

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

на правах рукописи
УДК 546.32.34

Махсудов Сардор Азамат ўгли

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АБСОРБЕРОВ

5A321303 – Процессы и аппараты переработки нефти и газа

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени

МАГИСТРА

Научный руководитель:

доц. Каримов К.Г.

ТАШКЕНТ -2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1. Абсорбционная очистка газа.....	7
1.2. Физико-химические основы процесса.....	9
1.3. Абсорбенты для очистки газов.....	11
1.4. Типы абсорбционных колонн.....	17
ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	24
2.1 Лабораторная установка очистки газов.....	26
2.2. Очистка газов водными растворамиmonoэтаноламина.....	27
2.3. Очистка газов водными растворамидиэтаноламина.....	32
2.4. Очистка газов водными растворамидигликольамина.....	37
2.5. Очистка газов водными растворамиметилдиэтаноламина.....	40
ГЛАВА III. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АБСОРБЦИОННЫХ АППАРАТОВ	41
3.1. Сравнительные характеристики абсорбиров.....	41
3.2. Условия проведения абсорбционных процессов.....	42
3.3. Выбор оптимальной конструкции абсорбера.....	50
3.4. Улучшенная технология очистки отработанного абсорбента.....	60
ВЫВОДЫ.....	67
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	68

ВВЕДЕНИЕ

Углеводородные нефтяные и природные газы могут содержать в качестве нежелательных примесей кислые компоненты (сероводород, углекислый газ), а также сераорганические соединения (сероуглерод, меркаптаны, тиофены). Для удаления этих компонентов применяют абсорбционные процессы, основанные на избирательном поглощении целевого компонента из газовой смеси жидким поглотителем в процессе их контактирования.

В зависимости от типа взаимодействия нежелательных примесей с растворителем различают процессы химической и физической абсорбции. В первом случае очистка происходит за счет химической реакции нежелательных соединений с растворителями. В качестве абсорбентов применяют растворы алканоламинов (моноэтаноламина – МЭА; ДЭА; дигликольамина и др.) при физической абсорбции нежелательные соединения в составе газовой смеси взаимодействуют с жидкими неорганическими (вода) или органическими (пропиленкарбонат, диметиловый эфир N- метилпирролидона и др.) растворителями и поглощаются ими. Выбор способа очистки определяется выбором растворителя.

Абсорбционные аппараты по способу создания развитой поверхности контакта фаз между очищаемым газовым сырьём и жидким поглотителем подразделяют на насадочные, тарельчатые, пленочные и распылительные.

В насадочных аппаратах, наиболее распространенных в промышленности, она создается при обволакивании слоем жидкого абсорбента насадки (кольца Рашига, Палля, хордовые насадки, проволочные, седлообразные и др.). Поток газа непрерывно контактирует с пленкой жидкости.

В тарельчатых аппаратах на некотором расстоянии друг от друга размещают перфорированные тарелки (колпачковые, ситчатые, клапанные), на которых с помощью сливных порогов поддерживается слой жидкости. Через него барботирует газ, в результате чего обеспечивается необходимая поверхность контакта фаз.

В пленочных абсорберах поглотитель распределяется по поверхности труб (пленочные абсорберы трубчатого типа) или прямоугольных вертикальных листов (пленочные абсорберы с плоскими поверхностями), а газовый поток проходит через трубное пространство или зазорах между параллельными

листами. В распылительных абсорберах большая величина поверхности контакта фаз достигается распылением жидкости в газовом потоке.

Для очистки углеводородных газов применяют колонные аппараты тарельчатого и насадочного типа.

На основании сказанного выше видно, что в целях обеспечения стратегических и экономических интересов нашей республики необходимо развивать технологический процесс абсорбционной очистки природного газа.

В диссертационной работе рассматриваются теоретические основы процесса абсорбции и влияния абсорбентов на процесс абсорбции, конструкция установок используемых для абсорбции, применение в промышленности метода абсорбции газов. Представленная работа посвящена формулированию проблем возникающих в процессе абсорбционной очистки газа и предложений по совершенствованию технологии рассматриваемого процесса.

Актуальность работы. Современный уровень нефтеперерабатывающей и химической промышленности характеризуется применением разного рода абсорбционных установок и абсорбентов для очистки газов. В связи с этим большое внимание уделяется изучению и повышению эффективности абсорбционных установок, изучению широко распространенных и дешевых абсорбентов, а также абсорбентов, получаемых активированием и модифицированием их различными способами.

Несмотря на большое количество имеющихся материалов и исследований в области модификации и усовершенствования абсорбционных установок и абсорбентов результаты данных работ нельзя считать вполне изученными. Сведения, о модернизации конструкции абсорбера и улучшении свойств абсорбентов (растворы алканоламинов, моно этианоламина – МЭА; ДЭА; дигликольамина и др.), соответственно с этим об их абсорбционных свойствах и энергетике абсорбции недостаточно полны. Кроме того, ассортимент используемых модификаторов для абсорбентов и улучшение конструкции абсорбционных установок весьма ограничен. Исследования, касающиеся изучению и повышения эффективности абсорбционных установок и свойств абсорбентов, представляют научный и практический интерес и помогут рационально использовать технические и финансово-материальные средства в абсорбционных процессах.

Итак, знание конструкции абсорбционных установок, абсорбентов применяемых для абсорбции, химических свойств абсорбентов способствует пониманию механизма изучаемого процесса и одновременно является необходимым условием для научно-обоснованного выбора абсорбера для различных областей применения.

Степень изученности проблемы. Анализ литературы показал, что исследования в области усовершенствования абсорбционных установок, модификации абсорбентов и их эффективность изучена недостаточно. Без результатов подобных исследований, невозможно раскрыть механизм абсорбции на абсорбционных установках. Поэтому нами предпринята попытка выяснить роль разного рода усовершенствований в конструкции абсорбционных установок и характеристик процесса абсорбции.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является абсорбционная установка. Предметом исследования являются процесс абсорбционной очистки газов, осуществляемый на газовых промыслах и нефтеперерабатывающих заводах.

Целью диссертационной работы является:

1. Модернизация и оптимизация процесса очистки газа в абсорбционной установке;
2. Выбор технологически оптимальной конструкции элементов абсорбционного аппарата;
3. Разработка рекомендаций по технологическому усовершенствованию абсорбционного аппарата.

В соответствии с поставленными целями определены следующие основные задачи в диссертационной работе:

1. Изучение конструкции абсорберов и методов очистки абсорбционных установок и повышение их эффективности;
2. Анализ и сравнение характеристик абсорбционных аппаратов;
3. Изучение абсорбентов применяемых для очистки газов в промышленности;
4. Провести работу по выбору абсорбента, который может улучшить процесс абсорбционной очистки газа;
5. Изучить влияние рабочих параметров эксплуатации абсорбера на эффективность ее работы;

6. Разработка модели усовершенствованной и высокопроизводительной установки очистки газа методом абсорбции.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Абсорбционная очистка газов

Абсорбией называется процесс избирательного поглощения компонентов из газовой или паровой смеси жидким поглотителем, в котором данный компонент растворим.

Различают физическую абсорбцию и хемосорбцию. При физической абсорбции растворение газа (пара) не сопровождается химической реакцией. Абсорбция протекает до тех пор, пока парциальное давление поглащаемого компонента в газовой (паровой) фазе остаётся выше равновесного давления над раствором. При хемосорбции (абсорбции, сопровождаемой химической реакцией) поглащаемый компонент вступает в необратимую химическую реакцию с поглотителем и образует химическое соединение.

Физическая абсорбция обычно обратима. На этом свойстве абсорбционных процессов основано выделение поглащаемого газа из раствора - десорбция. Десорбцию газа проводят отгонкой его в токе инертного газа или водяного пара в условиях подогрева абсорбента или снижении давления над абсорбентом. Отработанные после хемосорбции абсорбенты обычно регенерируют химическими методами или нагреванием.

Сочетание абсорбции и десорбции позволяет многократно применять поглотитель и выделять поглощенный газ в чистом виде. Часто десорбцию проводить не обязательно, так как полученный в результате абсорбции раствор является конечным продуктом, пригодным для дальнейшего использования.

Протекание абсорбционных процессов характеризуется их статикой и кинетикой. Статика абсорбции, т.е. равновесие между жидкой и газовой фазами, определяет состояние, которое устанавливается при весьма продолжительном соприкосновении фаз. Кинетика абсорбции определяется движущей силой процесса, т.е. степенью отклонения системы от состояния равновесия, свойствами поглотителя, компонента и инертного газа, а также способом соприкосновения фаз.

В промышленности абсорбцию применяют для решения следующих основных задач:

1) для получения готового продукта (например, абсорбция SO_3 в производстве серной кислоты, абсорбция HCl с получением хлороводородной

кислоты, абсорбция оксидов азота водой в производстве азотной кислоты и т.д.); при этом десорбцию проводить не обязательно;

2) для выделения ценных компонентов из газовых смесей (например, абсорбция бензола из коксового газа, абсорбция ацетилена из газов крекинга или пиролиза природного газа и т.д.); при этом абсорбцию проводят в сочетании с десорбцией;

3) для очистки газовых выбросов от вредных примесей (например, очистка топочных газов от SO_2 , очистка газов от фтористых соединений, выделяющихся при производстве минеральных удобрений и т.д.) Очистку газов от вредных примесей абсорбцией используют также при очистке технологических газов, когда присутствие примесей недопустимо для дальнейшей переработки газа (например, очистка коксового и нефтяного газов от H_2S , очистка азотоводородной смеси, используемую для синтеза аммиака от CO_2 и CO и т.д.). В этих случаях извлекаемые из газовых смесей компоненты обычно используют, поэтому их выделяют десорбцией;

4) для осушки газов, когда в абсорбционных процессах участвуют две фазы - жидккая и газовая - и происходит переход вещества из газовой фазы в жидкую (при абсорбции) или наоборот, из жидкой фазы в газовую (при десорбции), причем инертный газ и поглотитель являются только носителями компонента соответственно в газовой и жидкой фазах и в этом смысле в массопереносе не участвуют.

Аппараты, в которых проводят процессы абсорбции, называют абсорберами. Для проведения процесса абсорбции применяют абсорбционные установки, основным элементом которых являются абсорбционные аппараты.

Абсорбционные аппараты классифицируются в зависимости от технологического назначения, давления и вида внутреннего устройства, обеспечивающего контакт газа (пара) и жидкости.

По технологическому назначению абсорбционные аппараты подразделяются на аппараты установок осушки, очистки газа, газораспределения и т.д.

В отличие от ректификации процесс абсорбции протекает в основном односторонне, т.е. абсорбент можно считать практически нелетучим. В случае абсорбции многокомпонентной газовой смеси на некоторой ее стадии отдельные компоненты могут вытесняться другими поглощаемыми

компонентами. В результате этого наряду с процессом абсорбции будет протекать процесс частичной десорбции некоторых компонентов, что приведет к распределению компонентов между газовой и жидкой фазами, обусловленному обоими указанными процессами.

Абсорбция (десорбция) - диффузионный процесс, в котором участвуют две фазы: газовая и жидкая. Движущей силой процесса абсорбции (десорбции) является разность парциальных давлений поглощаемого компонента в газовой и жидкой фазах, который стремится перейти в ту фазу, где его концентрация меньше, чем это требуется по условию равновесия.

Обозначим парциальное давление поглощаемого компонента в газовой фазе через p_g , а парциальное давление того же компонента в газовой фазе, находящейся в равновесии с абсорбентом, через p_p . Если $p_g > p_p$, то компонент газа переходит в жидкость, т.е. протекает процесс абсорбции. Если $p_g < p_p$, то поглощенные компоненты газа переходят из абсорбента в газовую фазу, т.е. осуществляется процесс десорбции.

Чем больше величина $p_g - p_p$, тем интенсивнее осуществляется переход компонента из газовой фазы в жидкую. При приближении системы к состоянию равновесия движущая сила уменьшается, и скорость перехода компонента из газовой фазы в жидкую замедляется.

Поскольку парциальное давление компонента пропорционально его концентрации, то движущая сила процесса абсорбции или десорбции может быть выражена также через разность концентраций компонента в газовой фазе

$$Dy = y - y_r \text{ или } \text{жидкой фазе } Dx = x_p - x.$$

Количество вещества M , поглощаемого в единицу времени при абсорбции или выделяемого при десорбции, прямо пропорционально поверхности контакта газовой и жидкой фаз F , движущей силе процесса и коэффициенту пропорциональности K , зависящему от гидродинамического режима процесса и физико-химических свойств системы.

1.2. Физико-химические основы процесса

В процессе абсорбции содержание газа в растворе зависит от свойств газа и жидкости, температуры, давления и состава газовой фазы.

В результате растворения в жидкости бинарной газовой смеси (распределяемый компонент А, носитель В) взаимодействуют две фазы ($\Phi = 2$),

число компонентов равно трем ($K = 3$) и, согласно правилу фаз, число степеней свободы системы равно трем.

В системе газ - жидкость переменными являются температура, давление и концентрации в обеих фазах. Таким образом, в состоянии равновесия при постоянных значениях температуры и общего давления зависимость между парциальным давлением газа (или его концентрацией) и составом жидкой фазы однозначна. Данная зависимость выражается через закон Генри, согласно которому парциальное давление растворенного газа пропорционально его мольной доле в растворе или растворимость газа (поглощаемого компонента) в жидкости при данной температуре пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью:

$$P_A = P \cdot x_A$$

Значения коэффициента Генри для данного газа зависят от природы поглотителя и газа и от температуры, но не зависят от общего давления в системе.

Для идеальных растворов на диаграмме зависимость равновесных концентраций от давления изображается прямой, имеющей наклон, равный коэффициенту Генри. С повышением температуры увеличивается значение коэффициента Генри и соответственно уменьшается растворимость газа в жидкости. Таким образом, растворимость газа в жидкости увеличивается с повышением давления и снижением температуры.

Когда в равновесии с жидкостью находится смесь газов, закону Генри может следовать каждый из компонентов смеси в отдельности.

Закон Генри применим к растворам газов, критические температуры которых выше температуры раствора, и справедлив только для идеальных растворов. Поэтому этот закон с достаточной точностью применим лишь к сильно разбавленным реальным растворам, приближающимся по свойствам к идеальным. То есть он соблюдается при малых концентрациях растворенного газа или при его малой растворимости. Для хорошо растворимых газов, при больших концентрациях их в растворе, растворимость меньше, чем следует из закона Генри. Для систем, не подчиняющихся этому закону, линия равновесия представляет собой кривую, которую строят обычно по опытным данным.

Жидкая фаза состоит из поглотителя и абсорбированного компонента. Во многих случаях поглотитель представляет собой раствор активного

компонентом, вступающего в химическую реакцию с абсорбируемым компонентом; при этом вещество, в котором растворен активный компонент, будем называть растворителем.

Целью очистки природного газа от кислых компонентов чаще всего является удаление сернистых соединений, представленных в газах в основном сероводородом. Присутствие сероводорода в газе недопустимо вследствие корrodирующих и токсичных свойств сероводорода и отравляющего действия сероводорода на большую часть катализаторов.

Очистка природного газа от кислых компонентов - это процесс, который непрерывно совершенствуется. Выбор способа очистки определяется его эффективностью. Однако необходимость в очистке всегда увеличивала стоимость газа. В середине 60-х годов открытие крупных газовых месторождений, содержащих H_2S и SO_2 , изменили экономические показатели процессов очистки газа.

Это стимулировало широкое применение старых способов сероочистки, модернизацию существующих и развитие новых процессов.

Наибольшее распространение для извлечения кислых компонентов (H_2S , CO_2) из природного газа получили абсорбционно-регенеративные процессы.

Очистка газа амином является типичным примером обратимого, кругового сорбционного процесса. В процессах такого типа сероводород поглощается из газа раствором реагента в одном аппарате. Регенерированный таким образом реагент вновь возвращается на поглощение сероводорода. Очистка газа происходит посредством хемосорбции. В зависимости от степени насыщения амина кислыми компонентами заметно меняется экономическая эффективность подобных процессов. Чем выше рабочая сорбционная емкость амина, тем лучше экономические показатели процесса.

1.3. Абсорбенты для очистки газов

Для очистки природного газа от сероводорода и двуокиси углерода применяют различные процессы, которые можно разбить на следующие группы:

- хемосорбционные процессы, основанные на химическом взаимодействии H_2S и CO_2 с активной частью абсорбента;

- процессы физической абсорбции, в которых извлечение кислых компонентов происходит за счёт их растворимости в органических поглотителях;
- комбинированные процессы, использующие одновременно химические и физические поглотители;
- окислительные процессы, основанные на необратимом превращении поглощённого сероводорода в серу;
- адсорбционные процессы, основанные на извлечении компонентов газа твёрдыми поглотителями-адсорбентами (молекулярные сита, активированные угли и др.).

Выбор процесса очистки природного газа от сернистых соединений зависит от многих факторов. Основными из которых являются: состав и параметры сырьевого газа, требуемая степень очистки, и область использования товарного газа, наличие и параметры энергоресурсов, отходы производства и др.

Анализ мировой практики, накопленной в области очистки природных газов, показывает, что основными процессами для обработки больших потоков газа являются адсорбционные с использованием химических и физических адсорбентов и их комбинации. Окислительные и адсорбционные процессы применяют, как правило, для очистки небольших потоков газа, либо для тонкой очистки газа.

Для процессов физической абсорбции характерны следующие особенности:

- 1) возможность абсорбции при низком парциальном давлении извлекаемого газа, вследствие более высокой поглотительной способности раствора;
- 2) относительно низкая циркуляция раствора и соответственно малый расход электроэнергии;
- 3) регенерация, как правило, путем нагревания (либо в сочетании сбросом давления) вследствие резкого уменьшения растворимости с ростом температуры, при этом относительно велик расход тепла на десорбцию;
- 4) поскольку регенерация проводится часто при кипении адсорбента, его пар играет роль десорбирующего агента;
- 5) достижение весьма тонкой очистки;

6) более высокая селективность абсорбента и, следовательно, отсутствие рециркуляции газовых потоков;

7) возрастание коррозии и протекание побочных реакций, что обусловлено применением повышенных температур и щелочных реагентов сильных и слабых электролитов;

8) возрастание расхода энергии при увеличении количества извлекаемого компонента.

