

Леонід БАННИКОВ¹, Сергій НЕСТЕРЕНКО², Олександр КОЗИН³

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ СІРКООЧИЩЕННЯ ЗРІДЖЕНОГО ВУГЛЕВОДНЕВОГО ГАЗУ

¹ДП «УХІН»

вул. Весніна, 7, Харків, 61023, Україна. E-mail: ukhinbannikov@gmail.com.

²*Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова
вул. Маршала Бажанова, 17, м. Харків, 61002, Україна. E-mail: nester.hnamg@gmail.com*

³*"АТ Укргазвидобування"*

с. Базилівщина, Україна. E-mail: tex.tcsk@upggk.poltava.ua

Leonid BANNIKOV¹, Sergii NESTERENKO², Alekandr KOZIN³

RESEARCH ON THE EFFICIENCY OF THE DESULFURIZATION OF LIQUEFIED PETROLEUM GAS

¹ SE "UKHIN"

Kharkiv St. Vesnina, 7, 61023, Kharkiv, Ukraine. E-mail: ukhinbannikov@gmail.com.

²*Kharkiv National University of Urban Economy named O.M. Beketov
17, Marshal Bazhanov St., 61002, Kharkiv, Ukraine. E-mail: nester.hnamg@gmail.com*

³ JSC "UkrGasVidobuvannya"

Basilivshchyna, Ukraine. E-mail: tex.tcsk@upggk.poltava.ua

ABSTRACT

Liquefied petroleum gas, called (LPG), is the most popular alternative fuel in Ukraine. Contaminants present in the liquefied gas can cause corrosion of structural materials in contact with this fuel, such as fuel system equipment, transmission pipes.

Solid products of corrosion processes are mechanical pollution, which, penetrating together with the fuel into the vehicle's gas supply system, can cause damage to system components. A standard corrosion test for liquefied gas is copper corrosion test (ASTM D-1838). The test strip is then evaluated against the four-color classifications of ASTM standards. Specifications for liquefied gas specify that the product should not exceed strip number 1, which indicates a product that does not cause corrosion.

The conditions of desulfurization of liquefied petroleum gas (LPG) under the operating conditions of the existing installation of JSC "UkrGasDobycha" are considered. Studies have been conducted to develop recommendations for the purification of liquefied gas from mercaptans and hydrogen sulfide when using alkaline washing (NaOH solution).

It is shown that the composition of the liquefied gas is not constant and sometimes it contains carbonyl sulfide COS, there is always the presence of CS₂. In addition, there is a significant presence of CO₂ and H₂S in the gas. The presence of diethyl sulfoxide and thiacyclan in the liquefied gas is proved.

Washing with 10-20% alkali (NaOH) leads to a significant decrease in the mass of sulfur-containing compounds in the liquefied gas. It is recommended to intensify the mixing of alkali and liquefied gas using the developed static mixer.

KEY WORDS: *liquefied petroleum gas, corrosion test, desulfurization, carbonyl sulfide, diethyl sulfoxide, thiacyclan.*

ВСТУП

Зріджений природний газ є найбільш поширеним альтернативним паливом в Україні [1]. На підприємствах запроваджено нові вимоги щодо якості зрідженого газу, які повинні відповідати стандартам Євро 5. Особливі труднощі виникають з відповідністю виробленого продукту випробуванням на корозію мідної пластинки (тест ASTM D-1838) [2]. Дане випробування є індикатором дії корозійно-активних компонентів, переважно сірковмісних.

Забруднення, присутні в зрідженому газі, можуть викликати корозію конструкційних матеріалів, що контактують з цим паливом, наприклад, обладнання паливної системи, трансмісійні установки. Тверді продукти процесів корозії є механічними забрудненнями, які проникають разом з паливом в систему подачі газу транспортного засобу, можуть викликати пошкодження компонентів системи.

