

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА РАБОЧЕГО РАСТВОРА  
МОНОЭТАНОЛАМИНОВОЙ СЕРООЧИСТКИ  
КОКСОВОГО ГАЗА С ПОМОЩЬЮ  
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

**DETERMINATION OF THE MONOETHANOLAMINE  
SOLUTION COMPOUND FOR COKE OVEN GAS  
DESULFURIZATION PROCESS BY  
CONDUCTOMETRIC TITRATION**

© 2013 Костенко А.В.,  
Банников Л.П., к.т.н. (ГП «УХИИ»)

Kostenko A.V., Bannikov L.P., PhD in technical  
sciences (SE "UKHIN")

*Предложен усовершенствованный метод кондуктометрического титрования для определения содержания анионов связанных кислот, свободного и связанного амина в поглотительных растворах моноэтаноломиновой сероочистки.*

*The modified method of conductometric titration was proposed for analytical determination of weak acid anions, free and bound amine in absorption MEA solution for coke oven gas desulfurization process.*

Ключевые слова: моноэтанолламин, кондуктометрическое титрование, формиаты, общий и связанный амин.

Keywords: monoethanolamine, conductometric titration, formate, free and bound amine.

\*\*\*\*\*

Достоверность показателей состава рабочего раствора моноэтаноломиновой (МЭА) сероочистки коксового газа является основой для оценки потерь поглотителя, дозировки щелочи в смолоотделитель, оценки коррозионных свойств раствора и эффективности очистки газа от сероводорода. Без знания точного состава раствора МЭА установка теряет управляемость, а неконтролируемые процессы могут привести к выходу из строя оборудования.

В настоящее время на украинских коксохимических предприятиях, применяющих для очистки коксового газа от сероводорода моноэтаноломиновые установки, качество поглотительного раствора контролируется, в основном, по таким параметрам, как общее содержание моноэтаноломина, содержание свободного моноэтаноломина, а также содержание в растворе  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Такой важный показатель, как содержание связанного моноэтаноломина, по которому можно оценивать динамику накопления термоустойчивых солей, вычисляется по разности показателей общего и свободного моноэтаноломина. Кроме того, титриметрическое определение свободного моноэтаноломина (которое применяется в настоящее время) может давать завышенные результаты из-за влияния анионов слабых кислот (ацетаты, формиаты и др.).

Формиаты в поглотительном растворе вакуум-карбонатной сероочистки образуются за счет гидролиза цианид-ионов с выделением аммиака. С повышением щелочности раствора количество образующихся формиатов увеличивается. Так как МЭА является более слабым основанием, чем сода и поташ, формиатов по реакции гидролиза в присутствии МЭА должно образовываться меньше [1].

Для определения формиатов в растворах вакуум-карбонатной сероочистки применяют перманганатометрию. Для растворов МЭА данный способ определения недопустим, так как в процессе определения вместе с формиатами будет окисляться и собственно моноэтанолламин.

Исследования [2] показали, что основной причиной образования формиатов в рабочем растворе МЭА является процесс окисления. При этом происходит дефрагментация молекулы МЭА, и основным продуктом окисления является формиат.

Таблица 1

**Сравнение скорости образования анионов – продуктов окисления моноэтаноломина – при продувке воздухом<sup>\*)</sup>**

Раствор	Скорость образования, моль $\times 10^{-6}$ /(кг <sub>р-ра</sub> $\times$ час <sup>-1</sup> )		
	ацетаты	формиаты	гликоляты
20%-ный раствор МЭА, ненасыщенный	1,4	27,3	19,5
20%-ный раствор МЭА, степень карбонизации 0,25 моль $\text{CO}_2$ /моль раствора	1,5	13,5	0,0

<sup>\*)</sup> 935 г раствора окисляли в течении 28 суток при 82 °С.

Исходя из приведенных данных, в рабочих растворах МЭА-очистки коксового газа следует ожидать повышенного содержания формиатов ввиду увеличенного содержания кислорода по сравнению с аминными очистками нефтегазовых технологий.

