

Д.В. Зінченко<sup>1</sup>, О.В. Козін<sup>1</sup>, В.О. Лактіонов<sup>1</sup>, І.В. Ожинський<sup>1</sup>, С.В. Нестеренко<sup>2</sup>,  
Л.П. Банніков<sup>3</sup>, Д.Ф. Донський<sup>4</sup>

<sup>1</sup> «АТ Укргазвидобування», Україна

<sup>2</sup> Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

<sup>3</sup> ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», Україна

<sup>4</sup> Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна

## ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ СІРКООЧИЩЕННЯ ЗРІДЖЕНОГО ВУГЛЕВОДНЕВОГО ГАЗУ

Розглядаються умови сіркоочищення зрідженого вуглеводневого газу (ЗВГ) в умовах роботи діючої установки «АТ Укргазвидобування». Було проведено дослідження по розробці рекомендації щодо очищення зрідженого газу від меркаптанів та сірководню при застосуванні лужного промивання (розчином NaOH). Показано, що склад зрідженого газу не постійний і інколи до нього входять карбонілсульфід COS, постійно є наявність CS<sub>2</sub>. Крім того в газі є значна присутність CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>S. Кількість CO<sub>2</sub> досягає 3.4-3.6 г/кг. Меркаптани в зрідженому газі знаходяться в кількості 0.60 – 0,70% мас. Доведено присутність диетилсульфоксиду та тіацікланів в зрідженому газі. Промивка 10 -20% лугом (NaOH) приводить до значного зменшення кількості сірковмісних сполук в зрідженому газі. Рекомендовано інтенсифікувати змішування луги та скрапленого газу за допомогою розробленого виносного змішувача статичного типу. Рекомендовано розглянути доцільність додавання натрій фосфату в розчин лугу в кількості 1 г/л, що знижує у 2-3 рази швидкість корозії обладнання. Рекомендовано для зниження вмісту вуглекислого газу в зрідженому газі і надійної роботи промивної установки та зменшення кількості втрат лугу запроєктувати невелику моноетаноламінову установку. Для ефективного осушення зрідженого газу, а також фільтрації від сульфідів заліза показано використання фторопластових фільтрів.

**Ключові слова:** сіркоочищення зрідженого вуглеводневого газу, сірководень, карбонілсульфід, виносний змішувач статичний, вуглекислий газ, натрій фосфат, швидкість корозії, моноетаноламінова установка.

### Постановка проблеми

Зріджений вуглеводневий газ, званий (зріджений газ - ЗВГ), є найбільш популярним альтернативним паливом в Україні [1]. Як в процесі виробництва, так і при транспортуванні це паливо піддається впливу багатьох несприятливих факторів. Якість скрапленого газу особливо наражається на небезпеку під час перевантажувальних процесів на транспорті, коли це паливо може піддаватися проникненню в нього таких речовин, як вода і сполуки сірки. 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 механічні забруднення, які, проникнувши разом з паливом в систему подачі газу транспортною засобу, можуть викликати пошкодження компонентів системи [1].

. Стандартним випробуванням на корозійну активність зрідженого газу є випробування на корозію міді (ASTM D-1838) [2]. У цьому тесті полірована мідна смуга занурюється в зразок продукту на одну

годину при 100 ° F (38 °C). Потім тест-смужка оцінюється в порівнянні з чотирма кольоровими класифікаціями стандартів ASTM. Специфікації для зрідженого газу передбачають, що продукт не повинен перевищувати смугу №1, що вказує на продукт, який не викликає корозію.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Зріджений газ складається в основному з алканів (мають три або чотири атома вуглецю в молекулі), алкенів або є сумішшю обох. Ці компоненти ЗВУ не викликають корозії. У більшості випадків корозійні зміни викликані такими сполуками сірки, як H<sub>2</sub>S (сірководень), присутніми в ЗВГ в невеликій кількості, меркаптанами, COS (карбонілсульфід), елементарною сіркою (в формі восьмиатомних циклічних молекул S<sub>8</sub>) і атмосферна вода і кисень [1-3]. 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 етилмеркаптаном [3]. Сірководень (H<sub>2</sub>S), який може виникати в

результаті виробничих процесів, є корозійноактивним, особливо в присутності води. Проведені експерименти показали, що присутність сірководню в зрідженому газі в такій низькій концентрації, як 5 ч / млн, викликає зміни в тестовій мідній смугі в вигляді барвистих зелено-рожево-пурпурних продуктів корозії, в основному складаються з міді (I) сульфід і сульфід міді (II). Сірководень, присутній в ЗВГ, також може бути окислений до елементарної сірки (S<sub>8</sub>) [3]. В цьому випадку при такій низькій концентрації S<sub>8</sub>, як 5 ч / млн, на поверхні мідної смуги утворюється чорний сульфід міді (II). Ситуація відрізняється в разі карбонілсульфіду (COS), який не викликає корозії випробувальних мідних смуг навіть при концентраціях до 100 ч / млн, але в присутності води він гідролізується до H<sub>2</sub>S і CO<sub>2</sub>, що може прискорити корозійні процеси. Діоксид вуглецю в діапазоні концентрацій 10-1000 ч / млн в зрідженому газі також не сприяє формуванню корозійних змін, але при більш високих концентраціях можуть спостерігатися зміни в кольорі міді до зеленуватого. Цікаво, що суміш сполук сірки, присутніх в зрідженому газі, є більш агресивною, ніж кожне з

сполук, що діють окремо, навіть якщо концентрація компонентів, що діють окремо, вище [2].