В физических процессах извлечение кислых компонентов из газа происходит за счет физического растворения их в применяемом абсорбенте. При этом чем выше парциальное давление компонентов, тем выше их растворимость. Из физических абсорбентов промышленное применение для очистки газов нашли такие, как:

- метанол
- N-метилпирролидон
- алкиловые эфиры полиэтилен гликоля
- пропиленкарбонат

Для процессов физической абсорбции характерна сравнительно малая селективность растворителя по отношению к извлекаемому газу. Это приводит либо к потерям малорастворимого газа (и соответственно к загрязнению им хорошо растворимого газа), либо к необходимости усложнять технологическую схему.

Вследствие линейной зависимости растворимости газа от его давления при физической абсорбции количество циркулирующей жидкости в этом случае теоретически не зависит от концентрации извлекаемого компонента в исходном газе, так как с увеличением количества извлекаемого газа возрастает его парциальное давление а, следовательно, и поглотительная способность раствора. Повышение концентрации примеси приводит к увеличению высоты абсорбера либо (при заданной высоте) к незначительному возрастанию циркуляции раствора. Поэтому при физической абсорбции возможна рециркуляция газовых потоков после промежуточной десорбции с подачей их вновь в абсорбер.

Методы, основанные на физической абсорбции H_2S целесообразно применять при наличии высокого соотношения $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{S} (> 3,5)$.

Процесс физической абсорбции подчиняется закону Генри, согласно которому количество растворенного вещества прямо пропорционально его парциальному давлению над раствором. В связи с этим поглощение проводят при высоких давлениях (до 10МПа), а регенерацию – при низких или даже при небольшом вакууме. Регенерация растворителя путем снижения давления – важное преимущество перед хемосорбционными процессами, так как резко снижаются энергозатраты.

При выборе поглотителя учитывают его летучесть, селективность к H_2S , емкость к сероводороду, а также теплоту растворения H_2S в поглотителе. С увеличением теплоты растворения растворимость H_2S растет, что приводит к увеличению степени очистки и понижению расхода абсорбента. В промышленности применяют в качестве поглотителей: пропиленкарбонат, триацетат глицерина, N-метилпирролидон, метанол и др.

В отличие от этаноламинов физические абсорбенты позволяют извлечь из газа одновременно с H_2S и CO_2 сероорганические примеси - меркаптаны, карбонилсульфид, сероуглерод, а в ряде случаев и осушить газ. Кроме того, затраты энергии на регенерацию абсорбентов значительно ниже вследствие непрочности соединений абсорбент-примесь.

Поэтому на практике иногда экономичнее использовать физические абсорбенты для очистки газа, хотя они и значительно дороже этаноламинов. Ограничением их широкого применения (помимо стоимости) является повышенная растворимость углеводородных компонентов газа в абсорбенте, что усложняет технологическую схему процесса и ухудшает качество кислых газов - сырья для получения серы, а также невозможность получить глубокую степень очистки.

В качестве физических абсорбентов для очистки газов применяют соединения различных классов: алифатические спирты, эфиры гликолов, гетероциклические соединения и др. В промышленности наибольшее распространение получили моно - и диалкиловые эфиры полиэтиленгликолов (ПЭГ), имеющие фирменное название "Селексол" и "Сепасолв".

Таблица 1**Основные процессы с использованием физических поглотителей**

Процесс	Поглотитель	Фирма-Разработчик (страна)	Число установок
«Ректизол»	Метанол	«Лурги» ФРГ	65
«Пуризол»	N-метилпирролидон	«Лурги» ФРГ	5
«Флюор»	Пропиленкарбонат	«Флюор» США	11
«Селексол»	Смесь диметиловых эфиров полиэтиленгликолей	«Нортон» США	35
«Сепасолв»			4

Из хемосорбентов наиболее широко применяют алканоламины. Использование химических растворителей основано на химической реакции между хемосорбентом и кислыми компонентами. Максимальная поглотительная способность водных растворов химических абсорбентов ограничена стехиометрией.

Наиболее известными этаноламинами, используемыми в процессах очистки газа от H_2S и CO_2 являются:monoэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА), метилдиэтаноламин (МДЭА).

Наибольшее практическое применение получили моно и диэтаноламины. Использование ДЭА особенно целесообразно в тех случаях, когда в исходном газе наряду с H_2S и CO_2 содержатся COS и CS_2 , которые вступают в необратимую реакцию с МЭА, вызывая его значительные потери. Для селективного извлечения H_2S в присутствии CO_2 используют третичный амин – метилдиэтаноламин.

К физико-химическим свойствам абсорбентов, применяемых для очистки газов, предъявляется ряд требований

Абсорбционная емкость растворителя. Решающим свойством растворителя являются растворимость в нем основного извлекаемого компонента и ее зависимость от температуры и давления. От растворимости зависят все главные показатели процесса: циркуляция абсорбента, расход тепла на десорбцию газа, расход электроэнергии, условия регенерации (десорбции), габариты аппаратов.

Селективность растворителя характеризуется отношением между растворимостями извлекаемого газа α_2 и наиболее близкого к нему по

растворимости α_1 компонента очищаемого газа (при одинаковых температурах и парциальных давлениях):

$$C = \alpha_2 / \alpha_1 = K_{\phi,1} / K_{\phi,2}$$

где; С – коэффициент селективности; $K_{\phi,1}$ - коэффициент растворимости менее растворимого компонента 1.

От селективности растворителя зависят потери плохо растворимого газа при абсорбции, возможность полного разделения смесей, особенности технологической схемы и ряд расходных коэффициентов.

Давления насыщенных паров. При температуре абсорбции давление паров должно быть невелико во избежание потерь растворителя, и температура кипения растворителя соответственно достаточно велика. Промывка газов водой (или другие способы улавливания паров и брызг) необходимо почти во всех случаях, но при высоком давлении насыщенных паров она связана с усложнением схемы, расходы тепла на отгонку воды из рабочего раствора (или на ректификацию промывных вод). Требования к давлению насыщенных паров растворителя зависят от давления, при котором проводится абсорбция, от его концентрации (если растворитель используется в виде водного раствора).

В некоторых случаях возможны применение весьма летучих абсорбентов (водные растворы аммиака, метанол). Это бывает оправдано только при понижении температуры абсорбции или повышении давления, особенно в сочетании с конкретной схемой производства.

Температура кипения в значительной мере определяется требованиями к давлению насыщенных паров растворителя, поэтому оптимальная температура кипения абсорбента должна быть выше 150°C.

В ряде случаев, особенно при хемосорбции очень высокая температура кипения абсорбента, т.е. чрезмерно малое давление насыщенных паров, не желательно. При накоплении в рабочем растворе примесей (продуктов побочных реакций, примесей, попавших с очищаемым газом) целесообразна разгонка (ректификация) абсорбентов. Чрезмерно высокая температура кипения растворителя приводит к необходимости либо сильно повышать температуру разгонки, либо проводить ее в условиях глубокого вакуума.

Практически широкое распространение получили растворители, температура кипения которых 170-200°C и давление насыщенных паров при 30°C до 13,33 Па (0,1 мм рт.ст.).

Температуру плавления необходимо учитывать при выборе температуры абсорбции и условий хранения абсорбента. Смеси растворителей (в том числе водные растворы) имеют более низкую температуру плавления, что позволяет использовать растворители с высокой температурой плавления.

Плотность обычно мало сказывается на возможности применения абсорбента, однако при прочих равных условиях желательно использовать абсорбенты меньшей плотности.

Вязкость влияет на скорость тепло – и массопередачи и соответственно на габариты аппаратов и расход электроэнергии при перекачивании раствора. Поэтому при прочих равных условиях используются абсорбенты минимальной вязкости.

Термохимическая устойчивость. В условиях циклических абсорбционных процессов продолжительность пребывания абсорбента в системе очень велика. Полный обмен растворителя происходит в течение 6-18 мес. (в зависимости от потерь). В связи с этим к термохимической устойчивости абсорбента предъявляются высокие требования, поэтому при выборе абсорбента необходимо учитывать даже весьма медленно протекающие побочные реакции.

К другим требованиям, предъявляемым к абсорбентам, относятся низкая коррозионная активность и невысокая стоимость.

1.4. Типы абсорбционных колонн

В абсорбционных процессах участвуют две фазы – жидкая и газовая и происходит переход вещества из газовой фазы в жидкую.

Аппараты, служащие для проведения абсорбции – абсорбционные колонны - состоят из собственно колонны, где осуществляется противоточное контактирование газа и жидкости, и устройств, в которых происходит поглощение газа жидкостью (абсорбентом). Колонна представляет собой вертикально стоящий полый цилиндр, внутри которого установлены контактные устройства в виде тарелок различной конструкции или помещен фигурный кусковой материал - насадка. Назначение контактных устройств обеспечить эффективный контакт между жидкостью и паром.

При абсорбционных процессах массообмен происходит на поверхности соприкосновения фаз. Поэтому абсорбционные аппараты должны иметь развитую поверхность соприкосновения между газом и жидкостью. Исходя из

способа создания этой поверхности, абсорбционные аппараты можно подразделить на следующие основные группы:

Поверхностные абсорбера, в которых поверхностью контакта между фазами является зеркало жидкости (собственно поверхностные абсорбера) или поверхность текущей плёнки жидкости (плёночные абсорбера). К этой же группе относятся насадочные абсорбера, в которых жидкость стекает по поверхности загруженной в абсорбер насадки из тел различной формы (кольца, кусковой материал и т. д.), и механические плёночные абсорбера. Для поверхностных абсорберов поверхность контакта в известной степени определяется геометрической поверхностью элементов абсорбера (например, насадки), хотя во многих случаях и не равна ей. В указанных аппаратах газ проходит над поверхностью неподвижной или медленно движущейся жидкости. Так как поверхность соприкосновения в таких абсорберах мала, то устанавливают несколько последовательно соединённых аппаратов, в которых газ и жидкость движутся противотоком друг к другу. Для отвода тепла, выделяющегося при абсорбции, в аппаратах устанавливают змеевики, охлаждаемые водой или другим охлаждающим агентом, либо помещают абсорбера в сосуды с проточной водой. Плёночные абсорбера более эффективны и компактны, чем поверхностные абсорбера

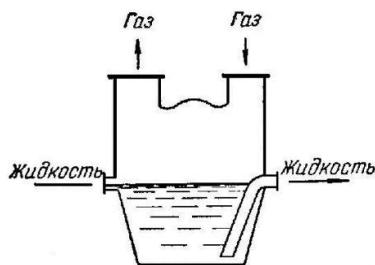


Рис.1 Поверхностный абсорбер

Барботажные абсорбера, в которых поверхность контакта развивается потоками газа, распределяющегося в жидкости в виде пузырьков и струек. Такое движение газа (барботаж) осуществляется путем пропускания его через заполненный жидкостью аппарат (сплошной барботаж) либо в аппаратах колонного типа с различного типа тарелками. Подобный характер взаимодействия газа и жидкости наблюдается также в насадочных абсорберах с затопленной насадкой.

Широкое распространение в промышленности в качестве абсорбера получили колонны, заполненные насадкой - твердыми телами различной формы. В насадочной колонне (рис.2) насадка 1 укладывается на опорные решетки 2, имеющие отверстия или щели для прохождения газа и стока жидкости. Последняя с помощью распределителя 3 равномерно орошает насадочные тела и стекает вниз. По всей высоте слоя насадки равномерного распределения жидкости по сечению колонны обычно не достигается, что объясняется пристеночным эффектом - большей плотностью укладки насадки в центральной части колонны, чем у ее стенок. Вследствие этого жидкость имеет тенденцию растекаться от центральной части колонны к ее стенкам. Поэтому для улучшения смачивания насадки в колоннах большого диаметра насадку иногда укладывают слоями (секциями) высотой 2-3 м и под каждой секцией, кроме нижней, устанавливают перераспределители жидкости. В насадочной колонне жидкость течет по элементу насадки главным образом в виде тонкой пленки, поэтому поверхностью контакта фаз является в основном смоченная поверхность насадки, и насадочные аппараты можно рассматривать как разновидность пленочных. Однако в последних пленочное течение жидкости происходит по всей высоте аппарата, а в насадочных абсорберах - только по высоте элемента насадки. При перетекании жидкости с одного элемента насадки на другой пленка жидкости разрушается и на нижележащем элементе образуется новая пленка. При этом часть жидкости проходит через расположенные ниже слои насадки в виде струек, капель и брызг. Часть поверхности насадки бывает смочена неподвижной (застойной) жидкостью.

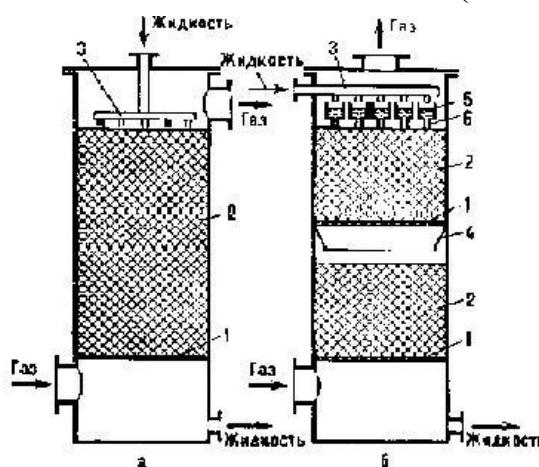


Рис.2 Насадочные абсорберы:

- a - со сплошной загрузкой насадки; б - с послойной загрузкой насадки;
- 1 – поддерживающие решетки; 2 – насадка; 3 – устройство для распределения жидкости;
- 4 – перераспределитель; 5 – желоб; 6 – патрубок.

Основными характеристиками насадки является ее удельная поверхность a ($\text{м}^2/\text{м}^3$) и свободный объем e ($\text{м}^3/\text{м}^3$). Величину свободного объема для непористой насадки обычно определяют путем заполнения насадки водой. Отношение объема воды к объему, занимаемому насадкой, дает величину e . Эквивалентный диаметр насадки находится по формуле:

$$d_3 = \frac{4S_{ce}}{a} = \frac{4\varepsilon}{a}$$

В эту же группу входят барботажные абсорбераы с перемешиванием жидкости механическими мешалками. В барботажных абсорбераах поверхность контакта определяется гидродинамическим режимом (расходами газа и жидкости).

Тарельчатые колонны со сливными устройствами. В этих колоннах перелив жидкости тарелки на тарелку осуществляется при помощи специальных устройств - сливных трубок, карманов и т. п. Нижние концы трубок погружены в стакан на нижерасположенных тарелках и образуют гидравлические затворы, исключающие возможность прохождения газа через сливное устройство.

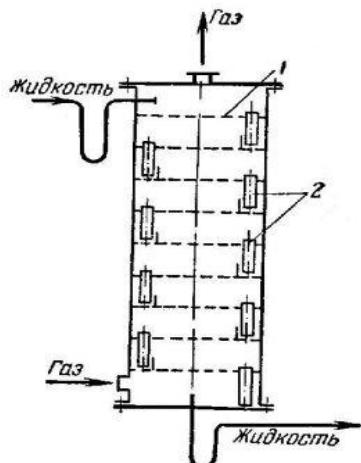


Рис.3 Тарельчатая колонна со сливными устройствами:
1 – тарелка; 2 – сливные устройства.

Распыливающие абсорбераы, в которых поверхность контакта образуется путем распыления жидкости в массе газа на мелкие капли. Поверхность контакта определяется гидродинамическим режимом (расходом жидкости). К этой группе относятся абсорбераы, в которых распыление жидкости производится форсунками (форсуночные, или полые, абсорбераы), в токе движущегося с большой скоростью газа (скоростные прямоточные

распыливающие абсорбера) или вращающимися механическими устройствами (механические распыливающие абсорбера).

Полый распыливающий абсорбер (рис.4) представляет собой колонну, в верхней части корпуса 1 которой имеются форсунки 2 для распыливания жидкости (главным образом механические). В распыливающих абсорберах объемные коэффициенты массопередачи быстро снижаются по мере удаления от форсунок вследствие коалесценции капель и уменьшения поверхности фазового контакта. Поэтому оросители (форсунки) в этих аппаратах обычно устанавливают на нескольких уровнях.

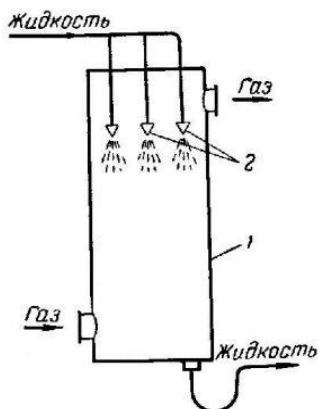


Рис.4 Полый распыливающий абсорбер
1-корпус; 2-форсунки

К достоинствам полых распыливающих абсорбера относятся: простота устройства, низкое гидравлическое сопротивление, возможность работы с загрязненными газами, легкость осмотра, очистки и ремонта.

Недостатки этих аппаратов: невысокая эффективность, значительный расход энергии на распыливание жидкости, трудность работы с загрязненными жидкостями, необходимость подачи больших количеств абсорбента для увеличения количества капель и соответственно - поверхности контакта фаз, низкие допустимые скорости газа, значения которых ограничены уносом капель жидкости.

Приведенная классификация абсорбционных аппаратов является условной, так как отражает не столько конструкцию аппарата, сколько характер поверхности контакта. Один и тот же тип аппарата в зависимости от условий работы может оказаться при этом в разных группах. Например, насадочные абсорберы могут работать как в пленочном, так и в барботажном режимах. В

аппаратах с барботажными тарелками возможны режимы, когда происходит значительное распыление жидкости и поверхность контакта образуется в основном каплями.

Из различных типов аппаратов в настоящее время наиболее распространены насадочные и барботажные тарельчатые абсорбера. При выборе типа абсорбера нужно в каждом конкретном случае исходить из физико-химических условий проведения процесса с учетом технико-экономических факторов.