В солевом составе моноэтаноламиновой сероочистки коксового газа формиаты занимают промежуточное значение между термолабильными соединениями МЭА (сульфиды, бикарбонаты, карбонаты, цианиды) и термостабильными

(сульфаты, сульфиты, тиосульфаты, роданиды). Это объясняется величиной константы диссоциации (табл. 2).

Приведенные данные указывают на важность вопроса о возможности отдувки формиатов в условиях регенерации ввиду высокой коррозионной агрессивности муравьиной кислоты.

Таким образом, аналитическое определение формиатов в рабочем растворе МЭА-очистки представляет важную технологическую задачу, так как позволяет точнее определить долю связанного МЭА и опасность коррозионных процессов.

Таблица 2

**Солевой состав сероочистки и константы диссоциации соответствующих кислот**

Солевой компонент сероочистки	Соответствующая кислота	Константа диссоциации
(МЭА-Н) <sub>2</sub> СО <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> =5,6×10 <sup>-11</sup>
(МЭА-Н)CN	HCN	5×10 <sup>-10</sup>
(МЭА-Н)HS	H <sub>2</sub> S	K <sub>1</sub> =1×10 <sup>-7</sup>
(МЭА-Н)HCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> =4,4×10 <sup>-7</sup>
(МЭА-Н)COOH	HCOOH	1,8×10 <sup>-4</sup>
(МЭА-Н) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,4×10 <sup>-2</sup>
(МЭА-Н) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5×10 <sup>-1</sup>
(МЭА-Н)CNS	HCNS	10
(МЭА-Н) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1×10 <sup>3</sup>

Нами опробован метод определения свободного и связанного моноэтаноламина [3] применительно к насыщенным и регенерированным растворам МЭА-очисток украинских коксохимических предприятий. Указанный метод основывается на двух кондуктометрических титрованиях.

Титрованием навески раствора соляной кислотой определяют:

- избыток щелочи в поглотительном растворе;
- содержание свободного амина;
- содержание моноэтаноламина, связанного с анионами слабых кислот (в т.ч. ацетаты и формиаты).

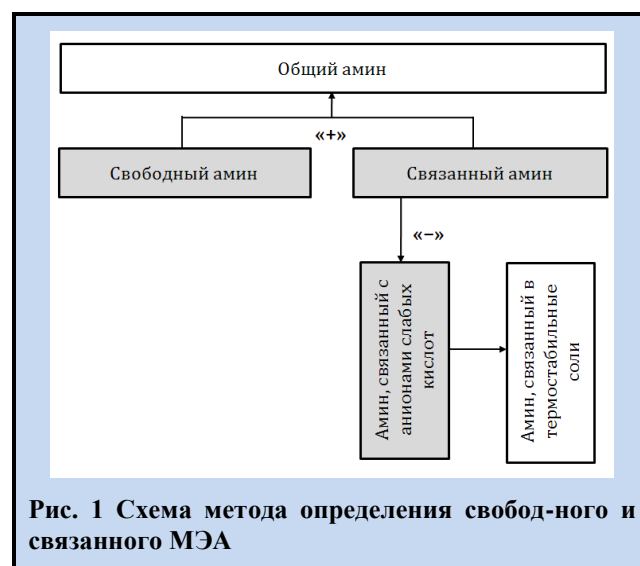
Титрованием навески раствора гидроксидом натрия определяют содержание амина, связанного как в термостабильные, так и в термолабильные соли.

По сумме содержания свободного и связанного амина вычисляется общее содержание амина в растворе; по разности содержания связанного амина и амина, связанного с анионами слабых кислот, определяется содержание термостабильных солей МЭА (рис. 1).

На рис. 1 серой заливкой показаны непосредственно определяемые показатели.)

Титрованием с кислотой (HCl) определяется избыток OH<sup>-</sup>, свободный амин и анионы слабых кислот. Избыток OH<sup>-</sup> может наблюдаться, если в аминную систему добавлен NaOH в количестве, превышающем эквивалентное количество

термостабильных солей. Гидроксид-ион первым вступает в реакцию с кислотой при титровании. После нейтрализации OH<sup>-</sup> титруется в первую очередь свободный амин и только после него – анионы слабых кислот (табл. 3, рис. 2).