Зріджений газ складається в основному з алканів (мають три або чотири атома вуглецю в молекулі), алкенів або є сумішшю обох. Ці компоненти газу не викликають корозії. У більшості випадків корозійні зміни викликані такими сполуками сірки, як H_2S (сірководень), в невеликій кількості, меркаптанами, COS (карбонілсульфід), елементарною сіркою (в формі восьми атомних циклічних молекул S_8), а також атмосферною водою і киснем. Корозія різних металів відбувається по-різному, в залежності від типу хімічної сполуки, в якому міститься сірка. Наприклад, мідна корозія, викликана елементарною сіркою, проходить в 3,7 рази швидше, ніж корозія, викликана етил меркаптаном. Сірководень (H_2S) володіє найбільшими корозійними властивостями, особливо в присутності води.

Найрізноманітніші сполуки сірки повинні бути обмежені низькими концентраціями, оскільки продукт не проходить випробування на корозію мідної пластинки. Газоподібні сполуки сірки (сірководень, меркаптани, алкіл сульфід, CS_2 , COS), токсичні, ускладнюють не тільки використання, але і обробку природного газу.

Природа сірковмісних сполук різноманітна, з широким діапазоном можливих забруднень в зрідженому газі, крім того, взаємний вплив на корозію мідної пластинки не достатньо вивчено. Обмеження загального вмісту сірки вимагає відповідного рівня очищення і не завжди може служити гарантією проходження тесту ASTM D-1838.

У даній роботі проведено дослідження по розробці рекомендацій щодо селективного очищення зрідженого газу від меркаптанів та сірководню із застосуванням лужного промивання (розчином $NaOH$) в умовах промислового добування зрідженого газу на установці «АТ Укргазвидобування». Метою даної роботи було удосконалення засобу очистки для підвищення якості продукції, зокрема, проходження зрідженим газом тесту ASTM D-1838.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Концентрації сірковмісних органічних компонентів і сірководню в очищеному і неочищеному газах проводили за методикою ГОСТ 22985-90[3].

Для моніторингу корозійної активності робочих розчинів використовували лабораторне електрохімічне вимірювання корозійної активності, що полягало в знятті циклічних потенціостатичних кривих. Корозійну активність визначали потенціометричним методом, на базі потенціостата EP-20A, автоматично керованого програмою за допомогою комп'ютера. Вимірювання проводили в скляній трьохелектродній комірці з розділеними електродами при вільному доступі кисню. Значення електродних потенціалів вимірювали відносно насиченого хлорид-срібного електрода, робочим електродом слугував зразок виготовлений з конструкційної сталі. Густина струму корозії пропорційна швидкості корозії металу в досліджуваному середовищі, яку визначали екстраполяцією Тафелевських ділянок на отриманих поляризаційних кривих до значення потенціалу вільної корозії.

Для виявлення ефективності промивки скрапленого газу від сірковмісних домішок лугом проведено аналіз рідкого залишку скрапленого газу за допомогою інфрачервоної спектроскопії (ІЧ спектроскопія). Підготовку скрапленого газу проводили використовуючи стандартну методику [4].

Хромато - масові спектри записано з використанням рідинної хромато-масово – спектрометричної системи на хроматографі Agilent LC/MSD SL, з наступними параметрами аналізу: колонка Zorbax SB-C18, 1.8 μm , 4,6 mm; розчинники: $MeCN-H_2O + 0.1\% CF_3COOH$; хімічна іонізація – воднева [5].

Визначення хімічного складу продуктів, що викликають потемніння мідних пластинок в ході проведення тесту згідно ASTM D-1838 виконано зняттям мікрорамановських спектрів мідних пластинок. Спектри отримано при збудженні випромінюванням Ag^+/Kr^+ лазера з довжиною хвилі 488,0 nm з реєстрацією при кімнатній температурі, в геометрії зворотного розсіювання за допомогою потрійного спектрометра HoribaJobin-Yvon T-64000, який обладнаний конфокальним мікроскопом Olympus BX41 (для фокусування випромінювання