### Мета статті

В даній роботі було проведено дослідження по розробці рекомендацій щодо селективного очищення зрідженого газу від меркаптанів та сірководню при застосуванні лужного промивання (розчином NaOH) в умовах промислового добування зрідженого газу на установці «АТ Укргазвидобування». Цілью даної роботи це розробка способу очистки ЗВГ достатнього для підвищення якості продукції зокрема проходження зрідженого газу тесту ASTM D-1838.

### Виклад основного матеріалу

Концентрації сірковмісних органічних компонентів і сірководню в очищеному і у газі, який є неочищеним, проводили за методикою ГОСТ 22985-90[4]. Результати визначень представлені в табл. 1.

Аналіз виконаних вимірювань показав:

Таблиця 1

Результати визначення компонентів в пробах скрапленого газу

Дата	Точка відбору	Вміст компонентів					рН водної витяжки
		CO <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>	COS	H <sub>2</sub> S	меркаптани	
15-12-2018	До промивання	3,4 г/кг	0,062-0,07 мг/кг	Не знайдено	Немає даних		6,2
	Після промивання	1,7 г/кг			Не знайдено	13-15 мг/кг	8,8
	На складі				Не знайдено		
02-01-2019	До промивання	Немає даних	0,062-0,07 мг/кг	Не знайдено	Не знайдено		
	Після промивання				Не знайдено	17-20 мг/кг	
	На складі				Не знайдено		
15-01-2019	До промивання	0,85 г/кг	0,12 мг/кг	0,28 мг/кг	4,6 мг/кг	17,6 мг/кг	
	Після промивання		0,07 мг/кг	0.11 мг/кг	Не знайдено	13,9 мг/кг	
	На складі	0,85 г/кг	0,09 мг/кг	Не знайдено	Не знайдено	0,9 мг/кг	6,3

- наявність карбонілсульфіду (COS) до 0.11-0,28 мг/кг зрідженого газу, що знаходиться на нижній межі чутливості методики;

- наявність сірковуглецю (CS<sub>2</sub>) в кількостях 0,06-0,12 мг/кг зрідженого газу незалежно від точки відбору; сірковуглець визначався в абсолютно всіх наданих пробах;

- наявність сірководню до лужної промивки до 4,6 мг/кг зрідженого газу;

- присутність меркаптанів після лужної промивання в кількості 13-20 мг / кг зрідженого газу;

- наявність слідів луку в зрідженому газі після промивання (проба зі сховища), рН водної витяжки становить 8,8 одиниць;

- в зв'язку з протяжністю трубопроводу скрапленого газу до 1 км необхідна періодична обробка внутрішньої поверхні фосфатованими сполуками на основі ортофосфорної кислоти з інгібітором корозії для запобігання адсорбції сірковмісних речовин.

Було проведено аналіз проб робочих розчинів від лужної промивання скрапленого газу.

Результати наведені в табл. 2. Вміст сірководню і меркаптанів було визначено потенціометрич-

ним титруванням з іон-селективним електродом (рис.1).

Таблиця 2

Результати визначення компонентів в пробах технологічного промивного розчину

Проба	рН	Густина г/л	Сухий залишок г/л	NaOH г/л	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> г/л	NaHCO <sub>3</sub> г/л	Вміст, % мас. (ГОСТ 22985-2017)	
							сірководню	меркаптанів
1	10.45	1145		0	115.5	52.1		
2	13.86	1125	162,9	9.6	121.9	0		
3	13.73	1125	168,9	2.4	121.9	0		
4	13,63	1107	156	78.4	28.62	0		
5	13,46	1080	148,9	58	30.74	0		
6	12.22	1095	125	35.2	74.2	0	0.27	0.63
7	11,9	1146	193	120	31,8	0		
8	11,7	1156	203,2	103,2	63,6	0	0.24	0.59



Рис. 1. Приклад кривої титрування при визначенні сірководню і меркаптанів згідно ГОСТ 22985-2017 (проба 6)

Аналіз якості робочого промивного розчину показує:

- ефективність промивки визначається наявністю і концентрацією лужного агента, а саме NaOH. Присутній в газі CO<sub>2</sub> нейтралізує луг з утворенням Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, при повній відсутності NaOH в подальшому сода нейтралізується з утворенням NaHCO<sub>3</sub>. Тому розчин для промивання характеризується значенням рН розчину, яке слід постійно контролювати. У міру утворення Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при високих концентраціях NaOH утворюється осад (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), що визива деяку технологічну незручність. Щоб знизити ризик утворення осаду рекомендується знизити концентрацію лугу, що готується нижче 10%. Крім того, в осадах виявлено значну кількість сульфиду заліза, наявність якого зв'язується з корозією устаткування установки промивання і необхідністю її захисту. На підставі літературних і

розрахункових даних була проведена оцінка корозійної активності сірководню по відношенню до мідній пластинки. Графік наведено нижче (Рис.2).