**Рис. 1 Схема метода определения свободного и связанного МЭА**

Таблица 3

**Кондуктометрическое титрование амина соляной кислотой**

Стадия	Реакция	Наклон кондуктометрической кривой, °
N1	$\text{OH}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	$\ll 0$
N2	Амин + HCl $\rightarrow$ АминH <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	$> 0$
N3	$\text{RCOO}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{Cl}^-$	$\sim 0$
N4	$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$\gg 0$

Таблица 4

**Кондуктометрическое титрование амина гидроксидом натрия**

Стадия	Реакция	Наклон кондуктометрической кривой, °
N1	АминH <sup>+</sup> + NaOH $\rightarrow$ Амин + H <sub>2</sub> O + Na <sup>+</sup>	$\sim 0$
N2	NaOH $\rightarrow$ Na <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	$\gg 0$

При титровании аминного раствора гидроксидом натрия (табл. 4, рис. 3) определяется связанный амин. Разумеется, при избытке гидроксид-ионов в растворе данное титрование не покажет наличия связанного амина.

При использовании данного метода общее содержание амина вычисляется как сумма концентраций свободного и связанного аминов. Данный метод позволяет определять массовые доли амина от 100 ppm до 95 %.

Для кондуктометрического титрования кислотой рабочих растворов брали навеску 1,5 г испытуемого раствора с точностью до 0,0001 г, помещали в стакан для титрования (емкостью 100 мл), куда добавляли 80 мл дистиллированной воды и титровали 0,5 N раствором HCl, прибавляя кислоту по 0,2 мл при постоянном перемешивании.



Рис. 2 Типичная кондуктометрическая кривая титрования раствора амина соляной кислотой

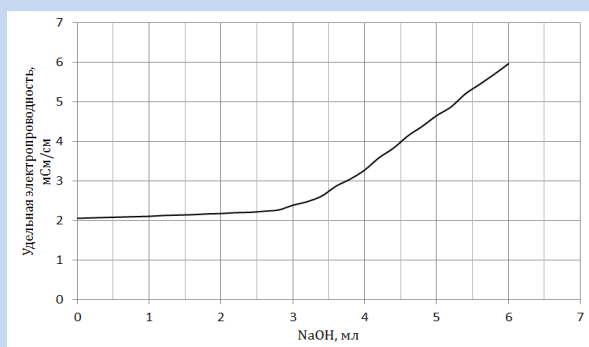


Рис. 3 Типичная кондуктометрическая кривая титрования раствора амина гидроксидом натрия (определение связанного амина)

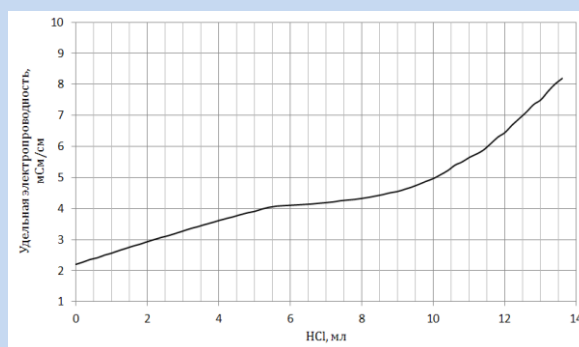
Для кондуктометрического титрования щелочью брали навеску раствора 1 г с точностью до 0,0001 г, помещали в стакан для титрования (емкостью 100 мл), куда добавили 80 мл дистиллированной воды и титровали 0,5 N раствором NaOH, прибавляя щелочь по 0,2 мл при постоянном перемешивании.

Измерение удельной электропроводности осуществляли прибором ULAB MP-551 со штатной кондуктометрической ячейкой.

