

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

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ**

На правах рукописи  
УДК 663.541.12

**ХУСАНОВ САНЖАР САЙДАХМАТОВИЧ.**

**«ОЧИСТКА ОТРАБОТАННОГО ДЭА ИЗ  
ДЕГРАТАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЕ ПРИМЕНЯЕМОГО НА  
УДП ШУРТАННЕФТЕГАЗ»**

**ДИССЕРТАЦИОННАЯ РАБОТА**

На соискание академической степени магистра

5A522504 Химическая технология и переработка нефти и газа

Научный руководитель, к.т.н.

Тураев Т.Б.

Представлено к защите на основании  
решением заседания кафедры  
«Химическая технология переработки  
нефть и газа» № \_\_\_\_ от “\_\_” \_\_\_\_\_ 2013  
года

Зиядуллаев О.

Заведующий кафедры, к.х.н.

Допущен к защите

«\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Начальник отдела  
«Магистратура», к.т.н., доцент

Мухаммедов К.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	<b>11</b>
I .1. Современный подход к исследованию и интенсификации процессов аминовой очистки природного газа от сероводорода и диоксида углерода .....	11
I .2. Деструкция аминовых растворов и исследование различных методов их очистки от образующихся соединений .....	18
I .3. Способы и варианты утилизации продуктов деструкции аминовых растворов .....	29
<b>ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>38</b>
II.1. Объект исследования.....	38
<b>II.2. Методы исследование.....</b>	<b>39</b>
II.3. Комплексное обследование промышленных установок аминовой очистки природного газа и изучение фактических показателей работы установок.....	50
II.4. Методики определения аналитических параметров применяемого абсорбента.....	53
<b>ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АБСОРБЕНТА .....</b>	<b>60</b>
III.1. Методики определения основных характеристик остатка вакуумной дистилляции водного раствора абсорбента.....	60
III.2. Характеристика сырья для проведения лабораторных и опытно-промышленных исследований.....	62
III.3. Выбор технологии регенерация отработанного ДЭА.....	65
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>72</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>74</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>81</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Экономика Узбекистана развивается высокими темпами. В республике уделяется большое внимание реформированию производства и экономику в целом.

18 января состоялось заседание Кабинета Министров Республики Узбекистан, посвященное итогам социально-экономического развития страны в 2012 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2013 год

На заседании с докладом выступил Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов.

В выступлении главы государства было отмечено, что в результате последовательной реализации общепризнанной в мире собственной «узбекской модели» развития и приоритетных направлений принятой Концепции дальнейшего углубления демократических реформ и формирования гражданского общества в стране, несмотря на продолжающиеся кризисные явления в мировой экономике, обеспечены устойчивость высоких темпов роста и макроэкономическая сбалансированность экономики страны.

В выступлении главы государства было отмечено, что несмотря на сохраняющиеся серьезные проблемы в глобальной экономике в истекшем году экономика страны продолжила развиваться устойчивыми высокими темпами, обеспечены стабильный рост уровня жизни населения и дальнейшее упрочение позиций страны на мировых рынках.

Особо подчеркивалось, что эффективность реализуемой в стране стратегии развития и реформирования, накопленный опыт антикризисной борьбы продолжают получать высокие оценки авторитетных международных финансовых и экономических институтов, ведущих научных центров мира. В частности, в заявлении главы миссии Международного валютного фонда, посетившей нашу страну в ноябре-

декабре 2012 года, отмечено, что устойчивая банковская система, низкий уровень государственного долга и осмотрительный подход к внешним заимствованиям оградили страну от отрицательных последствий глобального кризиса, экономика Узбекистана продолжает расти быстрыми темпами, и прогнозируется ее дальнейший активный рост в последующие годы.

По итогам 2012 года валовой внутренний продукт страны вырос на 8,2 процента, объемы производства промышленной продукции – на 7,7 процента, сельского хозяйства – на 7 процентов, строительных работ – на 11,5 процента, розничного товарооборота – на 13,9 процента, услуг – на 14,2 процента. Государственный бюджет исполнен с профицитом в размере 0,4 процента к ВВП. Уровень инфляции не превысил установленный прогнозный показатель.

Существенно возрос объем экспорта – на 11,6 процента, обеспечено значительное положительное сальдо внешнеторгового оборота. В структуре экспорта доля несырьевых готовых товаров превысила 70 процентов. [1,2,3].

Однако, необходимо отметить, что наряду с позитивным влиянием интеграции и глобализации на мировую экономику, возникают и определенные противоречивые моменты. Так, неравномерное развитие экономик отдельных государств, усиление различия социально-экономического развития различных стран, экологических угроз, существенная разница демографического роста в отдельных государствах препятствуют стабильному развитию мирового хозяйства в качестве единой системы. Еще одна особенность этих процессов – происходящие социально-экономические изменения в одной отдельно взятой стране неизбежно оказывают влияние и на другие государства. Финансовый – экономический кризис, охвативший в настоящее время все мировое

сообщество, в этом смысле проявляется в качестве негативного последствия процессов глобализации.