Конструкции тарельчатых колонн весьма разнообразны. Это объясняется чрезвычайно большим ассортиментом перерабатываемого сырья, широким диапазоном производительности и различным гидравлическим режимом колонн. В качестве конструкционного материала для изготовления колонных аппаратов наиболее широко применяют углеродистую и кислотостойкую сталь. В некоторых случаях по условиям коррозии и очистки тарелок целесообразно использовать чугун. Колонны из цветных металлов выполняются реже. В настоящее время осваиваются тарельчатые колонны из неметаллических материалов керамики, графита, фторопласта и т.д. В химической и нефтеперерабатывающей промышленности находят применение тарельчатые колонны различных размеров: от небольших диаметром 300 - 400 мм до крупнотоннажных высокопроизводительных установок с колоннами диаметром 5, 8 и даже 12 м. Высота колонны зависит от числа тарелок и расстояния между ними. Чем меньше расстояние, тем ниже колонна, однако при уменьшении расстояния между тарелками увеличивается унос брызг и возникает опасность переброса жидкости с нижних тарелок на верхние, что существенно уменьшает к.п.д. установки. Поэтому расстояние между тарелками обычно не принимают менее 200 - 300 мм. По соображениям конструктивного порядка и возможности ремонта и очистки тарелок расстояния между ними принимают по таблице.

Таблица 2

Расстояние между тарелками

Диаметр колонны, м	Расстояние между тарелками, мм
До 0.8	200 - 350
0.8 - 1.6	350 - 400
1.6 - 2.0	400 - 500
2.0 - 2.4	500 - 600
Более 2.4	Более 600

К тарелкам предъявляются следующие требования: они должны иметь высокий к.п.д.; (обеспечивать хороший контакт между жидкостью и паром), обладать малым гидравлическим сопротивлением, устойчиво работать при значительном колебании расходов пара и жидкости. Тарелки должны быть просты по конструкции, удобны в эксплуатации, иметь малый вес и быть нечувствительными к различным осадкам и отложениям, что особенно важно при работе с загрязненными жидкостями.

ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования является очистка природного газа абсорбционным методом. Известно, что эффективность процесса абсорбционной очистки зависит от конструкции аппаратурного оформления установки и выбора технологической схемы процесса. В связи с этим представлял интерес исследовать различные конструкции массообменных устройств, в частности тарелок и насадок и сопоставить их эффективность. Кроме того активность раствора, полнота регенерации насыщенного абсорбента также сильно влияет на очистку газов.

Предметом исследования является увеличения степени очистки газа от сернистых соединений и повышение эффективности процесса. Процесс очистки природного газа и его эффективность зависит от множества факторов, таких как природа сорбента, его физических и химических показателей, его концентрации. Немаловажным фактором является и конструкция абсорбера, его параметры, типы и конструкции контактных устройств. Определяющим являются и режимы технологического процесса, скорости потока, насыщенности, интенсивности и т.д.

Хроматографическому исследованию подвергается очищенный природный газ для установления его степени чистоты по метану и этану. Для хроматографического исследования использовали мазь этилентерефталат.

Количественные определения компонентов газа осуществляли по известным стандартным методам.

Определение пенообразующих способностей растворов аминов. Если растворы абсорбента загрязняются некоторыми органическими примесями и взвешенными частицами твёрдых веществ, они приобретают тенденцию к пенообразованию. Эта тенденция измеряется качественно путем замера высоты столба образующейся пены и времени ее разрушения до появления зеркала жидкости.

Приборы: градуированный цилиндр емкостью 1000 мл, стеклянная труба с крупнопористой пластинкой для барботирования, счетчик, источник воздуха, секундомер.

Ход анализа:

1. Промыть трубу для барботирования и стеклянную посуду изопропанолом и хорошо высушить.

2. Налить 200 мл испытываемого раствора, в 1000 мл цилиндр.
3. Отрегулировать подачу воздуха (приблизительно 4 л/мин) через барботажную трубу, таким образом, чтобы устойчивый уровень поддерживался в течение 5 мин.

В две поглотительные склянки заливают по 30 см³ раствора уксуснокислого цинка. Склянки соединяют последовательно встык резиновыми или полиэтиленовыми муфтами. Вторая склянка служит для контроля на проскок сероводорода. Входную трубку первой склянки подсоединяют к пробоотборной линии испытуемого газа, а выходную трубку второй склянки - к газовому счетчику, оборудованному, согласно инструкции по эксплуатации, водяным манометром и термометром. Собранную установку проверяют на герметичность продувкой азотом, смачивая места соединений мыльным раствором. Пробоотборную линию продувают испытуемым газом через тройник, установленный перед входом в поглотительные склянки. По визуальному осмотру раствора амина на вид, цвет и водонерастворимые вещества можно охарактеризовать состояния раствора. Ниже приведены два примера понимания результатов от визуального осмотра раствора амина:

- алканоламины естественно имеют немного аромата аммиака, однако, если раствор амина имеет очень сильный и пересиливающий запах аммиака, раствор амина, очень вероятно, загрязнен или ухудшен;

- окисление раствора амина указывает темный янтарно-коричневый цвет. Еще более темный коричневый цвет, вместе с более сильным запахом аммиака показывает возможную тепловую деградацию.

Влияние углеводородов и метанола на вспениваемость раствора ДЭА характеризуется кривыми рис.5. С увеличением температуры кипения углеводородов их влияние на вспениваемость раствора возрастает. Наибольший эффект оказывают парафиновые углеводороды.

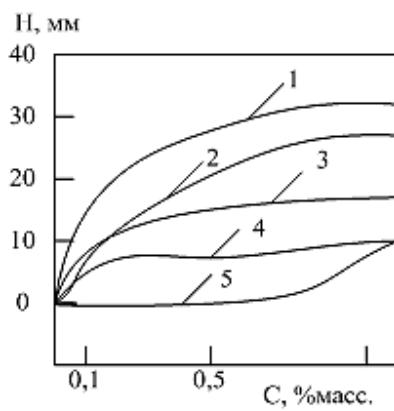


Рис. 5 Влияние содержания различных добавок С на пенообразующую способность 25%-го раствора ДЭА (H – высота пены):
 1 – ундекан; 2 – нонан; 3 – фракция конденсата К.К. – 150°C; 4 – конденсат ГКМ;
 5 – циклогексан.

Влияние смеси солей $MgCO_3$, $CaCO_3$, KCl , K_2SO_4 на вспениваемость раствора МЭА показано на рис.6 В работе отмечено, что наибольшее пенообразование вызывают карбонаты кальция и магния.

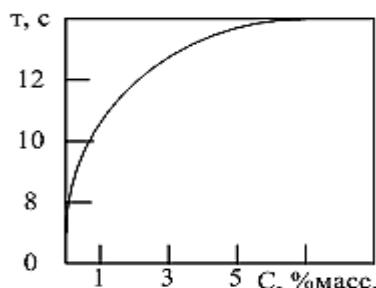


Рис.6 Зависимость продолжительности жизни пены τ от концентрации солей c в растворе МЭА

На установках очистки газов от кислых компонентов борьба с пенообразованием ведется в основном по двум направлениям:

- применение специальных реагентов для гашения пены;
- очистка растворов от побочных примесей.

2.1. Лабораторная установка очистки газов

Природный газ подаётся через ротаметр в стеклянный абсорбер диаметром 30 мм., насадочного типа, заполненного насадкой из стеклянного цилиндра размером 3х4 мм.. Пропуская газ через абсорбер, снизу вверх очищаем его. Газ, поднимается вверх через слой абсорбента. Кислые газы улавливаются поглотителем, а очищенный газ через счетчик и ротаметр выводится в

атмосферу. Степень очистки газа контролируется анализом очищенного газа. Скорость подачи газа устанавливается ротаметром. Потери поглотителя в результате уноса, деградации и образовании нерастворимых соединений восполняется добавлением свежего раствора.

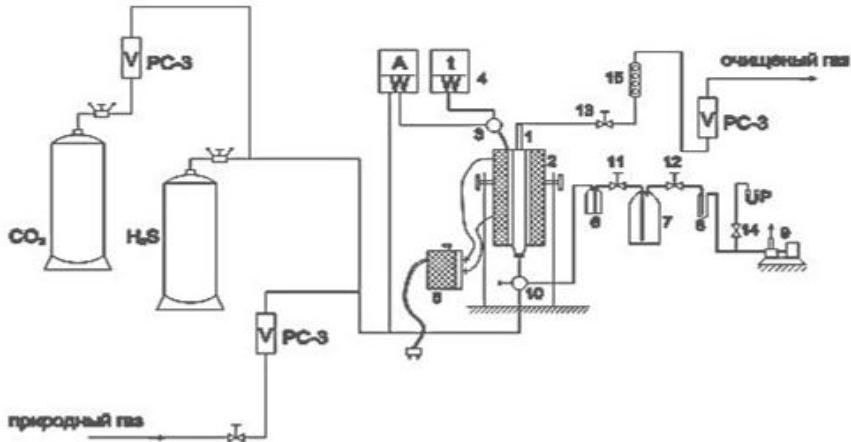


Рис.7 Установка очистки газов абсорбционным методом

1- сорбер; 2- трубчатая печь; 3- термопара; 4-милливольтметр; 5- лаб. трансформатор; 6- отбор пробы; 7- напорная склянка; 8- ловушка; 9- вакуумный насос;
10- трехходовой кран; 11, 12, 13, 14- зажимы; РС-3-ротаметр; А-анализатор;
Р-дифманометр; CO₂-баллон углекислоты; H₂S-баллон сероводорода

2.2. Очистка газов водными растворамиmonoэтаноламина

Как было указано выше, наиболее широко для очистки природных и нефтяных газов от сероводорода и диоксида углерода применяют растворы аминов. Установки, где в качестве поглотителя используются водные растворы аминов, принято называть аминовыми установками. Аминовые установки отличаются компактностью и гибкостью при эксплуатации по отношению к изменениям состава и количества очищаемого газа.

Наиболее крупные установки по очистке газов от H₂S и CO₂ с водными растворами МЭА эксплуатировались на Мубарекском ГПЗ. В настоящее время на этих установках раствор МЭА заменен раствором ДЭА. Однако большой опыт эксплуатации этих установок делает целесообразным процесс очистки газа водным раствором МЭА (табл. 3).

Очистке подвергались два потока природного газа: мало-сернистого, содержащего примерно 0,3% (об.) H₂S из месторождений Северный Мубарек, Южный Мубарек, Каракум, Карим, и высокосернистого из месторождения Уртабулак, содержащего 10% (об.) H₂S и CO₂.

В первые годы эксплуатации очистку высокосернистого газа от кислых компонентов осуществляли в две ступени с подачей в них растворов МЭА разной концентрации.

Очистка малосернистого газа на Мубарекском ГПЗ в количестве 1,7 млрд. м³/год осуществлялась в четырех абсорберах диаметром 2600 мм, высотой 24 м. Ранее все абсорбера были насадочными. В настоящее время в абсорберах установлены ситчатые тарелки (по 22 шт. в каждом), что позволило увеличить производительность аппаратов и исключить загрязнение раствора МЭА продуктами разрушения колец Рашига.

Регенерация насыщенных растворов осуществляется в четырех отгонных колоннах диаметром 3200 мм, заполненных кольцами Рашига (25Х25 мм) в два яруса. Массовая доля МЭА в растворе составляла 8 – 12% (1,3 – 2,0 моль/моль). Отношение жидкость: газ находилось в пределах 1,3 – 1,9 л/м³. При температуре регенерации 118 – 120°C остаточное содержание CO₂ в регенерированных растворах МЭА составляло 0,12 – 0,16 моль/моль, а H₂S — 0,012 – 0,028 моль/моль. При этом содержание H₂S в выходящем из абсорбера газе не превышало 20 мг/м³. Для очистки высокосернистого газа месторождения Уртабулак в количестве 3 млрд. м³/год предусмотрены три блока двухступенчатой моноэтаноламиновой очистки. Каждый блок состоит из двух параллельных ниток. Первоначально в абсорберах в два яруса по 7 м были загружены кольца Рашига (50x50 или 25x25 мм).

Таблица 3
Усредненные показатели установок сероочистки Мубарекского ГПЗ для газов различных месторождений

Показатели	Уртабулак		Северный Мубарек
	I ступень	II ступень	
Количество газа, поступающего в один абсорбер, тыс. м ³ /ч	50 – 60	–	70 – 90
Давление газа, МПа	5,3 – 5,6	–	4,8 – 5,6
Количество раствора МЭА, подаваемого в один абсорбер, м ³ /ч	200 – 240	90 – 120	100 – 130
Концентрация МЭА в растворе, %	14 – 19	6 – 10	8 – 12
Температура, °C: на входе газа в абсорбер	25	25	25
на входе МЭА в абсорбер	50 – 70	50 – 60	50 – 60
низа десорбера	119	119	119
верха десорбера	107	108	110
Содержание в газе:			
H ₂ S на входе, % (об.)	5,0 – 5,5	–	0,3 – 0,4

H ₂ S на выходе, мг/м ³	до 4000	<20	<20
CO ₂ на входе, % (об.)	4,3 – 5,0	–	1,3 – 1,4
на выходе, % (об.)	–	<0,1	<0,1
Содержание в растворе, моль/моль: в регенерированном:			
H ₂ S	0,02 – 0,04	0,02 – 0,03	0,01 – 0,03
CO ₂	0,13 – 0,17	0,10 – 0,12	0,12 – 0,16
Суммарное в насыщенном:	0,15 – 0,21	0,12 – 0,15	0,13 – 0,19
H ₂ S	0,20 – 0,25	0,06 – 0,07	0,06 – 0,10
CO ₂	0,30 – 0,35	0,12 – 0,16	0,30 – 0,35
Суммарное	0,5 – 0,6	0,18 – 0,23	0,36 – 0,45

Однако после 1 года эксплуатации кольца Рашига разрушались. Поэтому здесь, как и на установках очистки малосернистого газа, насадки были заменены на ситчатые тарелки (22 шт. в каждом абсорбере), характеристика абсорбера Мубарекского ГПЗ дана в табл.4.

Таблица 4
Характеристика массообменных колонн Мубарекского ГПЗ I, II и III ступеней очистки малосернистого (А) и высокосернистого (Б) газов

Показатели	А		Б	
	I	II, III	I	II, III
Объем перерабатываемого газа, млрд. м ³ /год	2	4	3	6
Характеристика абсорбера:				
число, шт.	4	2	12	4
диаметр, мм	2600	3400	2600	3200
высота, м	24	24	24	
число тарелок, шт.	22	24	22	32
тип тарелок	ситчатые		ситчатые	
Характеристика десорбера:				
число, шт.	2	–	9	–
общая производительность по	2		8	
раствору, м ³ /ч	3200	3800	3200	3800
диаметр, мм				
высота, м	24	–	24	–
число тарелок, шт.	22	–	22	–
тип тарелок	S – образные			

Количество раствора, подаваемого в абсорбер первой ступени, составляло 200 – 240 м³/ч при расходе газа 50 – 60 тыс. м³/ч. Массовая доля МЭА в растворе поддерживалась 14 – 19% (2,3 – 3,2 моль/л).

Как показало обследование установок сероочистки, содержание H₂S после первой ступени в зависимости от концентрации МЭА и соотношения потоков в

среднем колебалось от 20 до 4000 мг/м³. При этом степень насыщения раствора МЭА кислыми газами составляла 0,5–0,6 моль/моль (H_2S —0,2–0,25 и CO_2 —0,3–0,35 моль/моль). Высокое насыщение растворов МЭА обусловлено высоким остаточным содержанием CO_2 в регенерированных растворах МЭА.

Доочистка газа от H_2S до требований ОСТ 51.40–83 производилась на второй ступени раствором, содержащим 6–10% (масс.) МЭА при его удельном расходе 1,5–2 л/м³. Температура низа десорбера не превышала 120°C. При этом расход водяного пара на регенерацию составлял около 120 кг на 1 м³ раствора. Такой режим обеспечивал получение регенерированного раствора, содержащего H_2S 0,015–0,03 и CO_2 – 0,10 – 0,12 моль/моль.

Регенерация насыщенного раствора МЭА осуществлялась раздельно для каждой ступени. Каждый абсорбер первой ступени имел свой десорбер, а на два абсорбера второй ступени установлен один общий десорбер. Все десорбера загружены насадкой из колец Рашига (25x25 мм) в два яруса по 6 м.

При расходе пара на регенерацию насыщенных растворов МЭА на первой ступени 100–120 кг на 1 м³ раствора и температуре низа отгонной колонны 118–120°C остаточное содержание H_2S в регенерируемых растворах МЭА составляло 0,02–0,04, а CO_2 0,13–0,17 моль/моль. Из-за недостаточного количества хладоагента воды температура регенерированного раствора, поступающего в абсорбер, составляла 50–70°C. Такие высокие температуры в свою очередь способствовали потерям МЭА с очищенным газом. Кроме того, наличие в газе ряда сероорганических соединений приводило также к повышенным потерям раствора.

В связи с этим были проведены экспериментальные исследования для обоснования целесообразности замены раствора МЭА раствором диэтаноламина.

В опытах использовались как малосернистый, так и высоко сернистый газы. Режим опытов: температура газа и раствора на входе в абсорбер 20–30 и 35–45°C, температура низа и верха десорбера 118–122 и 100–106°C соответственно.

Опыты показали, что при очистке малосернистого газа месторождения Северный Мубарек как раствором МЭА, так и раствором ДЭА при отношении раствор/газ, равном 1,4–1,9 л/м³, и молярной концентрации амина в исходном растворе 1,6–2,0 моль/л был получен газ с содержанием H_2S менее 20 мг/м³. При

этом содержание CO₂ в регенерированном растворе ДЭА было примерно в два раза меньше, чем в растворе МЭА. В результате суммарное насыщение растворов ДЭА кислыми газами было ниже, чем растворов МЭА (соответственно 0,32–0,35 и 0,39–0,42 моль/моль).

При очистке высокосернистого газа месторождения Уртабулак 1 как раствором МЭА, так и раствором ДЭА достигается тонкая очистка газа от H₂S в одну ступень при отношении раствор/газ равном 4,4–4,8 л/м³. Степень регенерации растворов ДЭА по кислым компонентам была, как и при очистке малосернистого газа, значительно глубже, чем при регенерации растворов МЭА.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что растворы ДЭА, обеспечивая очистку газа от H₂S до остаточного содержания менее 20 мг/м³, регенерируются по кислым компонентам легче, чем растворы МЭА в аналогичных условиях.

