

УДК 621.002.73:661.939

**В.А. Глухов, А.В. Глухов\*, Д.А. Демидов**

Научно-производственный центр ООО Торговый дом «РеалСорб», ул. Пятницкая, 4а, г. Ярославль, РФ, 150003

\*e-mail: gluk@realsorb.com

## СПЕЦИАЛЬНЫЙ ЦЕОЛИТ КА-СО ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ОСУШКИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

*Адсорбционная осушка диоксида углерода при его производстве существенно влияет на товарные свойства. Адсорбционные блоки обеспечивают необходимое качество осушки и безопасную работу установки при применении гранулированных цеолитов специального назначения. Они должны иметь высокую поглощающую способность и обладать селективностью по влаге. Для производства эффективного адсорбента разработана новая технология. Синтетический цеолит специального назначения КА-СО выпускается заводом «РеалСорб» (Ярославль, Россия). Он с успехом применяется в адсорбционных блоках для селективной осушки диоксида углерода на многих предприятиях.*

**Ключевые слова:** Диоксид углерода. Синтетический цеолит. Осушка. Блок адсорбционной осушки.

**V.A. Glukhov, A.V. Glukhov, D.A. Demidov**

## SPECIAL ZEOLITE KA-CO FOR EFFECTIVE DRYING OF CARBON DIOXIDE

*Adsorptive drying of carbon dioxide during its manufacture essentially influences on commodity properties. Adsorptive blocks provide the necessary quality of drying and safe work of plant at application of granulated zeolites of special purpose. They should have a high absorbing ability and to provide selectivity on damp. The new technology is developed for manufacture of effective adsorbent. Synthetic zeolite of special purpose KA-CO is issued by plant «RealSorb» (Yaroslavl, Russia). It is applied with success in adsorptive blocks for selective drying of carbon dioxide at many enterprises.*

**Keywords:** Carbon dioxide. Synthetic zeolite. Drying. Block of adsorptive drying.

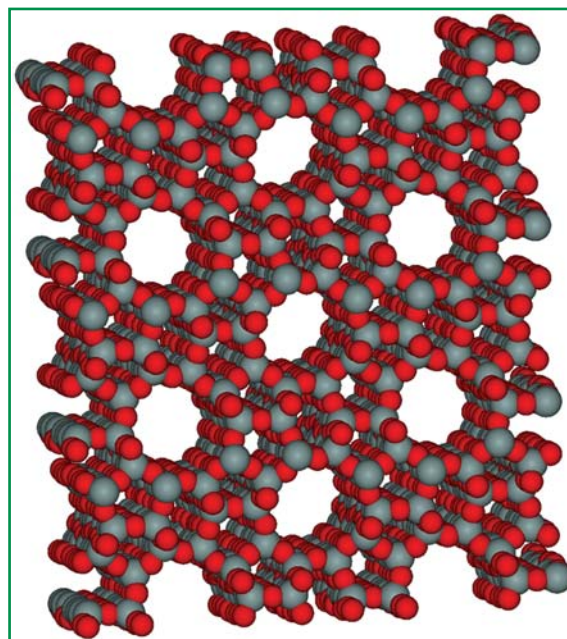
### 1. ВВЕДЕНИЕ

В процессах производства диоксида углерода для получения товарной продукции высокого качества необходимо проводить его осушку. Удаление паров воды осуществляется в адсорбционных блоках.

В качестве адсорбента обычно используется гранулированный синтетический цеолит или силикагель. Силикагель является широкопористым адсорбентом и помимо воды активно сорбирует и сам диоксид углерода. Основные недостатки силикагелей — неглубокая степень осушки и разрушение его после термического воздействия регенераций.

Синтетические цеолиты (см. рис. 1) способны селективно сорбировать вещества, исходя из критического диаметра их молекул. Таким образом, можно подобрать цеолит, сорбирующий строго определённый спектр веществ.

Многие годы для осушки диоксида углерода рядом российских предприятий выпускается цеолит КА [1]. Он способен адсорбировать молекулы веществ с кри-



**Рис. 1.** Схематичное изображение кристаллической структуры синтетического цеолита

тическим диаметром до 3 Å. В случае осушки CO<sub>2</sub> цеолит КА адсорбирует практически только воду (критический диаметр молекулы воды — 2,7 Å) и при этом обеспечивает глубокую (до –80 °С) степень осушки по точке росы. Критический диаметр молекулы диоксида углерода составляет 3,1 Å, а длина молекулы — 4,1 Å (рис. 2). Таким образом, цеолит КА, адсорбируя воду, практически не адсорбирует сам диоксид углерода, что крайне важно для стабильного и эффективного процесса адсорбции. На практике иногда используется цеолит NaA, но ввиду большого размера пор (4 Å) он сорбирует и воду, и диоксид углерода, что приводит к нестабильной работе блока адсорбционной осушки.