Для моніторингу корозійної активності робочих розчинів використовували лабораторне електрохімічне вимірювання корозійної активності, що полягає в знятті циклічних потенціостатичних кривих. Корозійну активність визначали потенціометричним методом, на базі потенціостата EP-20 А, автоматично керованого програмою за допомогою комп'ютера. Прилад складається з блоку живлення (± 5V, + 3.3V), плати з мікро контролером EFM8LB12F64 (Silicon Labs) з інтегрованим 14-разрядним аналого-цифровим перетворювачем (ADC), який забезпечує вимірювання напруги і струмів, 16-разрядним цифроаналоговим перетворювачем (DAC8581), операційними підсилювачами

узгодження рівнів, а також адаптера COM-USB для обміну даними з комп'ютером.

Вимірювання проводили в скляній трьохелектродній комірці з розділеними електродами при вільному доступі кисню. Значення електродних потенціалів вимірювалися щодо насиченого хлорид-срібного електрода.

Щільність корозійного струму пропорційна швидкості корозії металу в досліджуваному середо-

вищі, яку визначали екстраполяцією Тафелевських ділянок на отриманих поляризаційних кривих до значення потенціалу вільної корозії.

Зразком для випробування є електрод, виготовлений з конструкційних сталей. В умовах лабораторії була визначена корозійна активність десяти проб промивної рідини. Типові циклічні поляризаційні криві вуглецевої сталі в промивних розчинах при температурі 20-40 ° C наведені на рис.3 -5.

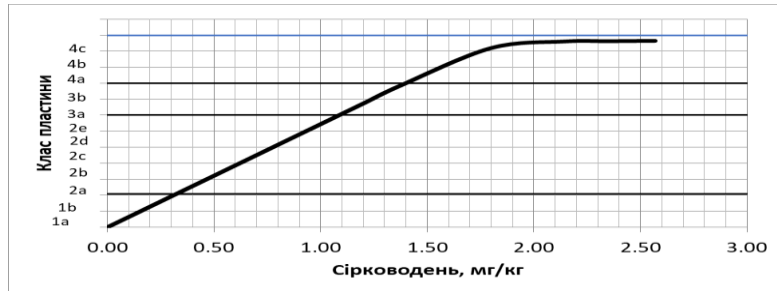


Рис.2. Корозійна активність сірководню по відношенню до міді (тест ASTM D-1838)  
Визначення корозійної активності промивних розчинів з метою підбору матеріалу для виготовлення обладнання сіркоочистки і усунення суспензій в промивному розчині.

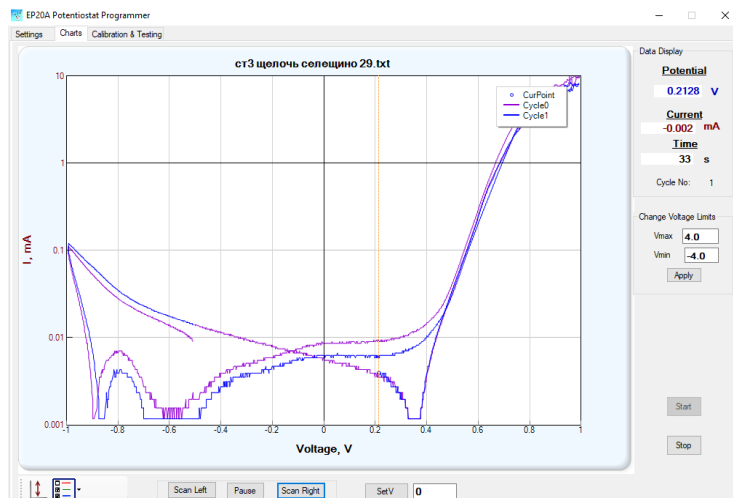


Рис.3. Циклічна поляризаційна крива вуглецевої сталі при 20 ° C в промивному розчині.

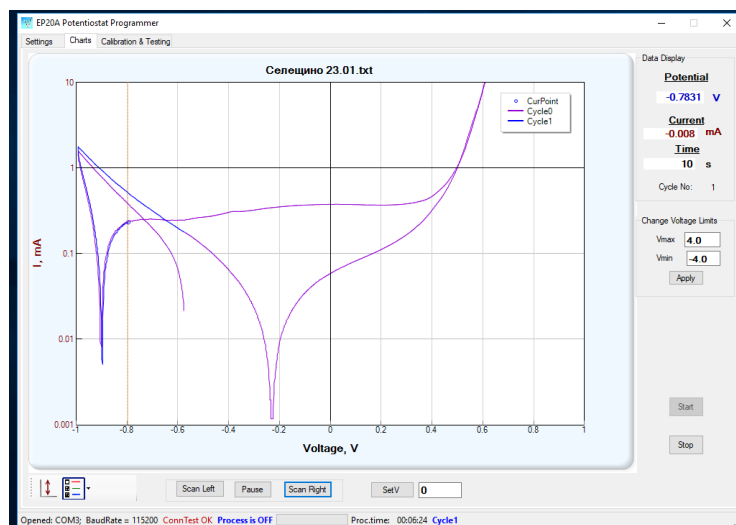


Рис.4. Циклічна поляризаційна крива вуглецевої сталі при 40 ° C в промивному розчині.