Промышленные испытания проводили одновременно на двух блоках очистки газа месторождения Северный Мубарек. Результаты испытаний приведены в табл.5.

Для сравнения в этой таблице приведены данные о работе установок сероочистки малосернистого газа растворами МЭА в близких условиях. Концентрация амина в растворе составляла 1,3–1,6 моль/л. Расход газа на один абсорбер равнялся 60–100 тыс. м³/ч, а раствора – 100–130 м³/ч.

Температура регенерированного раствора, поступающего, в абсорбер составляла 50°C.

Результаты промышленных испытаний ДЭА подтвердили данные, полученные на опытной установке: степень регенерации растворов ДЭА глубже, чем растворов МЭА. Содержание CO₂ в регенерированном растворе ДЭА было 0,04–0,06 моль/моль, а в растворе МЭА – 0,10–0,14 моль/моль при одинаковой молярной концентрации аминов в растворе. Глубина регенерации по H₂S для растворов ДЭА и МЭА составляла соответственно 0,006–0,011 и 0,011–0,016 моль/моль. Расход водяного пара на регенерации насыщенного раствора ДЭА был примерно на 10% меньше, чем для МЭА.

На основании проведенных исследований диэтаноламиновый процесс очистки газа был заложен в проект расширения Мубарекского ГПЗ. На второй и третьей очередях Мубарекского ГПЗ очистка высокосернистого газа производится в одну ступень, что было достигнуто путем увеличения числа

тарелок в абсорбере до 32 шт., использования раствора ДЭА и подачи его в абсорбер двумя потоками: на 14-ю тарелку (считая снизу) 75% и на верхнюю тарелку 25%.

Таблица 5

Сравнительные показатели работы промышленных установок сероочистки газа месторождения Северный Мубарек растворами МЭА и ДЭА

Расход		Соотношение раствор –газ л/м ³	Содержание в растворе*, моль/моль		Кислые газы	Концентрация амина в растворе, моль/л
Газа, тыс м ³ /ч	Раст-вора м ³ /ч		H ₂ S	CO ₂		
Моноэтаноламин						
63	100	1,59	0,014/0,090	0,13/0,41	0,50	1,34
70	110	1,57	0,012/0,088	0,12/0,41	0,50	1,31
76	115	1,51	0,012/0,080	0,11/0,40	0,48	1,44
80	120	1,50	0,015/0,075	0,10/0,38	0,48	1,48
84	120	1,43	0,016/0,076	0,14/0,40	0,48	1,57
92	125	1,36	0,011/0,075	0,11/0,39	0,47	1,51
100	130	1,30	0,011/0,073	0,12/0,39	0,46	1,64
Диэтанолмин						
65	100	1,54	0,008/0,082	0,06/0,34	0,42	1,39
70	110	1,57	0,009/0,087	0,06/0,36	0,45	1,31
75	115	1,53	0,010/0,080	0,05/0,32	0,40	1,46
81	120	1,48	0,011/0,072	0,05/0,32	0,39	1,52
81	120	1,48	0,008/0,072	0,04/0,31	0,39	1,52
86	120	1,34	0,007/0,081	0,04/0,33	0,41	1,50
98	130	1,33	0,006/0,089	0,06/0,35	0,44	1,63

* Числитель – регенерированный, знаменатель – насыщенный раствор.

2.3. Очистка газов водными растворами диэтаноламина

Сернистые природные газы многих месторождений наряду с H₂S и CO₂ содержат также серооксид углерода, сероуглерод, тиолы и т.д. Для очистки таких газов использование МЭА неэффективно, так как, как было указано выше, МЭА с COS и CS₂ образует необратимые соединения, которые, накапливаясь в растворе, снижают его поглотительную емкость.

Поэтому для очистки сернистых газов, содержащих серооксид углерода и сероуглерод, широкое применение нашли водные растворы диэтаноламина.

На каждой из трех установок завода эксплуатируются три установки по очистке газов от H₂S и CO₂. Технологические схемы этих установок имеют множество общих показателей: подача поглотителя в абсорбер двумя потоками, использование энергии насыщенного раствора амина для приводов насосов,

очистка части раствора ДЭА для различных примесей, ингибирирование потоков с целью предупреждения пенообразования и снижения скорости коррозии т.д.

На I и II очередях десорбера имеют одинаковый диаметр по всей высоте, вывод кислых газов и орошение десорбера производится через одну точку, неоклассической схеме. Это несколько упрощает схему обвязки этих аппаратов. На III очереди десорбер выполнен с переменным сечением по высоте колонны. Диаметр верхней и нижней секций колонны составляет 2,8 и 3,7 м, а высота 9,2 и 15 м соответственно. Число тарелок на этих секциях составляет 13 и 20. Несмотря на сложность и повышенную металлоемкость системы орошения десорбера, ввод и вывод потоков из нескольких точек колонны обеспечивает относительно высокую четкость разделения фаз.

На I и II очередях каждая полулиния имеет свой дегазатор для насыщенного абсорбента, а на III очереди для двух полулинний устанавливается один такой аппарат. Также и для аппарата воздушного охлаждения для верхнего продукта (кислых газов) десорбера.

Однако имеются некоторые отличия также в конструкциях тарелок ввода раствора ДЭА в абсорбера и десорбера, системах фильтрации раствора, конструкции контактных устройств и т.д.

Ниже приводится полное описание технологическая схема установки очистки газа от H_2S и CO_2 (рис. 8).

В состав цеха сероочистки входят три установки, включающие в себя блоки сепарации капельной жидкости, осушки и извлечения тяжелых углеводородов и регенерации насыщенного раствора ДЭА и моноэтиленгликоля. Установка состоит из двух параллельно работающих полулиний очистки газа и регенерации насыщенного раствора амина.

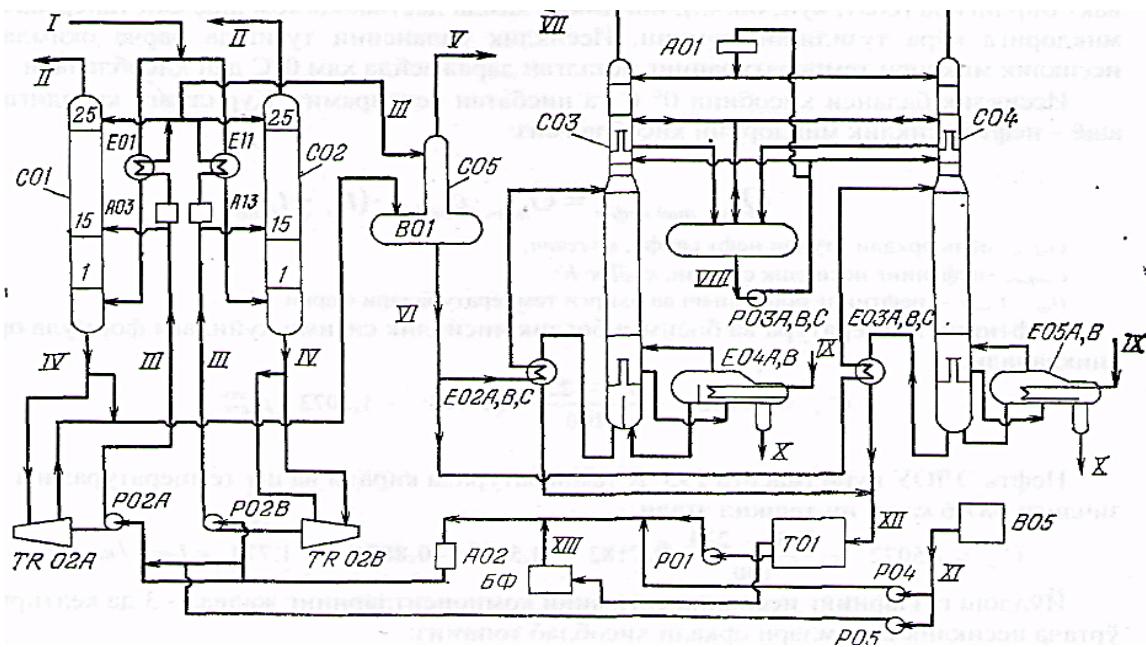


Рис.8 Технологическая схема установки очистки газа от кислых компонентов:

C01, C02, C05 – абсорбераы; C03, C04 – десорбераы; E01, E02, E03, E11 – рекуперативные теплообменники; E04, A, B; E05, A, B – испарители; A01, A02, A03, A13 – воздушные холодильники; B01–дегазатор; B02–емкость орошения; T01–буферная емкость; B05 – емкость для антивспенивателя; БФ – блок фильтрации; ТР02А; ТР02В – гидротурбины; Р01, Р02, А, В, Р03 А, В, Р04; Р05 – насосы; I – сырьевой газ; II – очищенный газ; III – регенерированный раствор ДЭА; IV – насыщенный раствор ДЭА; V – очищенный топливный газ; VI – дегазированный раствор амина; VII – кислые газы на установку Клауса; VIII – вода; IX – водный пар; X – водный конденсат; XI – антивспениватель; XII – регенерированный раствор ДЭА; XIII – раствор ДЭА после фильтрации

Газ после предварительной сепарации разделяется на два потока, подогревается в рекуперативных теплообменниках Е01 и поступает под первую тарелку абсорбера. Подогрев газа перед абсорбером осуществляется с целью предотвращения гидратообразования и испарения неотсепарированных жидких углеводородов. Кроме того, в теплообменниках Е01 обеспечивается дополнительное охлаждение раствора амина.

Раствор амина подается на 15-ю и 25-ю тарелки абсорбераов при температурах соответственно 85 и 75°C, что обеспечивает извлечение из газа COS.

Насыщенный раствор амина из абсорбера поступает в общий дегазатор В01, который работает при давлении 0,7 МПа.

На выходе насыщенного раствора ДЭА из абсорберов установлены гидротурбины, превращающие энергию дросселирования потока во вращательную. Насосы РО02А, В связаны с гидротурбинами ТР02А, В через

обгонные муфты. Каждый из указанных насосов приводится в движение своим электродвигателем, который при надобности обеспечивает работу насосов при полной нагрузке без турбины.

Основная часть поглощенных из газа углеводородов выделяется из раствора в В01 и поступает в абсорбер С05, смонтированный с ним в одном корпусе. Газ дегазации в колонне С05 очищается от H_2S и CO_2 и подается в топливную сеть. Насыщенный раствор амина с низа колонны С05 смешивается с дегазированным раствором и разделяется на два потока, каждый из которых проходит рекуперативные теплообменники и поступает на 20-ю тарелку десорбера С03 и С04,

Десорбера представляют собой колонны, оборудованные клапанными тарелками. Раствор ДЭА из кубовой тарелки десорбера поступает в испарители, где нагревается до 125–135°C. Паровая фаза из испарителей поступает под 2-ю тарелку колонны, а регенерированный амин сливаются из-за перегородки в кубовую часть десорбера.

Паровой поток отпарной части, состоящий в основном из кислого газа и паров воды, проходит промывочные тарелки № 22, полуглухую тарелку № 23 и поступает в верхнюю часть десорбера, оснащенную десятью тарелками клапанного типа (давление в абсорбере 6 МПа).

На верхней секции колонны происходят охлаждение кислого газа и конденсация основного количества водяных паров за счет подачи непосредственно в поток холодной воды.

Газы с верха десорбера подаются на установки Клауса для производства серы.

Регенерированный раствор ДЭА после охлаждения в теплообменниках поступает в буферную емкость.

Для борьбы с пенообразованием в абсорбере в поток амина, подаваемого в колонны С01 и С02, подкачивается пеногаситель в количестве 0,12 г/м³. Для подавления пенообразования в десорбере предусмотрена подача антиспенивателя в поток раствора перед входом в колонну. Предусмотрена также однократная подача большего количества пеногасителя в случаях интенсивного пенообразования. В качестве пеногасителей на установке используется реагент Родорсиль – 426 (фирмы Рон – Пулленк, Франция) в виде 2–5%–го водного раствора.

В ходе эксплуатации установки происходит частичное разложение диэтаноламина. Допустимая массовая доля продуктов разложения в регенерированном растворе ДЭА составляет не более 0,2%.

С целью нейтрализации продуктов разложения ДЭА в испаритель вводится водный раствор карбоната натрия.

Таблица 6

Показатели очистки раствором ДЭА

Расход раствора ДЭА			Температера, 0С			Состав ДЭА*	
м ³ /ч (11 т)	м ³ /ч (25 т)	всего, л/м ³	газа на выходе из абсорбера	на входе (11т)	ДЭА (25 т)	H ₂ S, г/л	ДЭА, % (масс)
225	56	0,803	45	44	41	22,3	0,25
225	52	0,803	51	50	45	29,8	0,25
230	56	0,800	54	54	48	24,3	0,36
220	57	0,813	55	54	48	28,7	0,41
220	57	0,813	55	54	48	27,9	0,45
235	57	0,884	55	53	47	22,1	0,24

*Числитель – насыщенный, знаменатель – регенерированный раствор.

В период обследования содержание сероводорода и диоксида углерода в составе газа составляло 1,5–2,0 и 0,25–0,60% соответственно, а тиолов 400–500 мг/м³.

При удельном расходе раствора ДЭА обеспечивалась тонкая очистка газа от H₂S и CO₂: их остаточное содержание в товарном газе составляло 2–6 мг/м³ и 0,0001% соответственно.

Сопоставление данных таблиц показывает, что при использовании раствора низкой концентрации, он регенерировался не достаточно глубоко, для достижения тонкой очистки газа потребовался больший удельный расход раствора ДЭА.

Повышение степени отпарки сероводорода из насыщенного раствора и применение более концентрированного раствора позволило резко снизить удельный расход регенерированного раствора.

На II очереди температура регенерированного абсорбента, подаваемого в верх абсорбера, несколько ниже, чем температура газа на выходе из абсорбера. Это нежелательно, так как в результате контакта газа с более холодной жидкостью возможна конденсация тяжелых углеводородов в верхней части абсорбера, что способствует пенообразованию.

Во избежание этого было рекомендовано температуру регенерированного раствора ДЭА, подаваемого в абсорбер, поддерживать на несколько градусов выше температуры выходящего из абсорбера очищенного газа.

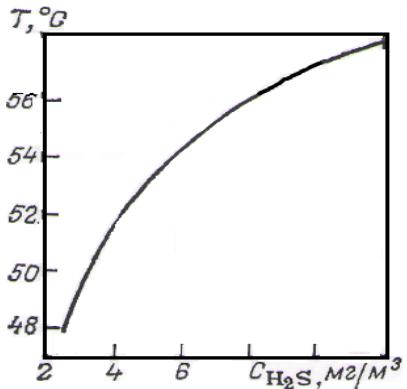


Рис.9 Влияние температуры на остаточное содержание H_2S в газе CH_2S

Кривая на рисунке характеризует увеличение остаточного содержания H_2S в газе в зависимости от температуры на верхней тарелке абсорбера при прочих равных условиях. Данные были получены при расходах газа через абсорбер 350–370 тыс. м³/ч. При этом минимальный расход раствора ДЭА поддерживали таким, чтобы обеспечить получение газа с содержанием сероводорода менее 20 мг/м³.

Из приведенных данных следует, что с повышением температуры для получения необходимых качественных показателей газа потребуется увеличить удельный расход абсорбента.

2.4. Очистка газов водными растворами дигликольамина

Для очистки газов от сероводорода и диоксида углерода некоторое применение получил также процесс Эконамин, разработанный фирмой «Флюор», в котором в качестве поглотителя используются водные растворы дигликольамина (ДГА). Массовая доля ДГА в растворе на различных установках составляет 35–95%, но предпочтительным считается 50–60%.

Температура застывания ДГА равна минус 9,5°C, что значительно ниже, чем у МЭА и ДЭА.

Принципиальная технологическая схема очистки газа раствором ДГА аналогична схеме аминовых установок. При этом вследствие повышенной растворимости в ДГА углеводородов раствор подвергают дегазации. Полученный газ подается на повторную очистку, которая может осуществляться за счет их рециркуляции в основной поток газа с помощью компрессора или в

отдельной колонне, как это показано на рис.10. При этом в абсорбер К–2 подают раствор с более высокой температурой с тем, чтобы как можно меньше в газе растворялось углеводородов. С учетом этого выбирают также давление в дегазаторе. Первые промышленные опыты по очистке газа раствором ДГА были проведены на установке производительностью 4700 м³/ч.

Опыты в пилотной установке (диаметр 760 мм, 20 колпачковых тарелок) при давлении 6,1 МПа показали, что в очищенном газе содержание сероводорода составляло не более 5,7 мг/м³, а диоксида углерода – не более 0,1% (об.).

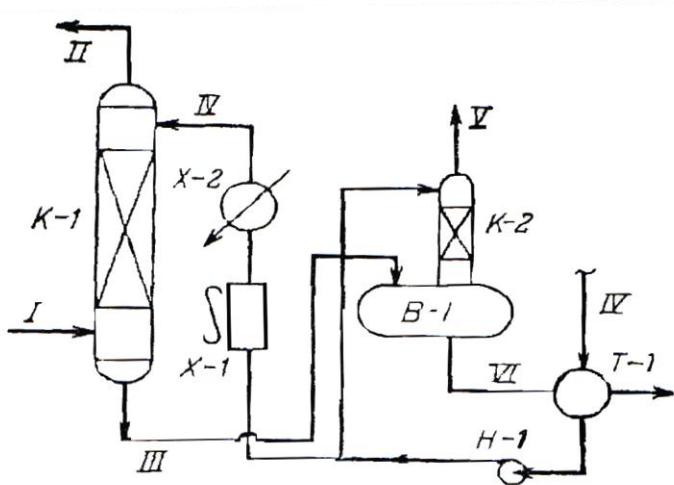


Рис.10 Принципиальная технологическая схема блока очистки газа раствором ДГА:

К–1 – основной абсорбер; К–2 – вспомогательный абсорбер; Х–1, Х–2 – холодильники; Т–1 – рекуперативный теплообменник; В–1 – дегазатор; Н–1 – насос; I – сырьевой газ; II – очищенный газ; III – насыщенный раствор ДГА; IV – регенерированный раствор ДГА; V – газ дегазации; VI – частично дегазированный раствор ДГА

В табл.7 приведены показатели установок при использовании моноэтаноламина (с добавкой ДЭГа) и ДГА.