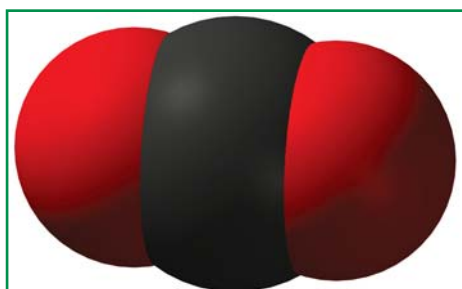


Рис. 2. Схематичное изображение молекулы диоксида углерода



Рис. 3. Гранулы цеолита КА-СО для селективной осушки диоксида углерода

Осушка диоксида углерода осуществляется в адсорбционных блоках. Для проведения качественной осушки определяющими являются высокая динамическая ёмкость по H<sub>2</sub>O и механическая прочность сорбента [2,3]. Однако гранулированные сорбенты КА общего назначения не в полной мере устраивали предприятия, производящие диоксид углерода. Осо-

бенно много замечаний поступало от тех, кто производил низкотемпературный жидкий CO<sub>2</sub>. В связи с этим актуальной задачей современного этапа развития углекислотной отрасли является создание прочного цеолита КА, обладающего также высокой динамической ёмкостью по H<sub>2</sub>O. Работы по созданию специального сорбента для селективной осушки диоксида углерода проводились в Научно-производственном центре «РеалСорб». Сотрудниками НПЦ был разработан для применения в промышленных установках новый цеолит селективной очистки КА-СО (ТУ 2163-014-21742510-2006), выпускаемый Заводом молекулярных сит «РеалСорб».

## 2. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТА КА

Традиционно цеолит КА в химической промышленности производится модификацией цеолита NaA катионами K<sup>+</sup> при помощи ионного обмена в растворе KCl. Другой способ получения гранул цеолита КА — реализация прямого синтеза.

В НПЦ нашего предприятия разработан способ получения цеолита КА по совмещенному процессу, который включает прямой синтез КА в присутствии солей. Основные характеристики цеолита КА в зависимости от способа его получения приведены в таблице.

В основе традиционной технологии производства цеолита КА лежит оптимальный обмен катиона Na<sup>+</sup> на катион K<sup>+</sup>. В итоге получаемый цеолит обладает достаточной степенью обмена с целью обеспечения селективной сорбции по H<sub>2</sub>O. Обычный обмен Na<sup>+</sup> на K<sup>+</sup> составляет 30-50 %. Обмен свыше 50 % приводит к значительному снижению механической прочности гранулы из-за деформации кристаллической решетки цеолита NaA катионом K<sup>+</sup>, размер которого значительно больше катиона Na<sup>+</sup>.

Цеолит КА, получаемый прямым синтезом, имеет высокую механическую прочность, но динамическая ёмкость по воде у него значительно ниже (см. табл.).

Цеолиты селективной очистки КА-СО специального назначения (рис. 3), выпускаемые по новой технологии, как следует из таблицы, обладают высокой механической прочностью и повышенной селективностью к H<sub>2</sub>O. Гранула цеолита КА в своем составе не содержит связующего вещества — балласта, который присутствует в гранулах других производителей. Гранулы цеолита КА значительно меньше пылят, чем цеолиты вышеприведённых производителей. Высокие физикохимические свойства гранулированного цеолита КА являются результатом использования нового технологического процесса, лежащего в основе его получения.

### Сравнение характеристик цеолита КА, производимого по различным технологиям

Способ получения	Производитель	Форма и размер гранул, мм	Механическая прочность, %	Водостойкость, %	Влагоёмкость, мг/г	Динамическая ёмкость по H <sub>2</sub> O, см <sup>3</sup> /г
В процессах ионного обмена	«Нижегородские сорбенты»	экструдат; 3	56	97	187	14,5
В ходе прямого синтеза	«ИСХЗК», Ишимбай	экструдат; 3	80	98	228	17,3
По совмещённому процессу	«РеалСорб», Ярославль	экструдат; 2,9	84	99,9	251	20,0

Высокие физикохимические свойства гранулированного цеолита КА являются результатом использования нового технологического процесса, лежащего в основе его получения.