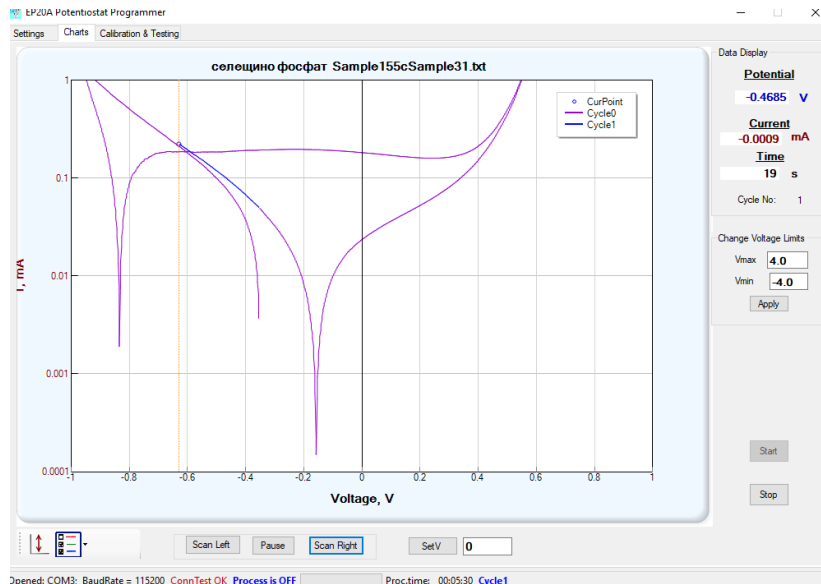


Рис.5. Циклічна поляризаційна крива вуглецевої сталі при 40 °С в промивному розчині з добавкою натрій фосфату -1г/л. Розраховані швидкості корозії вуглецевої сталі при 20-40°C наведені в табл.3.

Таблиця 3

Швидкість корозії вуглецевої сталі в поглинальному промивному розчині сіркоочищення.

Дата відбору поглинального розчину	Швидкість корозії, мм/рік	
	20°C	40°C
25.01.2019	0,063	0,223
2.02.2019	0,091/ <b>0.05*</b>	0,221/ <b>0.154*</b>
5.02.2019	0,082	0,242
7.02.2019	0,085	0,257
29.01.2019 з добавкою натрій фосфату – 1 г/л	0,061	0,054

\* Швидкість корозії визначена гравіметричним методом.

Аналіз отриманих даних показує, що швидкість загальної корозії вуглецевої сталі відносно невелика, проте характер корозії нерівномірний, через відсутність пасивуючих сполук на поверхні металу (кисню, окислювачів).

Наведена обставина вимагає захисту вуглецевої сталі в застійних зонах або місцях випадіння осадів. Проведений аналіз осадів, відібраних з промивного розчину показує наявність в них сульфиду заліза (чорний осад).

Виходячи з проведених попередніх дослідів і літературних даних для зниження корозійної активності лужних розчинів використовують таніни, силікагель, фосфати, які здатні зменшити перенапряг виділення водню, а також утворювати захисні плівки на поверхні вуглецевої сталі.

Дослідження захисної здатності інгібітора корозії - натрій фосфату проводили за допомогою методу циклічної потенціометрії. Циклічна поляризаційна крива вуглецевої сталі при 40 °С в промивному розчині відібраному 29.01.2019г. з добавкою натрій фосфату -1г / л приведена на рис.5.

Аналіз наведеної кривої показує, що фосфати здатні утворювати захисну плівку на поверхні вуглецевої сталі і зменшити швидкість її розчинення в 2-3 рази.

Таким чином для підвищення корозійної стійкості вуглецевої сталі і запобігання утворення сульфідів заліза на поверхні сталі необхідно використовувати інгібітори корозії, зокрема фосфати в концентрації 0,8-1 г / л.

Для зменшення активності сполук сірки з залізом пропонується обробка старих трубопроводів пасивуючими складами.

В рамках цього етапу були проведені роботи по визначенню ефективності пасивуючого складу, г:

Гексаметафосфат натрію  $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_3$  — 10  
Хлорид цинку  $\text{ZnCl}_2$  — 3,2

Нітрат натрію  $\text{NaNO}_3$  — 0,05  
Вода — До 1 л

Шляхом фосфатування можна проводити консервацію сталевих трубопроводів із значними шарами продуктів корозії. При цьому на поверхні утворюються кристалічні або аморфні шари фосфатів заліза, що захищають метал від подальшого осадження сульфідів заліза.