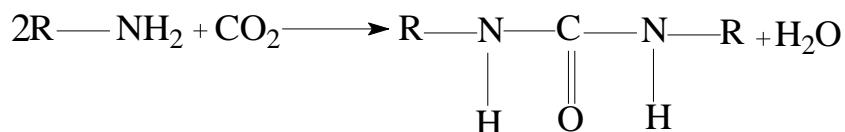
Таблица 7

Показатели работы установки очистки газа разными поглотителями производительностью 3430 тыс. м³/сут

Показатели	МЭА+ДЭГ	ДГА
Расход поглотителя, м ³ /ч	163	126
Расход водяного пара, кг/ч	22800	18000
Поглощение кислых компонентов, м ³ /л	0,03	0,041
Содержание H ₂ S в очищенном газе, мг/м ³ , не более	5,7	5,7
Содержание CO ₂ в очищенном газе, % (мол)	0,01	0,01
Потери поглотителя за год, м ³	ДЭГ–27,6 МЭА–50	57

Переход на ДГА позволил уменьшить удельный расход поглотителя почти на 40% и соответственно снизить расход водяного пара и электроэнергии. Потери от уноса паров поглотителя очищенным газом были примерно в 4 раза меньше, чем этаноламина и составляли около 1,6 кг на 1 млн. м³ газа.

В ходе эксплуатации установки выяснилось, что скорость коррозии при использовании ДГА значительно выше, чем при МЭА. В системе обнаружили продукты разложения ДГА – гидроксиламиноэтилмочевину, имеющую техническое название «ВНЕЕУ»



где R – радикал HO – CH₂ – CH₂ – O – CH₂ – CH₂. «ВНЕЕУ» имеет такие же коррозионные свойства как и ДГА. Понижение температуры регенерации до 193°C и подача в регенератор в качестве орошения 3,8 л/мин воды позволила снизить потери ДГА, связанные с его разложением.

Для снижения скорости коррозии в США на заводе Нью–Хоуп применяются ряд ингибиторов, например АМОКО РС–901.

Таблица 8

Показатели установки очистки газа от H₂S при различных концентрациях поглотителя, % (масс.)

Показатели	Моноэта- ноламин	Дигликольамин					
		15	50	40	40	50	60
Количество циркулирующего раствора, м ³ /ч	273	156	170	181	156	148	
Потери поглотителя, м ³ /сут	0,25	0,95	0,47	0,19	0,19	0,13	
Расход водяного пара, м ³ /ч	15,8	12,3	13,4	13,4	13,4	10,7	
Скорость коррозии, мм/год	0,28	2,50	0,51	0,38	0,23	0,25	
Расход ингибитора коррозии, л/сут	3,8	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	
Расход антивспенивателя, л/сут	17	–	9,5	7,6	3,8	1,9	
Срок службы фильтра, ч	48	4	72	144	200	240	
Число фильтров, шт.	2	2	2	1	1	1	

Сравнение показателей установки в Нью–Хоуп при работе с МЭА и ДГА показывает, что при применении последнего снижается количество циркулирующего поглотителя и увеличивается срок службы фильтров (табл. 8). Насыщенный раствор ДГА рекомендуется регенерировать под вакуумом (13,3–18 кПа) при 160–170°C.

Основным недостатком ДГА по сравнению с аминовыми поглотителями является высокая растворимость в нем пропана и тяжелых углеводородов. Кроме того, при дигликольаминовом процессе имеет место сравнительно большая коррозия оборудования.

2.5. Очистка газов водными растворами метилдиэтаноламина

При использовании в качестве поглотителя сероводорода водных растворов моно– и диэтаноламинов происходит также глубокое извлечение из газов диоксида углерода. Отсутствие в составе товарного газа CO_2 снижает расходы на дожатие и транспортирование газа, так как этот компонент является балластом. Однако в ряде случаев нет необходимости в тонкой очистке газа от CO_2 , например, при подаче очищенного газа в топливную сеть, находящуюся вблизи ГПЗ, при закачке газа в пласт, при необходимости подачи на действующую установку дополнительного количества газа с большим содержанием сероводорода, нежели это предусмотрено по проекту и т.д. Поэтому большое практическое значение имеет разработка процессов избирательного извлечения из газа сероводорода в присутствии диоксида углерода.

Одним из таких процессов является очистка газа водными растворами метилдиэтаноламина (МДЭА). МДЭА относится к третичным аминам. Он имеет низкое давление насыщенных паров, высокую устойчивость к разложению и минимальную коррозионную активность. Относительная высокая селективность МДЭА к H_2S в присутствии CO_2 объясняется меньшей способностью третичных аминов образовывать с диоксидом углерода карбаматы .

ГЛАВА III. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АБСОРБЦИОННЫХ АППАРАТОВ

3.1. Сравнительные характеристики абсорбераов

Большое число имеющихся типов абсорбционных аппаратов затрудняет целесообразный выбор того или иного из них для каждого конкретного случая. Во многих случаях выбор типа производится без достаточных оснований и часто определяется традицией, существующей в той или иной отрасли промышленности. Такие традиции, основанные иногда на данных 30-40-летней давности, не всегда отвечают современному уровню абсорбционной техники. Часто абсорбераы проектируются и работают в производстве не при оптимальных режимах, что ведет к неверному представлению об эффективности того или иного типа. Так, например, насадочные абсорбераы в ряде производств работают с низкими скоростями газа, что снижает их эффективность.

Условия абсорбции и требования, предъявляемые к абсорбционным аппаратам, в разных производствах сильно различаются. Поэтому невозможно рекомендовать какой-либо один, лучший для всех случаев, аппарат. Наилучшим аппаратом следует считать такой, для которого технико-экономические показатели будут наиболее высокими, т. е. стоимость переработки 1 м³ газа или расходы на 1 т продукции будут наименьшими. При этом должны учитываться затраты, не только непосредственно связанные с абсорбцией, но и на вспомогательные операции. Если, например, при абсорбции отводится тепло при помощи выносных холодильников, необходимо учитывать затраты на сооружение и эксплуатацию этих холодильников.

Во многих случаях стремятся применять высоко интенсивные абсорбераы, имеющие небольшие габариты. Однако стоимость таких аппаратов может быть высокой; кроме того, они часто расходуют большое количество энергии и оказываются ненадежными в эксплуатации. В результате материальные затраты могут возрасти. Поэтому целесообразность интенсификации должна быть предварительно рассчитана. Для оценки эффективности абсорбераов обычно используют различные соотношения, включающие характеристику интенсивности процесса и гидравлического сопротивления. Целесообразный тип аппарата для каждого конкретного случая можно выбрать только в результате технико-экономических расчетов, проведенных для нескольких

конкурирующих типов. Однако существуют некоторые положения, при помощи которых можно отобрать в каждом случае несколько типов для последующего их технико-экономического сравнения. Ниже рассматриваются основные условия проведения процессов и применимость того или иного типа аппарата в отношении удовлетворения требованиям, выдвигаемым этими условиями.

3.2. Условия проведения абсорбционных процессов

Равновесное давление компонента над уходящей жидкостью.

Значением этого давления определяется выбор вида движения фаз (противоток, прямоток и др.). Если указанное давление равно нулю (например, при абсорбции NH_3 серной кислотой), можно применять с одинаковым успехом, как противоток, так и прямоток. В некоторых случаях, когда, например, требуется низкое гидравлическое сопротивление, отдают предпочтение прямотоку.

Если равновесное давление компонента над уходящей жидкостью велико и превышает требуемое парциальное давление компонента в уходящем газе, необходим противоток. Поэтому в данном случае применимы либо аппараты, работающие противотоком (пленочные, насадочные), либо многоступенчатые аппараты (например, барботажные), состоящие из соединенных противотоком ступеней, причем в каждой ступени взаимное движение фаз может осуществляться любым способом.

Таким образом, с точки зрения данного условия возможно применение аппаратов любых типов; однако для некоторых типов может потребоваться большое число ступеней, что усложняет конструкцию аппарата.

Необходимое число единиц переноса. Эта величина определяется требуемой степенью извлечения компонента (в ряде случаев и требуемой концентрацией уходящей жидкости) и зависит также от давления компонента над поступающей и уходящей жидкостями. Поэтому рассматриваемое условие тесно связано с предыдущим. Если равновесное давление компонента над уходящей жидкостью равно нулю, необходимое число единиц переноса не зависит от вида взаимного движения фаз. Однако даже в данном случае при применении непротивоточных аппаратов может потребоваться несколько ступеней, так как для ряда типов аппаратов (барботажные, скоростные прямоточные распиливающие и др.) число единиц переноса на ступень ограничено. Если же равновесное давление компонента над уходящей

жидкостью не равно нулю, при противотоке нужно меньшее число единиц переноса, чем при других видах движения.

Противоточные аппараты с непрерывным контактом в принципе применимы при любом значении необходимого числа единиц переноса. Однако при больших числах единиц переноса требуется аппараты большой высоты, что накладывает известные ограничения при выборе типа. Так, в насадочных аппаратах при высоте единицы переноса $h_{\text{ог}} = 1$ м и общей высоте насадки 15 м можно получить число единиц переноса, равное 15. Большее число единиц переноса требуется сравнительно редко; в этом случае используют несколько последовательно соединенных аппаратов или увеличивают еще больше высоту насадки.

При необходимом числе единиц переноса более 8-10 целесообразно применение аппаратов, в которых достигаются малые значения $h_{\text{ог}}$ (например, барботажных абсорбераов с затопленной насадкой), или, если недопустимо большое гидравлическое сопротивление, аппаратов с малым сопротивлением (например, абсорбераов с листовой насадкой). Трубчатые пленочные аппараты имеют ограниченную длину труб (до 6 м) и число единиц переноса в аппарате обычно не превышает 4-6.

В распыливающих абсорберах (с форсунками) чистый противоток обычно не достигается и число единиц переноса, которое может быть достигнуто в одном аппарате, невелико (не более 2-3). Применение этих аппаратов возможно лишь при небольшом необходимом числе единиц переноса, когда можно ограничиться двумя-тремя ступенями. То же самое относится к скоростным прямоточным распыливающим аппаратам, пленочным аппаратам с восходящим прямотоком и механическим абсорбераам.

При необходимом числе единиц переноса свыше шести-семи в аппаратах со ступенчатым контактом требуется обычно более трех ступеней, и в данном случае эти аппараты целесообразно выполнять в виде тарельчатых колонн. В качестве таких аппаратов возможно использование барботажных абсорбераов с тарелками различных типов. Эти абсорбера в принципе применимы при любом числе единиц переноса, но при очень больших числах единиц переноса требуется много тарелок, что ведет к увеличению высоты аппарата, его удорожанию и повышению гидравлического сопротивления. При числе единиц переноса на эквивалентную ступень равном 0,8, в аппарате с 20 тарелками

можно получить общее число единиц переноса 16 высота рабочей части такого аппарата составит 8-10 м. По габаритам описанный барботажный абсорбер обычно меньше насадочного, но обладает большим гидравлическим сопротивлением. При необходимом числе единиц переноса более шести-семи и работе без давления насадочные аппараты могут оказаться предпочтительнее.

Таким образом, при небольшом числе единиц переноса (примерно, до четырех-шести) применимы аппараты любых типов. При большем числе единиц переноса самыми подходящими можно считать аппараты с листовой насадкой, барботажные с затопленной насадкой и барботажные тарельчатые аппараты.

Отношение объемных расходов жидкости и газа. Это отношение ($V_{ж}/V_g$) определяется на основе материального баланса содержанием компонента в поступающем и уходящем газах, а также в поступающей и уходящей жидкостях.

В обычных случаях, особенно при абсорбции из газов невысокой концентрации, отношение $V_{ж}/V_g$ невелико (0,0005-0,005). При малых $V_{ж}/V_g$ некоторые типы аппаратов мало пригодны. Так, насадочные абсорбера не могут удовлетворительно работать при низких плотностях орошения (ниже 5-6 м/ч), что затрудняет их применение при значениях $V_{ж}/V_g$, меньших 0,0015-0,0025. В этом случае для повышения плотности орошения приходится прибегать к рециркуляции жидкости, что обычно невыгодно и вызывает дополнительные расходы на ее перекачку.

Примерно такой же нижний предел $V_{ж}/V_g$. У пленочных (трубчатых и с листовой насадкой) и у скоростных прямоточных распыливающих аппаратов. Более высокий нижний предел $V_{ж}/V_g$ (около 0,005) у распыливающих аппаратов с форсунками. При низких $V_{ж}/V_g$ не применяют также абсорбера с механическим перемешиванием.

При низких значениях $V_{ж}/V_g$ могут успешно использоваться аппараты, работа которых мало зависит от подачи жидкости (барботажные абсорбера, механические абсорбера). Кроме того, возможно применение пленочных абсорберов с восходящим прямотоком, которые, наоборот, становятся мало пригодными при $V_{ж}/V_g$ более 0,001-0,002. В некоторых случаях (при абсорбции из высококонцентрированных газов, при абсорбции плохо растворимых газов) отношение $V_{ж}/V_g$ очень велико (до 0,05-0,1). В этих условиях наиболее подходящими типами аппаратов можно считать насадочные, распыливающие (с

форсунками) и абсорбера с механическим перемешиванием. При больших $V_{ж}/V_g$ применение барботажных абсорбера, особенно абсорбера с колпачковыми тарелками, становится затруднительным. Однако некоторые типы барботажных абсорбера (например, с тарелками Киттеля) могут использоваться и при очень больших $V_{ж}/V_g$. При больших $V_{ж}/V_g$ могут возникать затруднения также при применении пленочных и скоростных прямоточных распыливающих аппаратов.

Таким образом, при средних значениях $V_{ж}/V_g$ (от 0,005 до 0,02) применимы почти все типы аппаратов (кроме пленочных с восходящим прямотоком и аппаратов с механическим перемешиванием). В то же время низкие и очень высокие значения $V_{ж}/V_g$ накладывают ограничения при выборе типа.

Отвод выделяемого тепла. Отвод тепла, выделяющегося при абсорбции, может производиться охлаждением жидкости в выносных холодильниках, путем внутреннего охлаждения абсорбера или за счет испарения части поглотителя. Охлаждение в выносных холодильниках широко применяется на практике. Однако этот способ отвода тепла нельзя считать наилучшим: он обычно требует перекачки жидкости (особенно при циркуляционном охлаждении), а коэффициент теплопередачи в выносных холодильниках большей частью бывает низким. Данный способ отвода тепла применим при аппаратах любого типа. Более целесообразным надо считать использование внутреннего охлаждения и, в тех случаях когда это возможно, охлаждение за счет испарения части поглотителя. Последний способ получил широкое распространение, в частности, при абсорбции HCl в производстве соляной кислоты.

Если необходим отвод выделяемого тепла при помощи холодильников, предпочтение следует отдать барботажным и пленочным (трубчатым и с восходящим прямотоком) аппаратам, в которых возможно применение внутреннего охлаждения. В насадочных абсорберах нельзя отводить тепло путем внутреннего охлаждения, и при необходимости в отводе тепла прибегают обычно к циркуляционному охлаждению.

Давление. Повышение давления благоприятно влияет на процесс абсорбции, так как ведет к повышению коэффициента массопередачи K_y и движущей силы (вследствие снижения u^*). Кроме того, при повышенных давлениях объем газа снижается, что позволяет уменьшить диаметр аппарата.

Для работы под давлением пригодны абсорбераы всех типов, хотя надо отметить, что в случае механических абсорбераов предъявляются серьезные требования к сальниковым уплотнениям. Абсорбцию под давлением проводят в тех случаях, когда давление все равно необходимо по ходу технологического процесса. Специальное сжатие газов для проведения абсорбции почти не применяется, если не считать абсорбции окислов азота в производстве HNO_3 . Однако и в этом случае газ сжимают не столько из-за улучшения абсорбции, сколько вследствие резкого повышения скорости окисления NO в NO_2 . Для десорбции, наоборот, выгоднее применять пониженное давление. Поэтому десорбцию редко проводят при повышенном давлении, обычно ее ведут при атмосферном давлении или в вакууме.

Гидравлическое сопротивление. При проведении абсорбции под повышенным давлением гидравлическое сопротивление абсорбера несущественно. Поэтому в данном случае часто применяют абсорбераы, обладающие большим сопротивлением, или повышают скорость газа, что позволяет интенсифицировать процесс. Если же абсорбцию ведут при давлениях, близких к атмосферному, желательно, чтобы абсорбер обладал низким гидравлическим сопротивлением. Это обстоятельство очень важно при выборе типа аппарата.

Сравнение абсорбераов различных типов по величине гидравлического сопротивления при одинаковом гидравлическом режиме (например, при одинаковой скорости газа) неправильно, так как для каждого из них существует некоторый оптимальный режим, при котором и следует производить сравнение. Кроме того, надо иметь в виду, что сопротивление аппарата зависит от его высоты (для аппаратов с непрерывным контактом) или от числа ступеней (для аппаратов со ступенчатым контактом). Поэтому сравнение лучше всего проводить по сопротивлению на одну единицу переноса ($\Delta P/N_{\text{ог}}$) при оптимальном режиме.

Отношение $\Delta P/N_{\text{ог}}$ для одного и того же аппарата может изменяться в довольно широких пределах, так как зависит от соотношения между сопротивлениями газовой и жидкой фаз. Для хорошо растворимых газов отношение $\Delta P/N_{\text{ог}}$ в насадочных, пленочных (трубчатых и с листовой насадкой) и распыливающих (форсуночных) аппаратах составляет примерно 20-50 Па, а для барботажных - от 100 до 400 Па. Поэтому сопротивление барботажных

аппаратов обычно значительно превышает сопротивление насадочных и последние, если требуется низкое сопротивление, вообще говоря, предпочтительнее. Однако, когда из-за низкого отношения $Y_{ж}/Y_g$ или необходимости отвода тепла насадочные абсорбераы должны работать с рециркуляцией жидкости, надо учитывать расход энергии не только на перемещение газа, но и на перекачку жидкости; в этом случае по общему расходу энергии барботажные и насадочные абсорбераы примерно равнозначны.