Технология, реализуемая на нашем предприятии, осуществляется с применением оригинального оборудования и чистого химического сырья. Контроль на всех стадиях синтеза цеолита КА осуществляется с помощью химических и рентгеноструктурных фазовых анализов. Температурные параметры синтеза регистрирует АСУ. Гранула синтетического цеолита КА представляет собой единый сросток кристаллов, имеющих высокие механическую прочность и динамическую ёмкость. Дополнительно гранулы проходят отмывку и мокрую полировку поверхности от мелких частиц, способных пылить при работе адсорбера.

### 3. ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА КА-СО

Цеолит селективной очистки КА-СО торговой марки РеалСорб® используется в промышленных установках получения диоксида углерода на следующих предприятиях: ОАО «Дорогобуж» (пос. Верхнеднепровский Смоленской области), ОАО «Акрон» (г. Великий Новгород), ФГУП «Завод им. Серго» (г. Зеленодольск), ООО «ГазЭнерго» (г. Ижевск), ООО «Петербургский углекислотный завод» (г. Санкт-Петербург) и ОАО «Невский углекислотный завод» (г. Санкт-Петербург).

На всех заводах, где применяли КА-СО, отмечалась более эффективная его работа по сравнению с ранее используемыми адсорбентами. Так, например, на ОАО «Дорогобуж» в адсорбционном блоке осушки диоксида углерода изначально находился цеолит UOP ZAPG. Основным недостатком при использовании данного цеолита был высокий перепад давлений, вызванный разрушением цеолита в блоке. После загрузки

в адсорберы цеолита селективной осушки КА-СО перепад давлений снизился до уровня, соответствующего нормам безопасной и эффективной работы блока осушки. Данный факт подтверждает высокую механическую прочность цеолита КА-СО, наряду с другими его достоинствами.

### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение синтетических цеолитов КА-СО в адсорбционных блоках осушки CO<sub>2</sub> обеспечивает экономичную работу углекислотных установок.

Анализ существующих способов производства синтетических гранулированных цеолитов указывает на перспективность используемой нами технологии получения цеолита КА-СО. В результате этого он обладает лучшими эксплуатационными показателями по сравнению с цеолитами, получаемыми традиционными способами.

Приведённые данные помогут специалистам отрасли в выборе адсорбентов для безопасной и эффективной эксплуатации установок производства низкотемпературного жидкого диоксида углерода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. — Минск: Современная школа, 2005. — 422 с.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1976. — 592 с.
3. Серпионова Е.П. Промышленная адсорбция газов и паров. Изд. 2-е перераб. и доп. — М.: Высшая школа, 1969. — 415 с.



**ЖУРНАЛ «ТЕХНИЧЕСКИЕ ГАЗЫ» ПРЕДСТАВЛЯЕТ:**

### Международное некоммерческое партнёрство производителей технических газов «ИГМА»



Организация была основана в 1996 году и её бессменно, вплоть до своего ухода из жизни в 2007 году, возглавлял Л.А. Макаров.

МНППТГ «ИГМА» прошла в 2008 году реорганизацию структуры и деятельности, а также успешно завершила регистрацию в государственных органах. Учредителями обновленного партнерства выступили: ОАО «Волгоградский кислородный завод» (Волгоград, Россия), ОАО «Логика» (Зеленоград, Россия), ООО «Анкор-Инжиниринг» (Одесса, Украина).

Цели «ИГМА» связаны с обеспечением безопасности производства, хранения, наполнения, использования и транспортировки промышленных, медицинских и специальных газов.

Кроме того, одной из важнейших задач является возможность влияния «ИГМА» на процессы законодательства в области производства газов. Новая «ИГМА» видится организацией, объединяющей производителей промышленных газов, сотрудничающей на взаимовыгодных деловых и дружеских условиях с подобными организациями в других странах мира.

В настоящее время в состав «ИГМА» входят 15 предприятий из России, Украины, Беларуси и Литвы.

Очередное собрание членов «ИГМА» состоится в сентябре 2009 года на базе ОАО «Волгоградский кислородный завод».

**Контакты:** МНППТГ «ИГМА» — ул. Тракторостроителей, 19а, г. Волгоград, Россия, 400017;  
тел. +7 (8442) 71-65-90; факс: +7 (8442) 75-86-59; e-mail: igma.tg@mail.ru  
Президент Александр Викторович Томкеев, тел.: +38(050) 336-80-75; e-mail: aleks.t@mail.ru  
Исполнительный директор Нина Скачко, тел.: +38(067) 764-86-66; e-mail: n.skachko@gmail.com