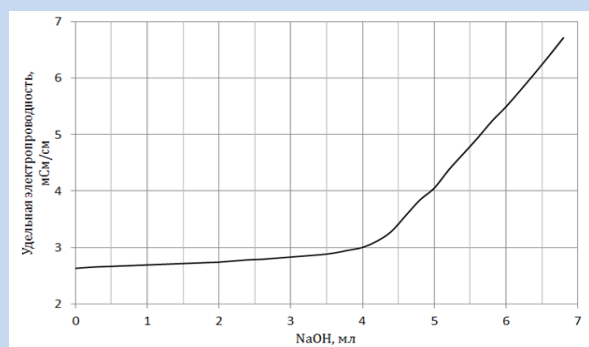
По полученным данным строили кондуктометрические кривые (типичные кривые приведены на рис. 4), из которых находили точки эквивалентности и вычисляли содержание свободного, связанного амина и анионов слабых кислот.



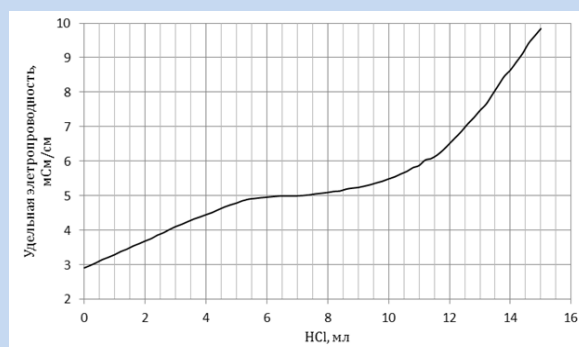
**а**



**б**



**в**



**г**

**Рис. 4** Характерные кривые кондуктометрического титрования поглотительных растворов МЭА: а, б – регенерированный, титрование соответственно NaOH и HCl; в, г – насыщенный, титрование соответственно NaOH и HCl

Результаты анализов приведены в табл. 5

Под кислыми компонентами слабых кислот подразумевают сумму сероводорода, углекислого газа и формиатов МЭА. Возможно, что в небольших количествах в

растворе могут присутствовать и ацетаты. Для определения доли формиатов следует вычесть из полученного результата содержание  $H_2S$  и  $CO_2$ , определяемых по имеющимся аналитическим методикам.

Таблица 5

**Состав рабочих растворов МЭА очистки коксового газа**

Показатель	Насыщенный раствор	Регенерированный раствор
Свободный МЭА, %	5,55	6,99
Связанный МЭА, %	13,50	12,62
Кислые компоненты слабых кислот (в пересчете на МЭА), %	8,42	7,38
Термостабильный МЭА <sup>*)</sup>	5,08	5,24
Общий МЭА <sup>*)</sup>	19,05	19,61

<sup>\*)</sup> Вычисленные показатели.

## Выводы

1. Несложный и нетрудоемкий метод кондуктометрического титрования рабочего раствора МЭА с применением кислоты и щелочи в сочетании с методиками определения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  позволяет определить содержание в растворе следующих компонентов:

- NaOH;
- свободного МЭА;
- МЭА, связанного  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ ;
- МЭА, связанного с муравьиной кислотой;
- МЭА, связанного с термостабильными солями.

2. Исходя из полученных результатов, формиат МЭА не является термолабильной солью, т.е. не отдувается в регенераторе в значительных количествах.

3. Описанная методика принципиально пригодна для определения содержания щелочи и свободного МЭА в кубовом остатке смолоотделителя.

## Библиографический список

1. **Банников Л.П.** *Нерегенерируемые соединения в процессах очистки коксового газа от сероводорода на украинских заводах: причины образования, способы предотвращения и пути использования (обзор) / Л.П. Банников, Е.Т. Ковалев, И.Н. Питюлин, В.В. Грабко // Углекислотный журнал. – 2006. – № 5-6. – С. 30-35.*

2. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://hdl.handle.net/2152/323>.

3. **Cummings, Artur L.** *An analytical method for determining bound and free alkanolamines in heat stable salt contaminated solutions / Artur L. Cummings, Fred C. Veatch, Alfred E. Keller, Shade M. Mecum, Robert M. Kamiller. – AIChE 1990 Summer National Meeting Symposium on Gas Processing / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.mprservices.com/PDFs/aminetitration.pdf](http://www.mprservices.com/PDFs/aminetitration.pdf).*

Рукопись поступила в редакцию 01.04.2013