Интенсивность. Важным фактором при выборе типа абсорбера является его интенсивность. Последнюю можно охарактеризовать объемом аппарата, приходящимся на 1 м³/с обрабатываемого газа. Этот объем выражается соотношением

$$V_{ap}/V_g = h_{or}N_{or/w}$$

где V_{ap} -объем аппарата; V_g -расход газа; h_{or} -высота единицы переноса; N_{or} -число единиц переноса; W -скорость газа, отнесенная к габаритному сечению аппарата.

Поскольку N_{or} не зависит от типа аппарата, за меру интенсивности можно принять отношение a_w/y_{or} , равное объемному коэффициенту массопередачи K_{fv} (в с⁻¹), отнесеному к габаритному объему аппарата. Это отношение является величиной, обратной условному времени пребывания газа (отнесенному к габаритному объему) в абсорбере.

В насадочных абсорберах при скоростях газа 0,5-1,5 м/с и $h_{or} = 0,25^{-1}$ м (при абсорбции хорошо растворимых газов) отношение w/h_{or} составляет примерно 1-2 с⁻¹. В барботажных абсорберах при скоростях газа 1-2 м/с, расстоянии между тарелками 0,25-0,5 м и числе единиц переноса на эквивалентную ступень 0,5-2 отношение $w/h_{or}= 1-16$ с⁻¹.

Таким образом, барботажные абсорбераы, как правило, интенсивнее насадочных. Еще более интенсивны пленочные абсорбераы с восходящим прямотоком и скоростные прямоточные распыливающие абсорбераы. При абсорбции плохо растворимых газов интенсивность абсорбераов обычно значительно снижается.

Пределы изменения нагрузок по жидкости и газу. В производственных условиях часто по тем или иным причинам требуется изменение нагрузки по жидкости и газу. Это ведет к изменению режима работы абсорбера, его эффективности и гидравлического сопротивления. Абсорбераы некоторых типов

(например, насадочные и барботажные с колпачковыми тарелками) могут, однако, удовлетворительно работать в довольно широких пределах изменения нагрузок; другие аппараты (например, абсорбера с сетчатыми и провальными тарелками) чувствительнее к изменению нагрузок и могут нормально работать в более узком диапазоне.

Время пребывания жидкости и газа в абсорбере. Время пребывания газа всегда мало и его увеличение может потребоваться в тех случаях, если абсорбция зависит от медленной реакции в газовой фазе (например, окисление NO в процессе абсорбции окислов азота). В некоторых случаях (например, при протекании медленной реакции в жидкой фазе) желательно повышение времени пребывания жидкости в аппарате; в других случаях (например, при избирательной абсорбции) требуется, наоборот, малое время пребывания жидкости.

Время пребывания жидкости определяется ее количеством, находящимся в аппарате. Это количество (и, следовательно, время пребывания) в пленочных и распыливающих абсорберах мало. В насадочных абсорберах находится тем более жидкости, чем мельче насадка. В барботажных абсорберах количество находящейся жидкости сильно зависит от типа тарелки: оно мало на провальных тарелках и на тарелках с односторонним движением и достигает значительной величины в аппаратах с сплошным барботажем и с механическим перемешиванием; колпачковые тарелки занимают промежуточное место.

Физические свойства жидкости. Влияние физических свойств на выбор типа абсорбера еще не изучалось. При обычно встречающемся на практике диапазоне изменения физических свойств применимы, по-видимому, аппараты всех типов. Можно предполагать, что при очень больших вязкостях ($1 \text{ Па}^{-\text{c}}$ и выше) возможно использование лишь барботажных абсорберов. Последние надо считать наиболее пригодными при обработке пенящихся жидкостей.

Наличие в газе или жидкости загрязнений. При наличии загрязнений, а также в случае выпадения осадков в процессе абсорбции возможно забивание абсорбера и нарушение его работы. Так, например, в данном случае мало пригодны абсорбера с насадкой в навал. Более подходят абсорбера с регулярной насадкой (особенно с крупной насадкой), барботажные и многие типы механических абсорберов. Распыливающие абсорбера могут применяться

при работе с загрязненными газами, но при наличии загрязнений в жидкости возникают трудности из-за забивания распылителей.

Масштаб производства. При выборе типа абсорбера надо учитывать также масштаб производства, в частности количество обрабатываемого газа. Некоторые типы абсорбёров трудно выполнимы при очень больших или, наоборот, очень малых производительностях по газу. Например, абсорбёры с регулярной насадкой и с колпачковыми тарелками сложны в изготовлении при малых диаметрах (меньше 0,8-1 м). Некоторые типы, например абсорбёры с механическим перемешиванием жидкости, непригодны при больших производительностях по газу. Сомнительно применение абсорбёров с затопленной насадкой при больших нагрузках по газу, поскольку такие аппараты с диаметром более 1 м не испытывались. Насадочные и барботажные абсорбёры применяются диаметром до 6-7 м. Однако насадочные абсорбёры больших размеров мало эффективны, вероятно, вследствие неравномерного орошения. Оыта эксплуатации аппаратов большего диаметра почти не имеется.

Вследствие все возрастающего увеличения масштабов производства актуальна задача создания абсорбционных аппаратов большой производительности. Эту задачу целесообразно решать не путем простого увеличения размеров аппаратов, а использованием интенсивных аппаратов. В связи с этим в настоящее время уделяется большое внимание интенсификации насадочных и барботажных аппаратов (применение больших скоростей газа), а также изучению скоростных аппаратов (пленочные с восходящим прямотоком и прямоточные распыливающие).

Коррозионное воздействие среды. При обработке коррозионно-активных сред абсорбёры должны быть выполнены из соответствующих химически стойких материалов. Наиболее просто в этом случае применение распыливающих и насадочных абсорбёров.

В насадочных абсорбёрах корпус нетрудно защитить (например, футеровкой), а насадка может быть изготовлена из стойкого материала (керамика, пластические массы и др.). Опорную конструкцию также можно изготовить из керамики, поэтому употребление специальных материалов может понадобиться только для оросителей.

Барботажные абсорбёры при работе в агрессивной среде требуют большей частью применения специальных сталей, что ведет к их удорожанию. В

некоторых случаях можно пользоваться пластическими массами и другими неметаллическими материалами. При этом следует отдать предпочтение наиболее простым по конструкции провальным тарелкам. Трубчатые пленочные абсорбераы (в том числе с восходящим прямотоком) при работе в агрессивной среде должны быть изготовлены из специальных сталей.

3.3. Выбор оптимальной конструкции абсорбера

Рассматривая пригодность различных типов абсорбераов с точки зрения выдвигаемых конкретным процессом требований, можно наметить несколько типов, удовлетворяющих в той или иной степени этим требованиям. Намеченные типы нужно сравнить друг с другом в отношении простоты изготовления, расхода металла и других материалов, стоимости, удобства в эксплуатации и т. д. В ряде случаев необходимо учитывать изученность соответствующего типа аппарата и наличие необходимых данных для его расчета. При выборе типа абсорбера можно руководствоваться таблицей, в которой приведены ориентировочные данные о соответствии того или иного типа различным показателям.

Полые распыливающие абсорбераы

На рисунке 11 показаны некоторые типы распыливающих абсорбераов, выполненных в виде полых колонн (1,2). Газ в них движется обычно снизу вверх, а жидкость подается через расположенные в верхней части колонны распылители с направлением факела распыла сверху вниз (рис 6-1,а) или под некоторым углом к горизонтальной плоскости (рис 11,б). Во многих случаях, особенно при большой высоте колонны, распылители располагают в несколько ярусов. При этом факелы распыла направляют сверху вниз или под углом к горизонтальной плоскости (см. рис 11,б) либо снизу вверх (3,4). Применяют также комбинированную установку распылителей часть факелом вверх, а часть - факелом вниз.

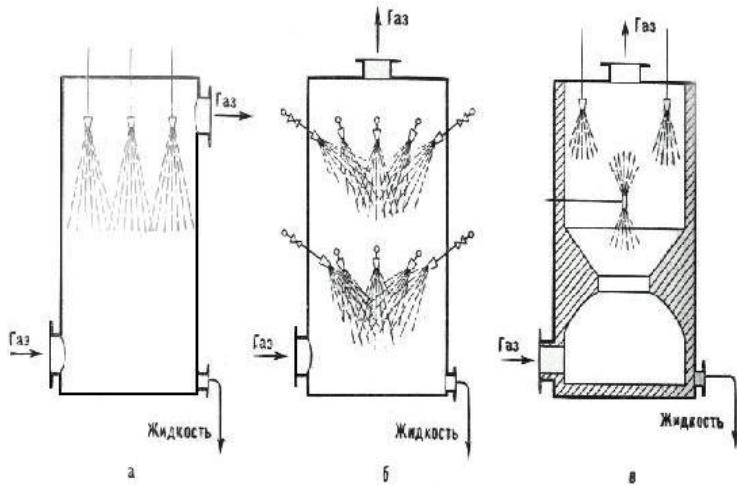


Рис.11 Полые распыливающие абсорбера:

а - факел распыла направлен вниз; б - факел распыла направлен под углом (двухрядное разложение форсунок); в - с пережимом в нижней части.

На рисунке 12 показаны примеры комбинированной установки распылителей. Как показали исследования, наиболее низкий коэффициент массопередачи достигается при расположении по рис. 12,а, а наиболее высокий при расположении по рис. 12,в. Впрочем, различие в значениях коэффициентов массопередачи не очень велико: при расположении по рис. 12,в на 20 % выше чем по рис. 12,а, и на 7% выше чем по рис. 12,б.

В полом абсорбере, где распылители с направлением факела распыла сверху вниз расположены в один ярус в верхней части аппарата, теоретически осуществляется противоток (при движении газа снизу вверх). Однако вследствие циркуляции и перемешивания газа такие аппараты по характеру контакта газа и жидкости ближе к аппарату с полным перемешиванием газа и эффективная движущая сила в них ниже чем при противотоке. В многоярусных полых абсорберах (при вводе в распылители каждого яруса свежей жидкости), а так же в абсорберах с направленным вверх факелом распыла противоток отсутствует; однако при этом эффективная движущая сила примерно такая же, как и в противоточных абсорберах с одним ярусом распылителей. В тоже время наличие нескольких ярусов распыления ведет к повышению эффективности аппарата.

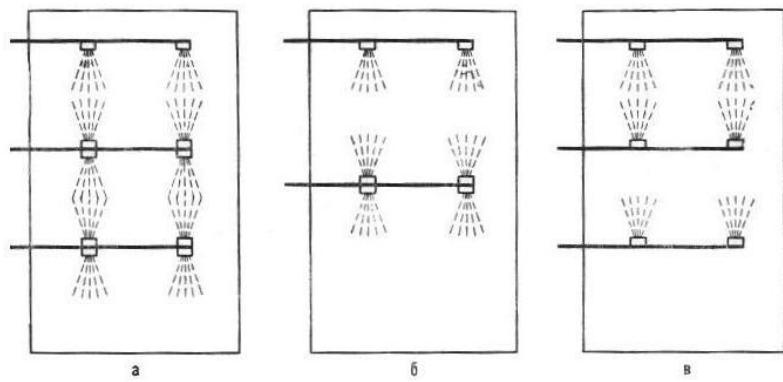


Рис.12 Схема комбинированной установки форсунок.

В рассмотренных типах полых абсорбера газ распределяется неравномерно, что снижает их эффективность. Предложено несколько конструкций, позволяющих улучшить распределение газа. На рис 11,в изображен абсорбер с пережимом в нижней части. Через отверстие в пережиме газ проходит со сравнительно большой скоростью (до 6-10 м/с), что способствует более равномерному распределению его вследствие добавочного сопротивления в пережиме.

Добавочное сопротивление может быть создано также тонким слоем насадки, отделяющим входящую струю газа от основного объема аппарата. Были попытки избежать неравномерного распределения газа путем тангенциального ввода его в аппарат. Этот принцип использован в циклонном распыливающем абсорбере (циклонный скруббер), показанном на рис 13.

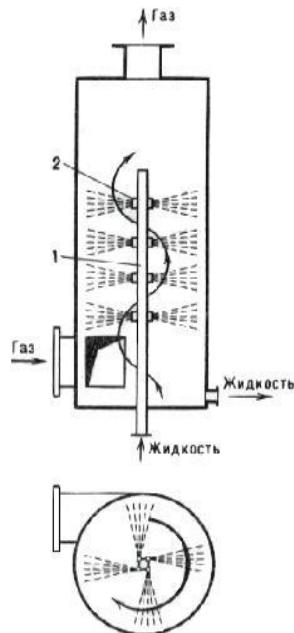


Рис.13 Циклонный скруббер

В этом абсорбере газ движется вверх по винтовой линии, а поглотитель разбрызгивается через расположенные на центральной трубе 1 форсунки 2. Часть поглотителя попадает на стенки и стекает по ним пленкой, однако абсорбция на стенках имеет второстепенное значение по сравнению с абсорбцией каплями поглотителя. Равномерное распределение газа в циклонном скруббере не достигается, так как у стенок он движется со сравнительно большой скоростью (по винтовой линии), а в центре аппарата скорость газа мала.

Поверхность контакта фаз в полом абсорбере пропорциональна плотности орошения, поэтому при низких плотностях орошения эти абсорбера работают неудовлетворительно. Обычно применяют плотности орошения не ниже 10-20 м/ч, используя схему с рециркуляцией жидкости.

Во избежание уноса распыленной жидкости с газом прежде применяли низкие скорости газа (менее 1-1,5 м/с), что приводило к малоэффективной работе абсорбера. В последнее время испытаны и внедрены скоростные полые абсорберы, работающие при скорости газа до 5-5,5 м/с (и даже выше) с высокими плотностями орошения (30-45 м/ч). Ввиду большого брызгоноса газ после абсорбера пропускается через выносные циклоны или установленный в корпусе аппарата жалюзийный брызгоотделитель.

Полые распыливающие абсорберы отличаются простотой конструкции и низкой стоимостью они обладают малым гидравлическим сопротивлением и могут применяться при сильно загрязненных газах. При использовании форсунок соответствующей конструкции полые абсорберы могут работать и в случае загрязненных жидкостей, хотя это вызывает иногда известные затруднения.

Основной недостаток полых абсорберов - невысокая эффективность, обусловленная перемешиванием газа и плохим заполнением объема факелом распыленной жидкости. Кроме того, расход энергии на распыление жидкости довольно высок(0,3-1 кВт*ч на 1 т распыляемой жидкости). Из-за указанных недостатков полые абсорберы имеют довольно ограниченное применение. Это объясняется еще и тем, что в настоящее время еще не разработаны методы расчета и проектирования полых абсорберов, а влияние факторов на их работу недостаточно выяснено.

Распыление жидкости форсунками. Для распыления жидкости используют в основном механические центробежные и ударные форсунки. В этих форсунках распыление происходит за счет распыления жидкости, подаваемой под избыточным давлением 0,25-0,3 МПа. Устройство форсунок и данные об их работе изложены в специальной литературе. Из всего многообразия механических форсунок в распыливающих абсорберах обычно используют типы, обеспечивающие надежную работу при распылении загрязненных жидкостей. Такие форсунки дают более грубый распыл, но отсутствие узких каналов и щелей, характерных для форсунок тонкого распыла, обеспечивающих их работу без забивания твердыми включениями.

Распыление происходит под действием центробежной силы (центробежные форсунки), развивающейся при вращении жидкости, вызванном либо ее тангенциальным вводом (рис 14,а), либо движением по спиральным каналам (рис 14,б). В ударных (отражательных) форсунках распыление происходит или в результате удара струй жидкости о препятствие (рис.14,в) или при взаимном ударе двух жидких струй (рис.14,г). Описанные типы форсунок дают полый факел, в котором у периферии создается максимальная плотность орошения, а в направлениях к центру она быстро падает почти до нуля.

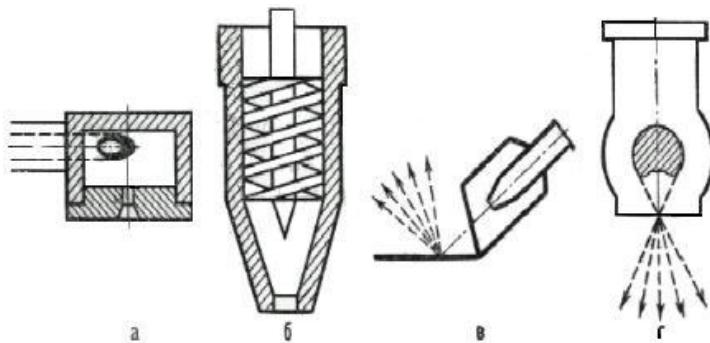


Рис.14. Форсунки:
а - центробежная с тангенциальным вводом жидкости; б - с винтовым вкладышем; в - ударная; г - с взаимным ударом двух струй

Для получения сплошного заполненного факела распыла с равномерной плотностью орошения применяют цельнофакельные форсунки. В этих форсунках жидкость делится на два потока: одному потоку сообщается вращательное движение, а другой направляется непосредственно к выходному отверстию. Перед выходом из этого отверстия происходит соударение потоков, приводящее к заполнению центральной области жидкостью.

Форсунки характеризуются производительностью, углом конусности факела распыла, распределением жидкости по сечению и дисперсностью капель.

Угол при вершине конуса, образованного факелом распыла, составляет в зависимости от типа форсунки 55-90 °С при длине факела 0,6-1,8 м (1). Для маловязких жидкостей угол конусности факела не зависит от расхода жидкости, а для вязких жидкостей пропорционален расходу и несколько уменьшается с возрастанием вязкости.

Центробежный полый абсорбер с многодисковым разбрызгивателем.

Этот абсорбер представляет собой видоизмененную конструкцию циклонного скруббера, отличающуюся тем, что жидкость распыливается не форсунками, а механическим вращающимся устройством. Конструкция такого абсорбера, показана на рис. 15. Распыление жидкости производится устройством 1, состоящим из ряда расположенных друг над другом вращающихся дисков с уменьшающимся книзу диаметром. Капли жидкости, слетающие с дисков, движутся в горизонтальном направлении и, ударяясь об отражательные кольца 2, разбиваются на мелкие брызги. В колонне капли движутся по винтовой линии, причем вращательное движение затухает по мере движения капель вниз (угол наклона винтовой линии увеличивается).