використовувався об'єктив 50X з кількісною апертурою 0,90). При вимірі спектрів мікро-КРС лазерне випромінювання фокусувалося у пляму діаметром менше 1 мкм, потужність збудливого випромінювання змінювалася в межах 0,25 мW. Точність частотного положення фонної лінії була не менше 0,15 см⁻¹. Для досліджень використовували чисту мідну пластинку (cleanCu) і пластинки після взаємодії зі зрідженим газом, відібраного на складі після установки промивання (відповідно Cu ½ і Cu ¾).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На підприємстві «АТ Укргазвидобування» с. Базилівщина промивка скрапленого газу розчином луѓу здійснюється в двох попеременно працюючих ємкостях, заповнених на 1/3 розчином луѓу з концентрацією 16-20 %. Зріджений газ проходить крізь шар лужного розчину в формі бульбашок, утворених перфорованими отворами діаметром 5 і 8 мм. Заповнення ємкостей відбувалося періодично, зміна луѓу здійснювалася при невідповідності продукту тесту на корозію мідної пластинки. Контроль за концентрацією луѓу виконували за вмістом активної речовини. Однак, спостерігалася невідповідність між наявністю активної речовини в промивному розчині і результатами тесту на корозію мідної пластинки. Спроби збільшення концентрації луѓу в розчині приводили до утворення осадів. Також зустрічались випадки відповідності продукту вимогам тесту згідно ASTM D-1838 за промивною ємкістю і невідповідності його на складі готової продукції, який розташований на відстані 2 км. Результати визначення концентрації сірководню і сірководню в газі, представлено в табл. 1.

Таблиця 1. Результати визначення компонентів в зразках скрапленого газу, mg/kg
Table 1. The results of the determination of components in samples of liquefied gas, mg/kg

	CO ₂	CS ₂	COS	H ₂ S	RSH	Клас мідної пластинки
До лужної промивки	3400-3600	0,06-0,12	0,28 -0,32	0,01-0, 02	13-20	4
Після лужної промивки	850-1700	0,07-0,09	0,06-0,11	0.001-0.002	0,9-15	1

Кратність зменшення концентрацій кислих сполук досить різна, такі коливання можна пояснити наявністю кількох рівноважних лужно-кислотних систем. Тому проведено аналіз проб робочих розчинів після промивання скрапленого газу. Результати наведено в табл. 2. Вміст сірководню і меркаптанів визначено потенціометричним титруванням з іон-селективним електродом.

Таблиця 2. Результати визначення компонентів в пробах технологічного промивного розчину
Table 2. The results of the determination of components in samples of technological washing solution

pH	Густина, g/dm ³	Сухий залишок, g/dm ³	NaOH, g/dm ³	Na ₂ CO ₃ , g/dm ³	NaHCO ₃ , g/dm ³	Вміст, % mass. (ГОСТ 22985-2017)	
						сірководню	меркаптанів
10,5-13,9	1080-1156	125-203	0-103	30-120	0-52	0,27-0,24	0,59-0,63

Аналіз якості робочого промивного розчину показав значне коливання концентрацій різних лужних агентів, та наявність кислих сполук з різною константою дисоціації. Присутній в газі CO₂ нейтралізує луг з утворенням Na₂CO₃, при повній відсутності NaOH, в подальшому сода нейтралізується з утворенням NaHCO₃. Тому розчин для промивання характеризується значенням pH розчину, яке доцільно постійно контролювати. У міру утворення Na₂CO₃ при високих концентраціях NaOH утворюється осад (Na₂CO₃). Щоб знизити ризик утворення осаду (Na₂CO₃) рекомендується зменшити концентрацію луѓу, що готується, нижче 10 %. Крім того, в осадах чорного кольору виявлено значну кількість сульфідів заліза, наявність якого пов'язується з корозією устаткування установки промивання і необхідністю її захисту.

Швидкість загальної корозії вуглецевої сталі (Вст-3) відносно невелика (табл. 3), проте характер корозії нерівномірний, через відсутність пасивуючих сполук на поверхні металу (кисню, окиснювачів). Це вимагає захисту вуглецевої сталі в застійних зонах або в місцях випадіння осадів.