В связи с этим, при определении текущих и перспективных мероприятий по социально-экономическому развитию нашей республики, необходимо всесторонне учитывать воздействия последствий мирового финансово-экономического кризиса, именно с точки зрения воздействия этих процессов составлять и реализовывать программы экономического развития.

Мероприятия такого плана широко и подробно изложены в работе Президента И.Каримова «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана».

В настоящее время добыча сероводородсодержащего природного газа составляет значительную часть всего объема добываемого газа. При этом содержание сероводорода в газах колеблется в широких пределах от нескольких долей до нескольких десятков процентов. Такой газ перед подачей в магистральный газопровод должен быть очищен от сернистых соединений в целях защиты трубопроводов и оборудования от коррозии, охраны населения от их токсического действия, предохранения от отравления многих промышленных катализаторов, а также в связи с требованиями охраны окружающей среды. Вместе с тем получаемый при очистке газа сероводород перерабатывается в серу и дает ценное сырье для химической промышленности и народного хозяйства.

Выбор процесса очистки газа от сернистых соединений определяется экономикой и 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.

Однако, использование аминовых растворов в процессах очистки газов имеет свои недостатки. Существенными недостатками являются

вспенивание абсорбента и уменьшение с течением времени его поглотительной способности. Эти негативные явления приводят к потерям амина, снижению производительности установок и значительному повышению эксплуатационных затрат. Как показывает опыт работы, основной причиной возникающих в процессе эксплуатации проблемным является термохимическое разложение ДЭА при взаимодействии с диоксидом углерода, содержащимся в очищаемом газе, при котором образуются продукты деструкции — азотсодержащие органические соединения.

Для очистки рабочих растворов ДЭА предполагается внедрение процесса вакуумной дистилляции, что позволит увеличить эффективность работы установок очистки газа от сероводорода и диоксида углерода и снизить себестоимость товарного газа.

Однако применение новых технологий в общей схеме производства влечет за собой соответственно образование новых видов отходов. В данном случае — это кубовый остаток вакуумной дистилляции ДЭА, т.е. продукты деструкции ДЭА.

Образование различных видов отходов производства происходит на всех стадиях технологического процесса переработки природного газа и является одной из основных проблем переработки сероводородсодержащих газов, решение которых необходимо для нормального, экономически выгодного функционирования предприятия.

Для перехода к малоотходному и безотходному производству требуется комплекс мероприятий, включающих разработку и внедрение принципиально новых и совершенствование действующих технологических процессов с целью существенного сокращения производственных отходов; использование отходов в самом производстве или в других производствах; разработку и внедрение наиболее совершенных методов очистки, переработки и обезвреживания неис-

пользуемых по техническим или экономическим причинам отходов. Только на основе объективной оценки преимуществ и недостатков различных способов утилизации отходов можно принимать решение о выборе варианта их дальнейшего использования.

**Актуальность работы.** В настоящее время добыча сероводородсодержащего природного газа составляет значительную часть всего объёма добываемого газа. Выбор процесса очистки газа от сернистых соединений определяется экономикой и 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.

Зарубежной и отечественной практике для очистки газа от сероводорода и диоксида углерода используется технология с применением алканоломинов. Основными достоинствами этой технологии являются: высокая и надежная степень очистки газа независимо от парциального давления сероводорода и углекислоты, низкая вязкость водных поглотительных растворов, низкая абсорбция углеводородов, что гарантирует высокое качество кислых газов, являющихся сырьем для производства серы.

Использование аминовых растворов в процессах очистки газов имеет ряд недостатков, основными из которых являются вспенивание абсорбента, а в ряде случаев уменьшение с течением времени его поглотительной способности. Основной причиной возникающих в процессе эксплуатации трудностей служит термохимическое разложение растворов абсорбента при взаимодействии с диоксидом углерода, содержащимся в очищаемом газе, при котором образуются продукты деструкции - азотсодержащие органические соединения. Присутствие их в аминовых растворах ухудшает эксплуатационные свойства абсорбента,

т.е. увеличивает вязкость раствора, снижает абсорбционные свойства, значительно повышает пенообразование раствора.

Эффективным способом уменьшения содержания примесей в аминовых растворах является вакуумная дистилляция. Этот процесс широко применяется для очистки диэтанолamina. Очистка растворов диэтанолamina (ДЭА) методом вакуумной дистилляции в Узбекистане до настоящего времени не проводилась.