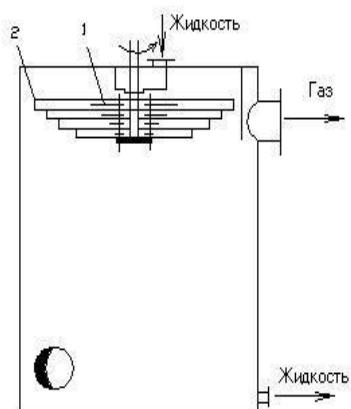


Рис.15. Центробежный полый абсорбер с многодисковым разбрызгивателем:
1 - многодисковый разбрызгиватель; 2 - отражательные кольца; 3 - патрубок для входа газа.

Гидроаэродинамические испытания опытного абсорбера диаметром 1,2 м осуществлены при частоте вращения дисков 1000-3500 об/мин, плотностью орошения 0,5-3м/ч и при введенной скорости газа 0,03-0,1 м/с. В том же опытном абсорбере проведены опыты по абсорбции NH_3 и CO_2 водой. С увеличением

частоты вращения дисков до 1500 об/мин коэффициент массопередачи быстро возрастает, после чего сохраняет примерно постоянное значение. При $n=1500$ об/мин объемный коэффициент массопередачи K_{rv} при абсорбции NH_3 составляет 1600 ч^{-1} (скорость газа 0,055 м/с; плотность орошения 1,1 м/ч). При абсорбции CO_2 (скорость газа 0,017 м/с; плотность орошения 1,1 м/ч) величина $K_{kv}=90 \text{ ч}^{-1}$.

Проведенные испытания показали, что гидравлическое сопротивление орошающего аппарата повышается с увеличением частоты вращения ротора пропорционально число оборотов в степени 0,75. При 450 об/мин и приведенной скорости газа 0,5-1,95 м/с сопротивлении на одну ступень составляло 2,5-20 Па. При скорости газа выше 1,4 м/с и малых частотах вращения (350-400 об/мин) наблюдался провал жидкости с вращающихся колец, а при частотах 450-600 об/мин происходили интенсивное пенообразование и унос брызг с колец ротора. С увеличением скорости вращения (выше 600 об/мин) предельная нагрузка смещается в сторону меньших скоростей газа. В рассматриваемой работе исследована также массопередача при испарении воды в воздух.

Барботажные абсорбераы

Многочисленные типы барботажных абсорбераов можно разделить на основные группы:

- 1) Абсорбераы со сплошным барботажным слоем, в которых осуществляется непрерывный контакт между фазами;
- 2) Абсорбераы тарельчатого типа со ступенчатым контактом между фазами, причем ступени (тарелки) размещены в одном аппарате;
- 3) Абсорбераы с подвижной (плавающей) насадкой;
- 4) Абсорбераы с механическим перемешиванием жидкости.

В абсорберах с подвижной насадкой легкие насадочные тела поддерживаются током газа во взвешенном (псевдоожиженном) состоянии. В качестве насадочных тел обычно используют полые или сплошные шары из полиэтилена, полипропилена, пенополистирола и других пластических масс, а также из пористой резины. Предложено также использование насадочных тел иной формы, например, колец.

Таблица 9

Сравнительная характеристика тарелок

№	Показатель	Тип тарелки																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	Нагрузки по жидкости и газу большие малые	2 3	1 3	3 3	4 2	4 3	4 5	4 5	2 4	4 2	4 3	5 2	4 3	4 3	4 3	4 3	5 1	4 4	5 1	4 3	
2	Большая область устойчивой работы	4	3	4	3	5	5	5	5	4	1	1	1	2	3	4	3	3	4	3	
3	Малое гидравлическое сопротивление	0	0	0	3	2	3	2	2	3	4	3	4	3	3	4	3	5	3	4	
4	Малый брызгонос	1	1	2	3	3	3	4	3	5	4	4	4	4	4	4	4	5	3	5	
5	Малый запас жидкости	0	0	0	3	4	3	3	3	3	4	3	4	2	3	3	5	5	3	5	
6	Малое расст. между тарелками	3	2	3	4	5	4	4	4	5	5	5	4	4	5	5	4	4	4	4	
7	Большая эффективность	4	3	4	4	4	5	4	5	5	4	4	3	4	4	3	3	4	4	4	
8	Большая интенсивность	2	1	3	4	5	4	4	4	5	4	4	4	4	4	4	5	4	5	4	
9	Реагирование на изменен. нагрузки по жидкости, газу	3	2	4	3	4	5	5	5	3	1	1	0	2	3	3	3	3	3	3	
10	Малые капитальн затраты	2	1	3	4	3	4	3	3	4	5	5	2	3	4	4	4	4	4	4	
11	Малый расход металла	2	2	3	4	3	4	4	3	3	5	5	2	4	5	4	5	5	4	5	
12	Легкость монтажа	1	1	3	4	2	4	4	3	3	5	5	2	3	5	5	4	4	4	4	
13	Легкость осмотра чистки и ремонта	2	1	3	3	2	3	3	2	1	5	4	4	3	4	3	3	3	3	3	
14	Возможность обработки жидкости с примесями твердых ч.	1	0	0	1	0	1	1	1	0	4	3	5	3	4	4	2	2	1	2	
15	Легкость пуска и остановки	4	4	4	2	3	4	5	4	4	2	3	2	3	3	3	3	3	3	3	
16	Возможность отвода тепла	1	1	1	3	0	2	2	2	3	3	3	5	3	3	2	0	0	0	0	
17	Возможность использования в агрессивных средах	2	1	2	3	2	2	2	2	1	4	4	3	2	4	3	2	2	2	2	

Обозначение типов тарелок: 1. Колпачковая с круглыми колпачками, 2. Колпачковая с прямоугольными колпачками. 3. «Юнифлакс». 4. Ситчатая (с переливом). 5. Ситчатая с направляющими отбойниками. 6. Клапанная с круглыми клапанами. 7. Клапанная с прямоугольными клапанами. 8. «Балластная». 9. Колпачково – ситчатая. 10. Решетчатая (провальная). 11. Дырчатая (провальная). 12. Трубчатая (провальная). 13. Волнистая (провальная). 14. С разной перфорацией (провальная) 15. Киттеля. 16. Чешуйчатая. 17. Пластинчатая. 18. Гипронефтемаша. 19. Каскадная . 20. Вентури.

Таблица 10

Классификация тарельчатых контактных устройств и их свойства

Противоточные	Прямоточные	Перекрестноточные	Перекрестно-прямоточные
решетчатые, дырчатые и др.	вихревые, центробежные и др.	ситчатые, колпачковые, S-образные, клапанные, клапанные с балластом, S-образные с клапаном, эжекционные и др.	струйные, струйные с отбойниками, перекрестно-прямоточные клапанные и др.
<i>Положительные стороны</i>			
- высокая производительность по жидкости;	- повышенная производительность;	- (кроме ситчатых) большое время пребывания жидкости;	- низкое гидравлическое сопротивление;
- простота конструкции;		- высокие эффективность, барботаж;	- организация движения жидкости по тарелке;
- малая металлоемкость		- наличие постоянного слоя на тарелке;	
		- отсутствие провала жидкости.	
<i>Отрицательные стороны</i>			
- низкая эффективность;	- повышенное гидравлическое сопротивление;	- небольшой диапазон эффективной работы;	- эффективность контакта ниже, чем у перекрестноточных ;
- узкий диапазон работы;	- трудоемкость изготовления.	- металлоемки;	
- неравномерное распределение потоков по сечению колонны.		- сложность изготовления, монтажа;	
			- застревание части клапана в одном положении;
		- вылет клапанов из отверстий при повышенной паровой нагрузке.	

Следует отметить, что в табл. 10 приведены только общие характеристики КУ, но в каждом из случаев имеются свои разнообразия, усовершенствования, а следовательно, плюсы и минусы.

В ранее построенных отечественных и зарубежных установках, в основном, применялись *тарелки с круглыми колпачками* (то есть с нерегулируемым сечением для паровой фазы; рис. 16 а, б, в).

Затем появились *тарелки с желобчатыми колпачками* (рис. 16 *г*), но из-за низкой их производительности и эффективности, большой металлоемкости, неравномерного распределения на них жидкости, такие тарелки перестали со временем выпускать и использовать.

Затем зарекомендовали себя *тарелки с S-образными элементами* (рис. 16 *д*); их уже можно было значительно легче изготовить, производить монтаж и демонтаж. Они же используются на некоторых установках и по сей день.

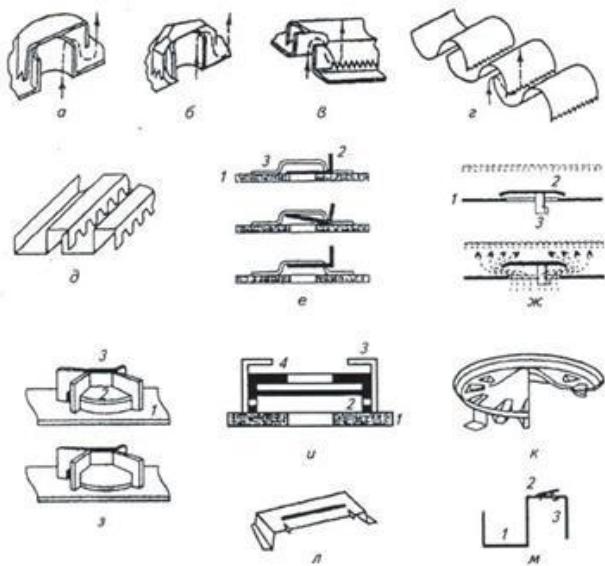


Рис. 16 Типы некоторых колпачков и клапанов:

колпачки: а – круглый; б – шестиугольный; в – прямоугольный; г – желобчатый; д – S-образный; *клапаны:* е – прямоугольный; ж – круглый с нижним ограничителем; з – круглый с верхним ограничителем; и – балластный; к – дисковый эжекционный перекрестно-точный; л – пластинчатый перекрестно-прямоточный; м – S-образный колпачок с клапаном; 1 - диск тарелки; 2 - клапан; 3 - ограничитель; 4 - балласт.

В последние годы широкое распространение, особенно для работы в условиях значительно меняющихся скоростей газа, получили клапанные и балластные тарелки. Принцип действия *клапанных тарелок* (рис. 16 *е*, *ж*, *з*) состоит в том, что свободно лежащий над отверстием в тарелке клапан автоматически регулирует величину зазора между клапаном и плоскостью тарелки в зависимости от газопаровой нагрузки и тем самым поддерживает постоянную скорость газа, и, следовательно, гидравлическое сопротивление тарелки в целом. Высота подъема клапана ограничивается высотой ограничителя (кронштейна, ножки).

Однако более прогрессивными и эффективными по сравнению с колпачковыми, являются комбинированные колпачково-клапанные тарелки

(рис. 16 *к*, *л*, *м*). Так, S-образная тарелка с клапаном (рис. 16 *м*) работает следующим образом: при низких скоростях газ (пар) барботирует преимущественно через прорези S-образных элементов и при достижении некоторой скорости газа включается в работу клапан. Такая двухстадийная работа тарелки позволяет повысить производительность ректификационной колонны на 25–30 % и сохранить высокую эффективность разделения в широком диапазоне рабочих нагрузок.

Следует отметить, что универсальных конструкций тарелок, эффективно работающих «всегда и везде», не существует. При выборе конкретного типа из множества вариантов следует отдать предпочтение той конструкции, основные показатели эффективности которой в наибольшей степени удовлетворяют требованиям, предъявляемым исходя из функционального назначения ректификационных колонн. Например, в вакуумных колоннах предпочтительно применение КУ, имеющих как можно меньшее гидравлическое сопротивление.

3.4. Улучшенная технология очистки отработанного абсорбента

Причины уменьшения поглотительной способности абсорбентов

Важнейшим условием успешной эксплуатации установок аминовой очистки природного газа от серосодержащих соединений является поддержание высокого качества циркулирующего раствора абсорбента.

Известно, что при длительной циркуляции растворов диэтаноламина, используемых для очистки газов с высоким содержанием сероводорода и диоксида углерода, в системе накапливаются побочные продукты, обусловливающие не только вспенивание абсорбента и уменьшение с течением времени его поглотительной способности, но и коррозию технологического оборудования, что приводит к серьезным осложнениям при работе в промышленных условиях. В образовании побочных продуктов принимают участие диоксид углерода, кислород, сернистые соединения, материалы аппаратуры и др.

Опытными исследованиями установлено, что стандартные методы очистки абсорбентов, такие как фильтрование или применение ионообменных смол, не могут быть применены. Наиболее эффективным способом уменьшения содержания примесей в диэтаноламине является его вакуумная дистилляция. Данный процесс применяется для очисткиmonoэтаноламина. Очистка растворов ДЭА методом вакуумной дистилляции до настоящего времени не проводилась.

Использование данной технологии влечет за собой образование нового отхода – кубового остатка. Выполнен анализ возможных методов утилизации кубового остатка вакуумной дистилляции аминовых растворов.

Для оценки влияния содержания продуктов деструкции в рабочих растворах диэтаноламина на стабильность работы установок очистки газа от сероводорода и диоксида углерода были изучены фактические показатели их работы в зависимости от качества циркулирующего абсорбента.

Нами проанализированы основные технологические параметры работы установок очистки газа от сероводорода и диоксида углерода на ГПЗ.

Рассматривая причины наблюдаемого для ГПЗ более быстрого, по сравнению с другими заводами, накопления продуктов деструкции диэтаноламина и термостабильных солей в растворах амина, можно выделить следующие факторы, способствующие ухудшению характеристик рабочих растворов амина с течением времени:

1. высокое содержание диоксида углерода (14 % об.) и карбонатов в сырье, поступающем на ГПЗ;

2. высокая концентрация амина в абсорбенте (42 % масс.), высокая степень насыщения абсорбента кислыми компонентами (0,72-0,85 моль/моль) и отсутствие возможности надлежащего воздушного охлаждения абсорбента, особенно в летние месяцы при температуре окружающей среды выше 30 °C;

3. наличие в составе газа, поступающего на установки аминовой очистки, примесей химических реагентов, применяемых с целью ингибирования и интенсификации притока газа на промысле, с карбонатной породой и компонентами сырья;

4. накопление в растворе абсорбента продуктов окисления аминов и образование труднорастворимых солей.

В результате комплексного обследования работы установок получены данные по изменению физико-химических характеристик абсорбента и расчету скорости накопления ПДД в процессе эксплуатации аминового раствора. Установлено, что скорость образования **продуктов деструкции диэтаноламина** убывает с течением времени. В течение первого года работы после замены абсорбента наблюдается максимальная скорость образования ПДД. В первый год их образуется до 0,5 % масс. в месяц, через три года уже только 0,2 % масс. диэтаноламина ежемесячно подвергается деструкции, а через

7 лет – 0,08 % масс. в месяц (рисунок 17, таблица 11). Эти данные подтверждаются изменением физико-химических характеристик абсорбента.

Таблица 11

Изменение физико-химических характеристик абсорбента в процессе его эксплуатации

Показатель	Время работы абсорбента, месяцы						
	0	2	13	15	22	85	91
Состав абсорбента, % масс.:							
ДЭА	42,0	42,7	35,5	35,4	36,1	21,0	19,7
ПДД	0,0	1,7	7,1	7,1	10,1	17,0	19,0
Вода	58,0	55,6	57,4	57,4	53,8	62,0	61,3
Соотношение ПДД / ДЭА	0,00	0,04	0,20	0,20	0,28	0,80	0,96
Плотность, кг/м ³	1060	1060	1060	1061	1065	1090	1090
Вязкость, мПа·с	5,5	5,5	5,7	5,9	6,7	7,8	8,1
Поверхностное натяжение, мН/с	15,6	15,2	15,1	15,1	14,7	14,6	14,3
Степень насыщения амина, моль/моль	0,93	0,81	0,76	0,76	0,77	0,73	0,71

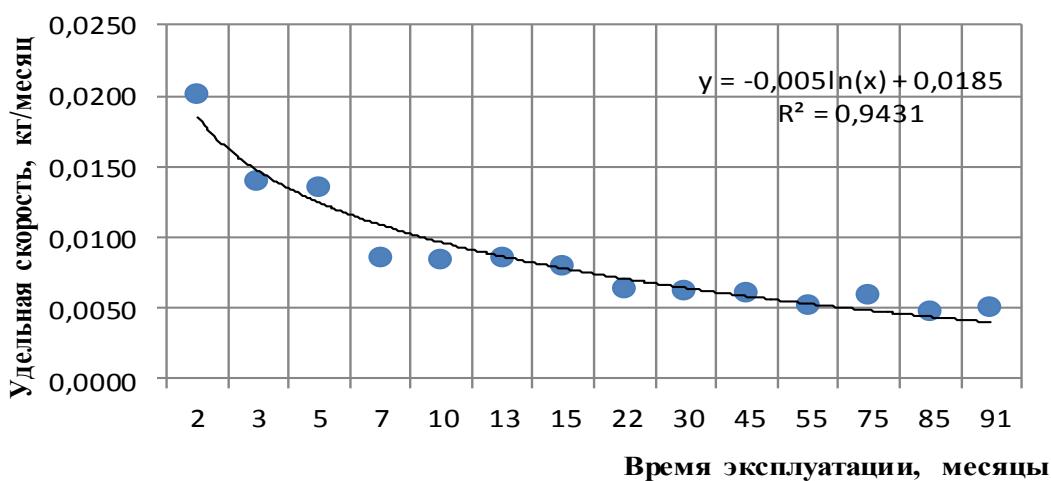


Рис. 17 – Изменение удельной скорости образования ПДД в процессе эксплуатации абсорбента

При содержании ПДД в амине выше 10% масс. количество раз вспенивания амина в месяц увеличивается более чем в 2,5 раза, а содержание ПДД в амине, превышающее 20% масс., приводит к резкой дестабилизации технологического процесса (рисунок 18).