Рекомендації по схемі промивання скрапленого газу.

В даний час очищення скрапленого газу розчином лугу протікає в двох поперемінно працюючих ємностях (ОЖ-1, V = 25 м<sup>3</sup> і СЕ-101, V = 12 м<sup>3</sup>), заповнених на 1/3 розчином лугу з концентрацією 16-20%. Зріджений газ проходить крізь шар лужного розчину бульбашками, які формувались перфорованими отворами діаметром відповідно  $\varnothing = 8$  мм і  $\varnothing = 5$  мм. У міру просування краплі зрідженого газу при зіткненні між собою укрупнюються, в результаті

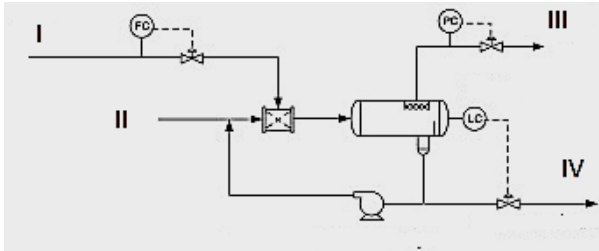


Рис. 6. Принципова схема екстракції сірчистих сполук розчином лугу: I- свіжий розчин лугу з регулюванням витрати; II- потік неочищеного скрапленого газу; III- потік очищеного скрапленого газу з регулюванням по тиску; IV- скидання відпрацьованого лугу за рівнем в сепараторі

Кількість лугу, що подається насосом, залежить від наявних підходів до очищення скрапленого газу.

Якщо керуватися підходом, що корозія мідної пластинки відбувається при зберіганні газу від повільної реакції COS в присутності слідів води, і необхідно повністю очистити газ від слідів COS, тоді концентрація лугу повинна бути не нижче 3% і

чого площа контакту лугу і скрапленого газу різко знижується. Це зменшує ефективність промивки.

Для забезпечення більш тісного контакту реагуючих фаз необхідно оновлення поверхні екстракції, що досягається поділом процесу на дві умовні стадії - інтенсивне перемішування і спокійне відстоювання.

Нижче представлені приклади оформлення процесу екстракції скрапленого газу розчином лугу (рис.6). об'ємне відношення «розчин лугу / газ» має бути 10/1.

За іншим підходом, кількість лугу має бути в чотири рази більше загального обсягу газу, що надходить в установку.

Для розглянутого випадку:

- витрата скрапленого газу 15 м<sup>3</sup>/год;
- необхідний обсяг лугу в системі 15\*4 = 60 м<sup>3</sup>,

що в сім разів нижче необхідного обсягу, так як ємність ОЖ-1 заповнена на третину і обсяг лугу дорівнює 25/3 = 8,3 м<sup>3</sup>.

Однак, такі умови щодо циркуляції лугу мають на меті прибрати COS з 700 мг / кг до 0,04 мг / кг. У нашому випадку, що розглядається, необхідно знизити з існуючого рівня COS 0,3 до 0,04 мг/кг, тому об'ємна витрата лугу по цим даним, вочевидь, може бути знижена.

Якщо розглядати видалення тільки меркаптанів з зрідженого газу, то концентрація меркаптанів у лугу досягає рівноважного стану, нижче якого очищення скрапленого газу не відбувається, рис. 7.

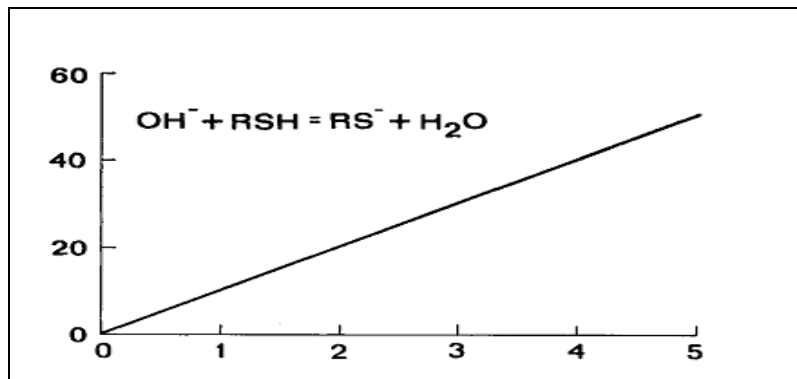


Рис.7 Рівноважна концентрація етилмеркаптану в 10% -ному розчині лугу (вісь x) в тисячах ppm в залежності від вмісту його у пентані (вісь y), ppm, (27°C) [2]

Для розглянутого випадку, концентрація меркаптанів в зрідженому газі підприємства становить 20-40 ppm, що відповідає рівноважній концентрації меркаптанів лугом 1700-4000 ppm, або при густині 10% -ного лугу 1,109 г/л складає 1,9-4, 4 г/л. Аналітично визначена концентрація меркаптанів у лузі становить приблизно 2,5 г / л, що входить в визначений по рис. 2 діапазон концентрацій.