Таблиця 3. Швидкість корозії вуглецевої сталі в поглинальному промивному розчині сіркоочищення
Table 3. Carbon steel corrosion rate in absorbent washing solution of sulfur purification

Проба поглинального розчину	Швидкість корозії, mm/year	
	20°C	40°C
1	0,063	0,223
2	0,081	0,221
3	0,082	0,242
4	0,085	0,257
Проба 5 з добавкою 1 g/dm ³ натрію фосфату	0,021	0,035

Для підвищення корозійної стійкості вуглецевої сталі і запобігання утворенню сульфідів заліза на поверхні сталі необхідно використовувати інгібітори корозії, зокрема рекомендовано використовувати фосфати в концентрації 0,8-1 g/dm³ (табл. 3.).

Рекомендована нова схема екстракції сірчистих сполук розчином луку з безперервною подачею свіжого розчину луку з контрольованим регулюванням витрати по відношенню до потоку неочищеного скрапленого газу. Потоки змішуються в статичному змішувачі, на вхід якого також подається рециркуляційний обсяг луку після відстійника-сепаратора. Для підтримки рівня луку у відстійнику-сепараторі проводиться автоматично регульований скид відпрацьованого реагенту. З верхньої частини відстійника проводиться скидання потоку очищеного скрапленого газу з регулюванням по тиску. Таким чином, одна стадія промивки скрапленого газу розбивається на стадію інтенсивного змішування та стадію спокійного відстоювання.

Видано рекомендації щодо конструкції статичного змішувача для забезпечення дроблення скрапленого газу на краплі такого розміру, які могли б відстоятися в існуючому відстійнику-сепараторі при заданому часі перебування. Чим дрібніші краплі, тим стабільніша може вийти емульсія, тому розмір крапель при диспергуванні лужного розчину в вуглеводневий газ визначили за існуючим часом перебування в сепараторі.

Сірковуглець іноді розглядається, як проміжне, за класифікацією з'єднання між неорганічними (аналог вугільного ангідриду) і органічними (похідне метану) речовинами. З лугом він також повільно гідролізується, утворює кислоти. Сірководоксид вуглецю на відміну від CS₂ - полярний, і здатний повільно гідролізуватися водою, чим і пояснюється вищим вилученням при промиванні. Меркаптани проявляють властивості дуже слабких кислот. Кислотність їх значно нижче ніж сірководню і CO₂, внаслідок чого останні витісняють їх із з'єднань. Меркаптани добре розчинні в лугах, залишки меркаптанів при очищенні пов'язані з втратою лужних властивостей розчину при взаємодії з CO₂.

Уточнення природи сірковмісних речовин провели за допомогою ІЧ-спектроскопії рідкого залишку скрапленого газу, отриманого відповідно до ДСТУ 4047-2001. В області спектра 1100-1400 cm⁻¹ ідентифікований зв'язок C = S, чим підтверджується наявність COS і CS₂. Явно виражених валентних коливань групи меркаптанів S-H не виявлено, зважаючи на їх малу концентрацію в рідкому залишку скрапленого газу, проте, з певним допущенням можна виявити смугу деформаційних коливань S-H при 915 cm⁻¹. Таким чином, дані ІЧ-спектроскопії повністю підтверджують наявність речовин, визначених у табл. 1.

Крім цього, виявлено смуги досить сильної інтенсивності в області 980-1225 cm⁻¹, які відповідають групі S = O, причому смуги зникають після лужної промивання газу. Це доводить наявність сульфоксидів в зрідженому газі і ефективність їх видалення при обробці лугом. Хромато - масові спектри показали, що в пробах присутні сірководоксид вуглецю COS (м.м. 60),

група CS + (м.м. 44), що підтверджує раніше наведені дані табл. 1. Крім того, додатково визначені такі сірковмісні речовини як сірка S₈, (м.м. 236), діетілсульфід (C₂H₅)₂S (м.м. 91) і тіациклан (м.м. 102). Після лужного промивання в зрідженому газі з'являється діетілсульфід, що говорить про його накопичення в розчині лугу при відсутності CO₂ і реекстракції в зріджений газ при накопиченні більш сильних аніонів вугільної кислоти. В цілому встановлено мас-спектрометричним аналізом, що вміст різних сполук сірки в зрідженому газі після лужного промивання значно менше, а також зафіксовано відсутність елементарної сірки.