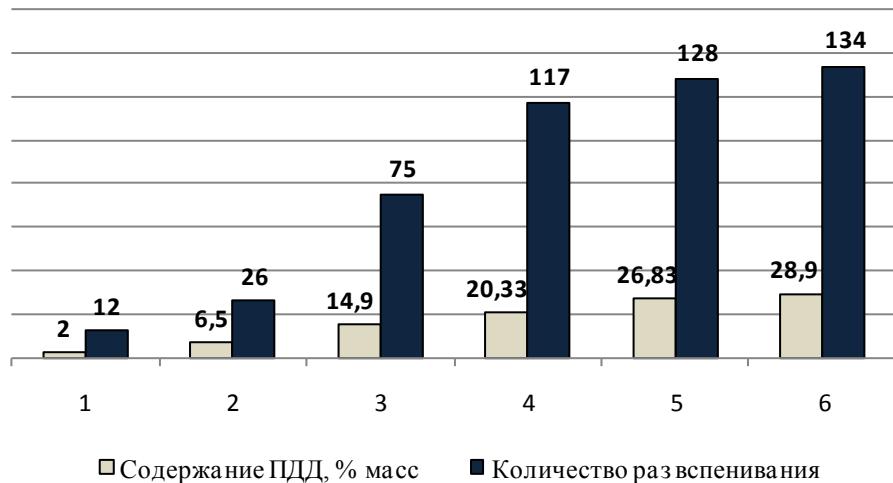


Рис. 18 - Зависимость стабильности работы установок очистки газа от сероводорода и диоксида углерода от степени загрязненности рабочего раствора амина химическими загрязнителями

Установленная зависимость роста содержания ПДД в рабочих растворах амина с течением времени позволяет прогнозировать, что при отсутствии мер по выведению побочных примесей из системы раствора диэтаноламина, уже после 2012 года вероятны проблемы с поддержанием стабильности работы технологических установок очистки газа, а уже к 2015 году содержание ПДД будет на уровне 20 % масс. (рисунок 19).

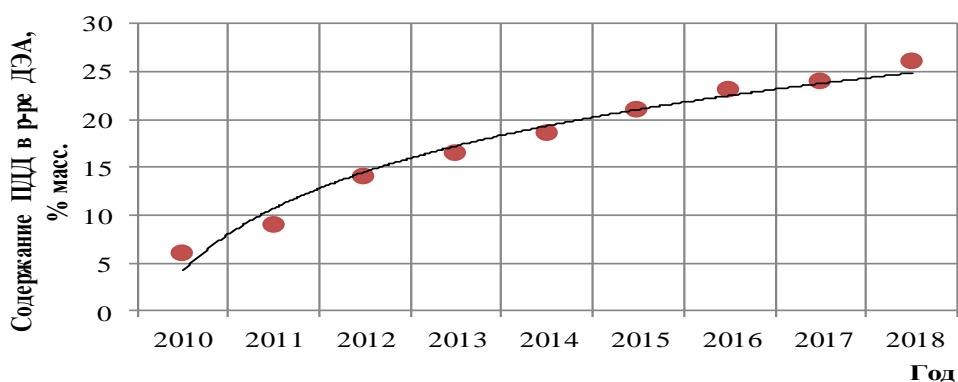


Рис. 19 – Прогноз роста загрязненности растворов диэтаноламина примесями химического типа

Наблюдаемое ухудшение эксплуатационных характеристик абсорбента вызывает необходимость его более тонкой очистки с целью удаления образовавшихся продуктов деструкции и создания условий для устойчивой и стабильной

работы установок. Влияние продуктов деструкции рабочих растворов диэтаноламина изучены методом электродиализа и вакуумной дистилляцией.

Для оценки эффективности данных методов определены физико-химические свойства рабочих растворов диэтаноламина, приведенные в таблице 12.

Таблица 12

Физико-химические характеристики регенерированного амина

Параметры	Установка (кол-во месяцев эксплуатации)						
	1 (90)	2 (96)	3 (86)	4 (84)	6* (85)	7 (15)	8 (87)
Концентрация амина, % масс.	42,2	40,6	45,0	39,4	41,8	35,5	44,7
pH	10,8	10,6	10,8	10,6	10,7	10,8	10,7
Плотность, г/см ³	1,079	1,075	1,081	1,078	1,075	1,075	1,090
Содержание термостабильных солей, % масс.	0,79	0,68	0,62	0,72	0,74	0,71	0,70
Содержание продуктов деструкции амина, % масс.	21,07	34,32	22,16	19,97	19,36	10,07	24,50
Коэффициент поверхностного натяжения (σ), мН/м	14,30	13,50	14,30	14,7	14,6	15,2	14,1
Содержание углеводородов, мг/л	0,036	0,040	0,022	0,055	0,148	0,013	0,114
Содержание механических примесей, мг/л	1100	779	1042	8348	833	1057	653
Содержание пеногасящих реагентов в пересчете на кремний (Si), % масс.	0,04	0,24	0,05	0,04	0,18	0,03	0,46
Динамическая вязкость при 25 °C, мПа×с	10,08	13,10	10,30	9,54	8,95	5,50	10,80
Вспениваемость:							
высота пены, мм	50	66	45	40	40	30	50
стабильность пены, с	55,3	117,0	56,0	58	54	30	53

* – установка 5 не исследовалась по причине планового ремонта

С целью определения эффективности использования технологии вакуумной дистилляции для очистки растворов ДЭА от продуктов деструкции были проведены лабораторные исследования данного процесса. В результате получено 3 фракции: водная, аминовая и кубовый остаток со следующим содержанием в них аминогрупп (суммарно по титрованию):

- в водной – 0 - 4,55% масс.;
- в аминовой – 90-96% масс.;
- в кубовом остатке – 56-80% масс.

Основным продуктом вакуумной дистилляции является очищенная от примесей фракция абсорбента. Результаты исследования полученной фракции диэтаноламина приведены в таблице 13.

Таблица 13

Характеристика аминовой фракции, полученной при вакуумной дистилляции абсорбента

Количество примесей, % масс.		Степень очистки, %	Плотность, г/см ³	Динамическая вязкость при 25 °C, мПа×с	Содержание ТСС, % масс.	Вспенивание
До дистилляции	После дистилляции					
21,07	4,98	76,4	1,068	5,68	Отс.	Отс.
34,32	9,76	71,6	1,090	6,20	Отс.	Отс.
22,16	7,22	67,4	1,090	6,77	Отс.	Отс.
19,97	4,54	77,3	1,067	5,34	Отс.	Отс.
19,36	3,03	84,3	1,085	5,31	Отс.	Отс.
10,07	2,03	79,8	1,064	5,10	Отс.	Отс.
24,5	8,69	64,5	1,084	5,52	Отс.	Отс.

Таким образом, в результате проведённых исследований определены концентрации, при которых проведение процесса наиболее эффективно. Установлено, что целесообразно не допускать загрязнения абсорбента более 5 % масс. и подвергать вакуумной дистилляции растворы с содержанием примесей не более чем 10% масс., так как при этом получается продукт, обладающий значительно более высокой поглотительной способностью по сравнению с исходным абсорбентом.

Предлагается принципиальная технологическая схема установки вакуумной дистилляции на рисунке 20, которая состоит из двух стадий: концентрирование раствора ДЭА (К-1) и вакуумная дистилляция (колонна К-2). Производительность – 2 м³/ч; температура процесса – 160 °C; давление процесса – 15 мм рт.ст. ($2,0 \cdot 10^3$ Па)

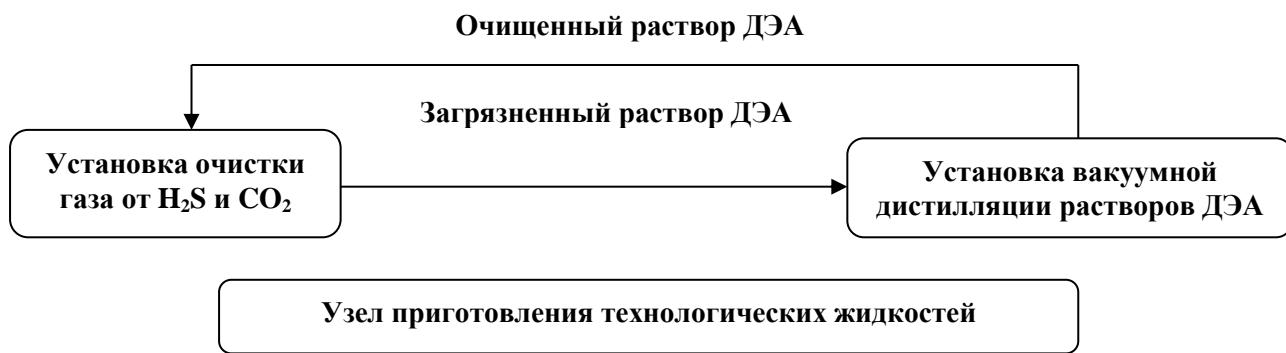


Рис.20 Блок-схема вакуумной дистилляции растворов ДЭА

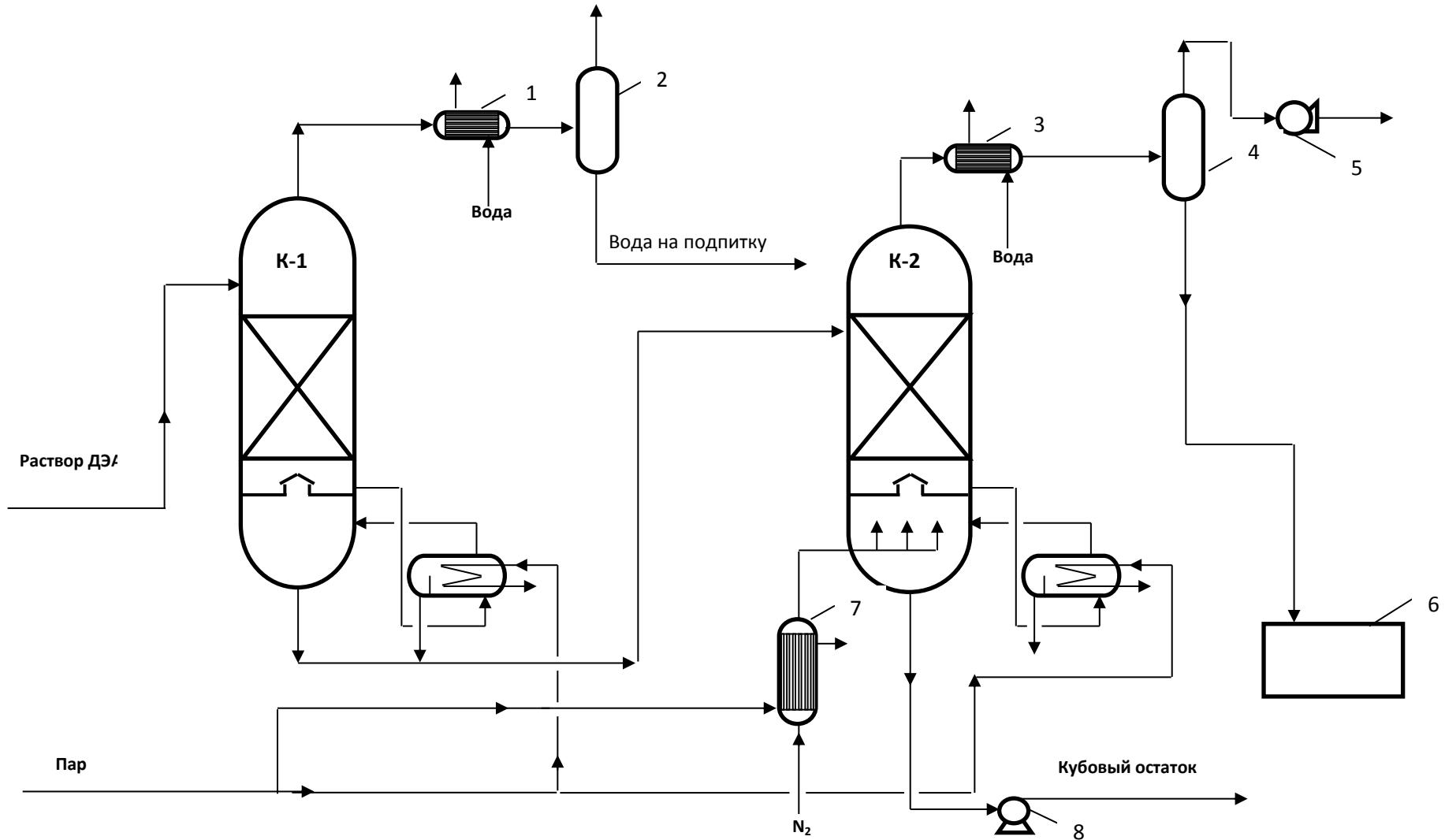


Рис. 21 – Принципиальная технологическая схема установки вакуумной дистилляции раствора ДЭА
 К-1 – атмосферная колонна; К-2 – вакуумная колонна; 1, 3 – холодильник; 2, 4 – сепаратор; 5 – вакуумный насос; 6 – емкость очищенного амина; 7 – подогреватель; 8 - насос

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. В ходе проведенных исследований выявлено, что образующиеся в процессе эксплуатации установок абсорбционной очистки газа продукты деструкции диэтаноламина являются одной из основных причин вспенивания его рабочих растворов, и показано, что их концентрация до 5–10 % масс. не оказывает существенного влияния на вспениваемость рабочего раствора диэтаноламина. При их концентрации выше 10 % масс. частота вспенивания увеличивается более чем в 2,5 раза, а при концентрации выше 20 % масс. технологический процесс очистки газа дестабилизируется из-за постоянного вспенивания рабочего раствора.

2. При обобщении практических данных работы промышленных установок установлено, что скорость образования продуктов деструкции диэтаноламина убывает с течением времени. Так, в первый год их образуется до 0,5% масс. в месяц, через три года уже только 0,2 % масс. диэтаноламина ежемесячно подвергается деструкции, а через 7 лет – всего лишь 0,08% масс. в месяц.

3. Лабораторные исследования процесса вакуумной дистилляции рабочих растворов диэтаноламина (температура – до 160 °С, остаточное давление – 2 кПа) показали, что этот процесс позволяет достичь степени их очистки от продуктов деструкции до 65-84 %. Очищенный абсорбент имеет практически нулевую вспениваемость, содержит в 3,5 раза меньше продуктов деструкции и обладает в 2,3 раза меньшей вязкостью, чем исходный абсорбент. Для получения абсорбента с высокой поглотительной способностью целесообразно подвергать вакуумной дистилляции его рабочие растворы с содержанием продуктов деструкции не более 10 % масс.

4. На основании полученных данных можно сделать вывод, что растворы ДЭА, обеспечивая очистку газа от H₂S до остаточного содержания менее 20 мг/м³, регенерируются по кислым компонентам легче, чем растворы МЭА в аналогичных условиях.

5. Таким образом, из анализа литературного обзора следует, что в процессе абсорбции основным фактором является основность аминов применяемых в качестве поглотителей, а также технологическая схема процесса и конструкция абсорбера от которых зависит эффективность процесса, а также режим проведения технологического процесса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты газоочистки / А.Г. Ветошкин. — Пенза. Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2006. — 201 с.
2. Мухутдинов А.А. Технология очистки газов / А.А. Мухутдинов. — Казань. Изд-во Казанск. гос. технолог, ун-та, 2007 236 с.
3. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии / А.И. Скобло и др.. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. — 677 с.
4. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Ч. 2: Массообменные процессы и аппараты / Ю.И. Дытнерский. — М.: Химия, 1995.- 368 с.
5. Леонтьев В.С. Современные насадочные колонны: особенности конструктивного оформления / В.С. Леонтьев, С.И. Сидоров // Химическая промышленность. — 2005. — Т.82, № 7. — С. 347—356.
6. Сидоров С.И. Использование регулярных насадок для модернизации колонного оборудования / С.И. Сидоров, В.С. Леонтьев // ХимАгрегаты. — 2009. Июнь. - С. 18-21.
7. Каган А.М. Сравнительные характеристики промышленных насадок для процессов тепло- и массообмена / А.М. Каган, А.С. Пуншов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 2008. — № 4. — С. 5—7.
8. Улучшение работы абсорбера осушки газа / В.И. Гибин, Г.К. Зиберт, Р.Х. Акчурин, А.В. Кононов // М.: Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2001.- № 10.- С. 10-12.
9. Modeling and experimental studies on absorption of C02 by Benfield solution in rotating packed bed / F. Yi. et al. // Chemical Engineering Journal. — 2009. -Vol. 145.-P. 377-384.
10. Афанасенко В.Г. Совершенствование конструкции массообменного устройства для проведения процесса абсорбции. Диссертация к.т.н, Уфа, 2008. 120с.
11. Комиссаров Ю.А., Глебов М.Б., Гордеев и др. Химико-технологические процессы. Теория и эксперимент: М.: Химия, 1998. -360 с.
12. Систер В.Г., Мартынов Ю.В. Принципы повышения эффективности тепломассообменных процессов. Калуга: Издательство Н.Бочкоревой, 1998. - 508 с.

13. Тимонин А.С. Основы конструирования и расчёта технологического и природоохранного оборудования. Справочник. Т.2. — Калуга. Изд-во Н. Бочкаревой. 2001. 988 с.
14. Тимофеев А.А. Бадердинов Р.Н., Подрядов О.В. Исследование газосодержания и ее влияние на эффективность работы насадочных колонн // Химическая промышленность сегодня. — 2005. №8. — С. 14-18.
15. Linek V., Sincule J., Brekke K. A critical evaluation of the use of absorption mass transfer data for the design of distillation columns // Trans I ChemE. — 1995. Vol. 73. P. 398-405.
16. Pushnov A.S., Kagan A.M., Berengarten M.G., Ryabushenco A.S., Stremyakov A. V. Regular packing for heat and mass exchange processes by the direct contact of phases // Engineering mechanics. 2008. Vol. 15(1). - P. 13-17.
17. Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. СПб.: Издательство Недра, 2006. - 868 с.
18. Сосновский В. И. Процессы и аппараты защиты окружающей среды : абсорбция газов : учебное пособие. Казань : КГТУ, 2009. - 115 с.
19. William L. Leffler. Second edition. Petroleum Refining, Pewn Well Books, Oklahoma, USA, 224 р.
20. Дианов В.Г. Автоматизация процессов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности., М., Химия, 1998, 328 с.