой цеолита в адсорбере имеет размеры: диаметр — 25мм, высота — 300мм. Масса цеолита составляет примерно 100г. Перед испытаниями цеолит регенерируется при температуре 450+20°С в течение 4 ч. с одновременной продувкой сухим и очищенным от CO<sub>2</sub> газом.

Схема установки (см. рисунок) предусматривает: изменение расхода воздуха игольчатым вентилем 1; возможность определения влажности и содержания диоксида углерода в воздухе после осушителя с помощью приборов 12 и 7, а также непрерывного измерения содержания CO<sub>2</sub> после адсорбера прибором 8

В результате удастся получить данные об изменении в течение опыта расхода очищаемого воздуха, содержания диоксида углерода в потоке воздуха до и после адсорбера.

По этим данным строится выходная кривая то есть зависимость содержания CO<sub>2</sub> от продолжительности работы адсорбера, по которой определяются время, соответствующее выходу проскокового содержания CO<sub>2</sub> -5-млн<sup>-1</sup> и время работы адсорбера до проскокового содержания, равного 0,5C<sub>0</sub>, где C<sub>0</sub> — содержание CO<sub>2</sub> на входе в адсорбер в млн<sup>-1</sup>.

Далее по указанным ниже зависимостям (1) и (2) определяются динамическая A<sub>дин</sub> и равновесная емкость A<sub>см</sub> исследованного цеолита:

$$A_{дин} = (C_0 \times V_6 \times T_5 \times 0,001) / G_{adc} ; \quad (1)$$

$$A_{см} = (C_0 \times V_6 \times T_{0,5} \times 0,001) / G_{adc} , \quad (2)$$

где  $V_e$  — расход воздуха через адсорбер,  $\text{дм}^3/\text{мин}$ ;  $T_5$  — время работы адсорбера в мин. до проскокового содержания  $\text{CO}_2=5 \cdot 10^{-6}$ ;  $G_{\text{адс}}$  — масса сухого адсорбента, г;  $T_{0,5}$  — время работы адсорбера в мин. до проскокового содержания, равного  $0,5C_0$ .

Необходимо отметить, что, хотя рассматриваемая методика предназначена для оперативного контроля адсорбционных характеристик цеолитов, полученные результаты после дополнительной их обработки могут быть использованы для расчетов адсорберов БКО.

В настоящее время в ОАО «Криогенмаш» предусмотрена следующая процедура оценки качества цеолита. Цеолит поставляется изготовителем партиями, каждая из которых подлежит проверке перед поставкой. При этом партией считается любое количество (но не более 30 т) однородного по качественным показателям цеолита, одновременно отправляемого в один адрес и сопровождаемого одним документом.

Для проверки качества цеолита делают отборы объемом  $0,1 \text{ дм}^3$  из каждого десятого барабана партии, но не менее, чем из 5 барабанов. Затем данные пробы соединяют, тщательно перемешивают и передают на испытания, результаты которых заносятся в документ качества, сопровождающий партию цеолита.

При поступлении цеолита в ОАО «Криогенмаш» производится входной контроль по указанной выше методике. В случае соответствия результатов испытаний требованиям указанных ТУ принимается решение о возможности отправки цеолита заказчику ВРУ.

Согласно ТУ динамическая емкость цеолита по  $\text{CO}_2$  должна быть не менее  $4,2 \text{ см}^3/\text{г}$  (при диаметре зерна 2 мм), а равновесная — не менее  $5,5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Результаты многочисленных испытаний показывают, что динамическая емкость по  $\text{CO}_2$  цеолита NaX-БКО, поставляемого заводом молекулярных сит «Реал Сорб» (г. Ярославль) для воздуходелительных установок, изготавливаемых ОАО «Криогенмаш», находится на уровне не менее  $5 \text{ см}^3/\text{г}$ , а равновесная емкость — не менее  $7 \text{ см}^3/\text{г}$ . По этим параметрам данный цеолит заметно превышает аналогичные показатели цеолитов других российских изготовителей.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Определены требования к очистке воздуха от  $\text{CO}_2$  на цеолитах, предназначенных для блоков комплексной очистки воздуха воздуходелительных установок, работающих при низком давлении.

2. Создана система контроля качества цеолита при его поставках для использования в БКО. Разработана методика контроля равновесной и динамической емкостей цеолита по  $\text{CO}_2$ . Установлено, что динамическая и равновесная емкости по  $\text{CO}_2$  цеолита NaX-БКО, выпускаемого заводом молекулярных сит «Реал Сорб» (г. Ярославль), заметно превышают аналогичные показатели исследованных цеолитов других российских изготовителей.