У більшості випадків концентрація меркаптанів, що фіксується на підприємстві, в зрідженому газу становить близько 20 мг/кг (ppm). У такому випадку, за рис. 2, в 10% -ному лузі при наближенні концентрації меркаптанів до 1,9 г/л розчин поглинає меркаптани не буде. Якщо концентрацію лузі збільшити, то розчин ще на якийсь час збереже поглинальну здатність

Рекомендації по вибору статичного змішувача.

Так як масоперенос при екстракції залежить від площі контакту, необхідно прагнути її збільшити шляхом дроблення на якомога дрібні краплі.

Однак, чим дрібніше краплі, тим стабільніше може утворитись емульсія, тому розмір крапель при

диспергуванні лужного розчину в вуглеводні необхідно визначати від часу перебування в сепараторі (табл. 4).

Таблиця 4

Розмір крапель і час відстоювання

Розмір крапель, мкм	Питома поверхня, м <sup>2</sup> / м <sup>3</sup>	Час перебування в зоні сепарації при відстоюванні
500	600	3 хв
250	1200	10 хв
100	3000	1 год
10	30000	5 днів
1	300000	1 рік

Дані наведені для вмісту води в вуглеводнях 5% при густині 0,4 г/см<sup>3</sup> і в'язкості 1 сПз.

У зв'язку з відсутністю методик розрахунку статичних змішувачів, існують лише оціночні способи визначення основних габаритів. Довжина статичного змішувача зазвичай становить від 50 до 100 його діаметра. Спеціальні моделі, втім, можуть бути виконані при співвідношенні  $l / d = 5 \div 10$ .

Принциповим моментом конструкції статичного змішувача є визначення числа елементів, які закручують потік рідини для зміни напрямку руху. Для  $n$ -елементів змішувача виходить  $2n$  поділів, що ілюстровано на рис. 8

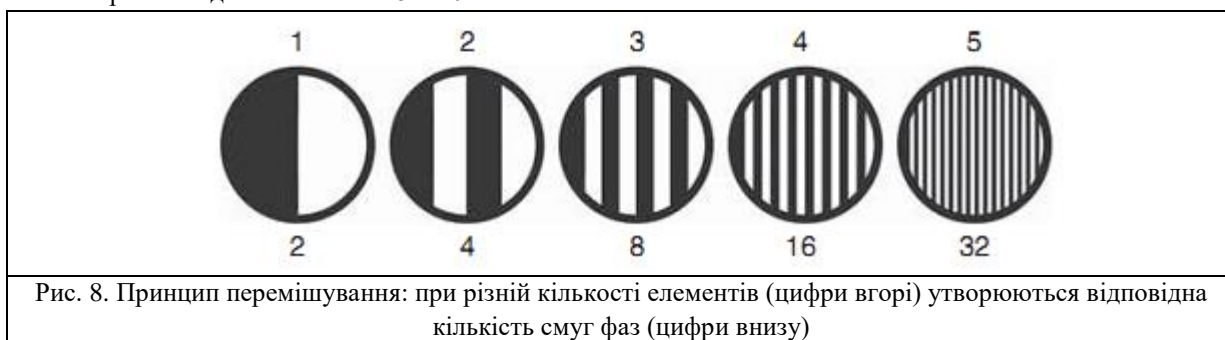


Рис. 8. Принцип перемішування: при різній кількості елементів (цифри вгорі) утворюються відповідна кількість смуг фаз (цифри внизу)

Для такого високого значення  $Re$  число елементів дорівнює двом, довжина змішувача 0,91 м, гідравлічний опір близько 0,1 атм.

Для виявлення ефективності промивки скрапленого газу від сірковмісних домішок лугом було проведено аналіз гексанової фракції скрапленого газу. за допомогою інфрачервоної спектроскопії (ІЧ спектроскопія) Підготовку скрапленого газу проводили по стандартній методиці[5].

Аналіз отриманих даних показує:

- смуги 2800- 3000  $cm^{-1}$  характеризують валентні коливання груп  $CH$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ;
- смуга 1450  $cm^{-1}$  відноситься до деформаційних коливань  $CH_3$  групи;
- спектри "до" і "після" мають деякі відмінності. На спектрі "до"- смуги більш виражені, краще структуровані;
- зникає смуга в спектрі «після» при 1225  $cm^{-1}$  який відповідає групи  $S=O$ ;
- смуга  $S=O$  є при 1225  $cm^{-1}$  досить сильною; в області 980-1225  $cm^{-1}$  може бути декілька смуг;

-  $C-S$  валентних смуг не видно. Є група  $S-O$  - це інтервал 690-870  $cm^{-1}$ ;

- в спектрі де розчинник чотирьоххлористий вуглець - (рис.3) наявні смуги  $C-Cl$ . В області 1100-1420  $cm^{-1}$  ідентифікуються сульфоксиди;

- з певним допущенням можна знайти смугу при 915  $cm^{-1}$ , це деформаційні коливання  $S-H$ , але їх рідко використовують для ідентифікації.  $S-H$  валентних немає, напевно, за їх малої концентрації;

- ідентифікується зв'язок  $C=S$ , (1100-1400  $cm^{-1}$  в тіосечовинах, а також  $COS$ );

- немає спектру від коливань дисульфідів, або вони не дописані, має бути наявною слабка смуга при 500  $cm^{-1}$ ;

Отже, засоби інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії дозволили встановити наявність у зразках сполук класу сульфоксидів, за відсутності класу сульфонів (похідних сірчаної кислоти).