Мікрораманівські спектри чистої мідної пластинки (clean Cu), пластинки після контакту із зрідженим газом за установкою лужної промивки (Cu 3/4) та пластинки після контакту з зрідженим газом на складі (Cu 1/2) наведено на рис. 1.

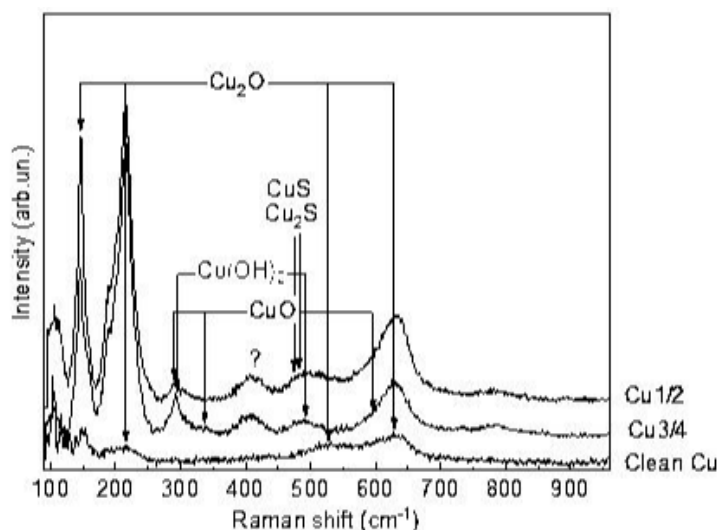


Рис. 1. Мікрорамановські спектри мідних пластинок до (clean Cu) та після взаємодії з зрідженим газом. clean Cu – чиста мідь, Cu 3/4- мідь при контакті з вуглеводневим газом після відстійника-сепаратора (тест ASTM D-1838), Cu 1/2 -мідь при контакті з вуглеводневим газом на складі (тест ASTM D-1838).

Fig. 1. Microraman spectra of the copper plates before (clean Cu) and after the reaction with gas clean Cu- is pure copper, Cu 3/4 - is copper when in contact with hydrocarbon gas after the sump separator (test ASTM D-1838), Cu 1/2- is copper in contact with hydrocarbon gas in the warehouse (test ASTM D-1838)

У спектрі чистої мідної пластинки (clean Cu) присутні фононні смуги при 110, 146, 215, 528 та 628 cm⁻¹, які відповідають характеристичним коливанням Cu₂O. Після взаємодії із зрідженими газами інтенсивність відмічених смуг помітно зростає. В мікрораманівських спектрах зразків Cu1/2 та Cu3/4 крім фононних смуг від Cu₂O спостерігаються смуги при 287, 336 та 594 cm⁻¹, що обумовлені наявністю на поверхні зразків півки CuO. Смуги при 288 та 492 cm⁻¹ ймовірно обумовлені присутністю Cu(OH)₂. Крім того в мікрораманівських спектрах зразків Cu1/2 та Cu3/4 присутня слабка особливість в області 470 – 475 cm⁻¹, яка може бути обумовлена наявністю на пластинках слідів CuS або Cu₂S (референтне положення коливань CuS становить 471 cm⁻¹). Природа смуг, відмічених на рисунку символом «?» є невідомою та потребує більш детального опрацювання. Мікрораманівські спектри мідних пластинок показали відмінності поверхні мідних пластинок, які пов'язані з процесами корозії і реакцією з сірковмісними речовинами скрапленого газу. Доведено погіршення якості газу після протікання повільних реакцій гідролізу сірковмісних сполук в присутності води. Виконані дослідження дозволили розробити ряд практичних рекомендацій. Для виявленого нового з'єднання - діетілсульфоксида (C₄H₁₀OS) - за програмою Chemoffice розрахований логарифм коефіцієнта розподілу цієї сполуки в двофазній системі «октанол-вода», отримано значення log (P) = -0.47. Розрахункове значення показало, що діетілсульфоксид трохи більше розчинний у водній фазі, але має достатню спорідненість до вуглеводневої фази. Тому для його утримування у водній фазі необхідно його підтримувати у формі іонів достатньою кількістю лугу. Для всіх

сірковмісних речовин необхідно переважне перебування у дисоційованій формі для запобігання вторинного переходу (реекстракції) в зріджений газ. Так як реекстракція сірковмісних речовин з водного розчину у вуглеводневу фазу відбувається в молекулярній формі, необхідна достатня лужність промивного розчину. Найбільш слабкі кислоти (в тому числі і H_2S) при взаємодії з CO_2 переходять в молекулярну форму.