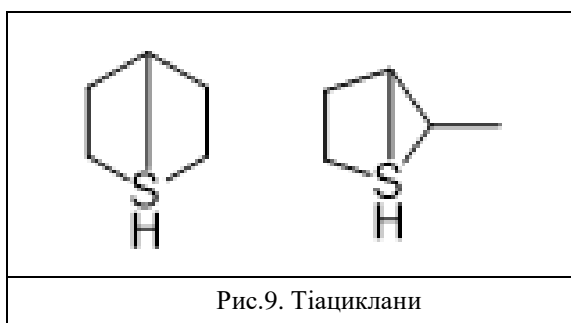
Хромато - масові спектри було записано з використанням рідинної хромато-масово - спектрометричної системи на хроматографі Agilent LC/MSD SL. Параметри хромато-масового аналізу наступні: колонка Zorbax SB-C18, 1.8 мкм, 4,6 мм;

розчинники: а) MeCN-H<sub>2</sub>O + 0.1 % CF<sub>3</sub>COOH; хімічна іонізація – воднева. Низькомолекулярні сполуки за допомогою цього методу ідентифікуються частково [6].

Аналіз хромо-мас-спектрів фракцій дає підставу стверджувати:

- фракція до залуговування не містить діетилсульфід, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S (м.м. 91, M+1), який ідентифікується після залуговування;

- на вході і на виході ідентифіковані алкани та тіациклани (м.м. 102, M+1)(рис.9) ;



- у зразках присутня сірка S<sub>8</sub>, (м.м. 236), ідентифіковано сірководень COS (м.м. 60), та групу CS<sup>+</sup> (м.м. 44)

З мас-спектрів виходить, що після залуговування значно менше тіацикланів, діетилсульфооксида, низькомолекулярних сполук сірки, та відсутня елементарна сірка.

У зв'язку з існуючою установкою лужного промивання скрапленого газу та непостійністю вмісту у ньому CO<sub>2</sub>, доцільно мати попередню ступінь вловлювання CO<sub>2</sub> з його видаленням із розчином. Цьому завданню якнайкраще відповідає очищення газу аміновим методом.

Водні розчини амінів широко використовуються у процесах очищення скрапленого газу від сірководневих сполук. Але не всі сполуки повністю виділяються даним методом, наперед усього, амінові розчини рекомендуються до лужної промивки від CO<sub>2</sub>. Також вони використовуються для очищення газу від H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> і частково від сполук меркаптанової сірки

Для очищення скрапленого газу від CO<sub>2</sub> достатньо однієї теоретичної ступені абсорбції, а для очищення газу від H<sub>2</sub>S – три –чотири, з відповідним збільшенням висоти абсорбера (промивача газу розчином аміну).

## Висновки

1. На підставі літературних і розрахункових даних була проведена оцінка корозійної активності сірководню по відношенню до мідній пластинки міді (тест ASTM D-1838).
2. Показано, що склад зрідженого газу не постійний і інколи до нього входять карбонілсульфід COS,

постійно є наявність CS<sub>2</sub>. Крім того в газі є значна присутність CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>S. Кількість CO<sub>2</sub> досягає 3.4-3.6 г/кг. Меркаптани в зрідженому газі знаходяться в кількості 0.60 – 0,70% мас. Доведено присутність діетилсульфооксида та тіацикланів в зрідженому газі.

3. Промивка 10 -20% лугом (NaOH) приводить до значного зменшення кількості сірководневих сполук в зрідженому газі. Добре відмиваються сульфооксиди, сірководень, а також частково COS і CS<sub>2</sub>. Необхідно відмітити, що COS повільно гідролізується з утворенням CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>S. Тому, на практиці для контролю процесу необхідно підтримувати надлишкову лужність і, тим більш, не допускати появи бікарбонатів в промивній рідині. Падіння концентрації вільної луги (NaOH) є сигналом до підготовки заміни розчину. Рекомендується мати деякий запас стосовно вільної луги у промивному розчині (> 10 г/л).

4. Для інтенсифікування змішування луги та скрапленого газу розроблено виносний змішувач статичного типу.

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

6. Рекомендовано для зниження вмісту вуглекислого газу в зрідженому газі і надійної роботи промивної установки та зменшення кількості втрат лугу запроєктувати невелику моноетаноламінову установку.