Для обчислення необхідних показників лужності промивної рідини застосували методи розрахунку іонної рівноваги системи. Для умов промивки на підприємстві «АТ Укргазвидобування» с. Базилівщина встановили, що перехід сірководню в розчин і відсутність його молекулярної форми спостерігається в разі навіть повної витрати луѓу, однак вміст Na_2CO_3 має бути вище $>100 \text{ g/dm}^3$; а вміст NaHCO_3 менше 20 g/dm^3 . Для виробничих умов необхідно підтримувати надлишкову лужність в промивному розчині $> 10 \text{ g/dm}^3$, або не допускати появи бікарбонатів. Співставлення виконаних досліджень і отриманих результатів (навіть після часткового впровадження розроблених рекомендацій) при стабілізації класу корозії мідної пластинки показали вирішальну роль сполук сірки, які добре гідролізуються, на корозію мідної пластинки при відсутності виносу водного розчину з промитими вуглеводнями.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що склад зрідженого газу змінний, інколи до нього входять карбонілсульфід COS , постійною є наявність CS_2 . Крім того в газі є значна присутність CO_2 і H_2S . Кількість CO_2 досягає $3.4-3.6 \text{ g/kg}$. Доведено присутність диетилсульфооксиду та тіацикланів в зрідженому газі.

2. Промивка 10-20 % луѓом (NaOH) спричиняє помітне зменшення кількості сірковмісних сполук у зрідженому газі. Добре відмиваються сульфооксиди, сірководень, а також частково COS і CS_2 . Необхідно відмітити, що COS повільно гідролізується з утворенням CO_2 і H_2S . Для контролю процесу необхідно підтримувати надлишкову лужність і, тим більш, не допускати появи бікарбонатів в промивній рідині. Зменшення концентрації луѓу (NaOH) є сигналом до підготовки заміни розчину. Рекомендується мати деякий запас стосовно луѓу у промивному розчині ($> 10 \text{ g/l}$).

3. Вдосконалено існуючу лужну промивку скрапленого газу шляхом поділу на стадію інтенсивного змішування та стадію спокійного відстоювання. Для інтенсифікації змішування луѓу та скрапленого газу розроблено виносний змішувач статичного типу.

4. Показано доцільність додавання натрій фосфату в розчин луѓу в кількості 1 g/l , що знижує у 2-3 рази швидкість корозії обладнання. Рекомендується склад розчину для обробки трубопроводів скрапленого газу з метою надання захисної плівки, що захищає метал від утворення сульфідів заліза.

5. Впровадження розроблених рекомендацій дозволило стабілізувати якість скрапленого газу на рівні «класу 1» згідно ASTM D-1838.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дзюба О.Г. Аналіз потенційної ресурсної бази для диверсифікації джерел та шляхів постачання природного газу в Україну // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. – 2009. – № 2 (20). – С.12-23.
2. Andersen W. C., Abdulagatov A. I., Bruno T. J. The ASTM Copper Strip Corrosion Test: Application to Propane with Carbonyl Sulfide and Hydrogen Sulfide Physical and Chemical Properties Division. // Energy & Fuels. –2003. – Vol. 17 – P. 120-126.
3. ГОСТ 22985-90 Група В19 Міжурядовий стандартний метод визначення сірководню та меркаптанової сірки.
4. ДСТУ 4047-2001 Гази зріджені. Паливні газу для комунального споживання. Технічні умови
5. Основы массовой спектроскопии органических соединений / В.И. Зайкин, А.В. Варламов, А.И. Микая, Н.С. Простаков. – М.: «Наука», 2001. – 286 с.