## References

1. Dzioba, OG & Beetle, OG. (2009) Analysis of potential resource base for diversification of sources and ways of natural gas supply to Ukraine. *Scientific Bulletin of the Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas*, 2 (20), 12-23
2. Carr, N. L., & Shah, Y. T. (1979). Rates of extraction of mercaptan sulfur from pentane by caustic solution. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 57(1), 35-41.
3. Jędrychowska, S. (2013) Badanie wpływu dodatku różnych związków siarki na działanie korodujące na miedź w paliwie LPG (*Study of the effects of the addition of various sulphur compounds on the corrosion of copper in LPG fuel*), 69(9).
4. GOST 22985-90 Group B19 Intergovernmental Standard Method for the determination of hydrogen sulfide and mercaptan sulfur
5. DSTU 4047-2001 Hydrocarbon liquefied fuel gases for municipal consumption. Specifications
6. Zaikin, VI, Varlamov, AV, Mikaya, AI, Prostakov, NS (2001) Fundamentals of mass spectroscopy of organic compounds. М.: IAIC "Science", 286.

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. В.Ф. Харченко, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Харків, Україна



**Автор:** ЗІНЧЕНКО Дмитро Вікторович  
заступник директора з виробництва філії УПГГК  
«АТ Укргазвидобування»  
E-mail – zinchenko@upgk.poltava.ua

**Автор:** КОЗІН Олександр Валерійович  
аспірант  
«АТ Укргазвидобування»,  
Національний технічний університет «Харківський  
Політехнічний Інститут»  
E-mail- tex.tcsk@upgk.poltava.ua

**Автор:** ЛАКТИОНОВ Володимир Олександрович  
начальник технічного відділу філії УПГГК  
«АТ Укргазвидобування»  
E-mail – lva@upgk.poltava.ua

**Автор:** ОЖИНСЬКИЙ Іван Васильович  
менеджер з виробництва філії УПГГК  
«АТ Укргазвидобування»  
E-mail – oiv@ upgk.poltava.ua

**Автор:** НЕСТЕРЕНКО Сергій Вікторович  
кандидат технічних наук, доцент  
Харківський національний університет міського  
господарства імені О.М. Бекетова  
E-mail - nester.hnamg@gmail.com  
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2089-6786>

**Автор:** БАННИКОВ Леонід Петрович  
ДП «Український державний науково-дослідний вуз-  
лехімічний інститут (УХІН)»  
E-mail- ukhinbannikov@gmail.com  
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5835-256>

**Автор:** ДОНСЬКИЙ Дмитро Федорович  
кандидат технічних наук, доцент  
Національний технічний університет «Харківський  
Політехнічний Інститут»  
E-mail - dfdonsky@gmail.com  
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3546-611>

## IMPROVEMENT OF THE LIQUID CARBON GAS DESULFURIZATION TECHNOLOGY

D. Zinchenko<sup>1</sup>, A.Kozin<sup>1</sup>, V. Lactionov<sup>1</sup>, I. Oginsky<sup>1</sup>, S. Nesterenko<sup>2</sup>, L. Bannikov<sup>3</sup>, D. Donsky<sup>4</sup>

<sup>1</sup> JSC Ukrgazvydobuvannya, Ukraine

<sup>2</sup> O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

<sup>3</sup> State Enterprise "Ukrainian State Research Coal Chemical Institute (UHIN)", Ukraine

<sup>4</sup> National Technical University Kharkiv Polytechnic Institute, Ukraine

*The conditions of liquefaction of liquefied hydrocarbon gas (LPG) under the operating conditions of the JSC Ukrgazvydobuvannya plant are considered.*

*Studies were conducted to develop recommendations for the purification of liquefied gas from mercaptans and hydrogen sulfide when using alkaline flushing (NaOH solution). It is shown that the composition of the liquefied gas is not constant and sometimes it contains carbonyl sulfide COC, there is a constant presence of CC2. In addition, the gas has a significant presence of CO2 and H2S. The amount of CO2 reaches 3.4-3.6 g / kg. Mercaptans in the liquefied gas are in the amount of 0.60 - 0,70% of the mass. The presence of diethyl sulfoxide and thiocyclans in the liquefied gas has been proved.*

*Washing with 10 -20% alkaline (NaOH) leads to a significant decrease in the amount of sulfur-containing compounds in the liquefied gas.*

*It is recommended to intensify the mixing of alkali and liquefied gas with the help of a developed static-type portable mixer.*

*It is recommended to consider the feasibility of adding sodium phosphate to a solution of alkali in the amount of 1 g / l, which reduces the corrosion rate of equipment by 2-3 times.*

*It is recommended to design a small monoethanolamine installation to reduce the content of carbon dioxide in the liquefied gas and the reliable operation of the flushing unit and to reduce the amount of alkali loss. For efficient drying of the liquefied gas, as well as filtration from iron sulfide, the use of fluoroplastic filters is shown.*

**Keywords:** sulfur purification of liquefied hydrocarbon gas, hydrogen sulfide, carbonyl sulphide, remote static mixer, carbon dioxide, sodium phosphate, corrosion rate, monoethanolamine installation.