Поэтому исследование особенностей процессов очистки растворов диэтанолamina, а также разработка рациональной технологической схемы и режимов этого процесса является актуальной научно-прикладной задачей, решение которой позволит значительно повысить технико-экономические показатели процесса очистки газа от сероводорода и диоксида углерода.

**Цель и задачи исследования** – исследование и разработка комплексной рациональной технологии очистки рабочих растворов диэтанолamina, позволяющей улучшить качество абсорбента, увеличить производительность установок аминовой очистки газа, а также обеспечить безотходный замкнутый цикл производства за счет дальнейшего применения образующегося отхода.

**В соответствии с указанной целью, были поставлены и решены следующие задачи:**

- определение основных причин загрязнения абсорбента на промышленных установках очистки газа от сероводорода и диоксида углерода и оценка степени влияния его загрязненности на эффективность работы этих установок;

- экспериментальное исследование процессов очистки водных растворов абсорбента;

- изучение особенностей применения процесса вакуумной дистилляции для очистки растворов диэтанолamina и исследование основных характеристик получаемых продуктов;

- анализ вариантов утилизации и использования остатка вакуумной дистилляции растворов ДЭА;

- разработка комплексной безотходной технологии очистки рабочих растворов ДЭА от продуктов деструкции.

#### **Научная новизна.**

- Определена концентрация продуктов деструкции ДЭА, не влияющая на эффективность работы абсорбента, используемого для очистки газа с высоким содержанием сероводорода и диоксида углерода;

- определена зависимость скорости образования продуктов деструкции ДЭА от времени эксплуатации абсорбента, используемого для очистки газов с высоким содержанием сероводорода и диоксида углерода.

- впервые экспериментально подтверждена эффективность использования процесса вакуумной дистилляции для очистки водных растворов диэтанолamina с концентрацией продуктов деструкции более 10% масс.

- научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования продуктов деструкции ДЭА в качестве компонента нейтрализатора сероводорода в технологических жидкостях, применяемых при бурении и ремонте скважин.

- **Практическая ценность** - разработана безотходная технология компонентов очистки раствора ДЭА от продуктов деструкции на газовых и газоконденсатных месторождениях с высоким содержанием сероводорода в пластовой смеси. Кубовой остаток, образующийся в качестве отхода в процессе вакуумной дистилляции ДЭА, принят в

качестве компонента нейтрализатора сероводорода для технологических жидкостей и буровых растворов.

**Объект исследования.** Объектом исследования является отработанные абсорбционные этаноламиновые растворы с содержанием (10-14%) ДЭА и различных его конденсатов образующихся в результате их долгосрочной эксплуатации в процессах абсорбции и десорбции сероводорода, углекислоты и других серосодержащих органических соединений.

**Предмет исследования.** Предмет исследования является регенерация отработанного абсорбционного этаноламинового раствора с содержанием (10-14%) ДЭА в вакуумной – выпарной установке.

**Апробация.** Результаты работы докладывались и обсуждались на Республиканской научно-практической конференции, Международной научно-технической конференции.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, приложения. Работа изложена на 78 страницах компьютерного текста, включает 8 рисунка, 5 таблицы и список литературы из 63 наименований.

## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### **I.1. Современный подход к исследованию и интенсификации процессов аминовой очистки природного газа от сероводорода и диоксида углерода.**

За последние несколько лет добыча сероводородсодержащего газа в России и странах СНГ значительно увеличилась [1, 2]. Такой газ не может быть подан потребителю без предварительной очистки от сероводорода, диоксида углерода и других сернистых компонентов (меркаптаны, сероокись углерода, сероуглерод). Вышеназванные вещества являются ядом для катализаторов, вызывают коррозию металла, при сгорании образуют диоксид серы, что ухудшает экологическую обстановку. Вместе с тем, сероводород является ценным сырьем для производства элементной серы, а другие сернистые соединения, входящие в состав природного газа, являются сырьем для получения ценных химических продуктов. Этилмеркаптаны используют для одорирования бытовых газов, этил и бутилмеркаптаны применяются при производстве инсектицидов и различных моющих средств [2, 3].

Все процессы, используемые в мировой практике для очистки природного газа от  $H_2S$  и  $CO_2$ , можно разделить на [4-7]:

1. Процессы с химическими абсорбентами, к которым относят такие как Амин-гард (Amine Guard), Адип (Adip), Эконамин (Econamine), Бенфил (Benfield), Катакарб (Catacarb).

2. Процессы с физическими абсорбентами, к которым относят такие как Ректизол (Rectisol), Пуризол (Purisol), Флюор, Селексол (Selexol), Сепасолв - МПЕ.

3. Процессы с физико-химическими и смешанными абсорбентами, к которым относят такие как Сульфинол (Sulfinol), Оптизол (Optisol), Флексорб (Flexorb), Укарсол.

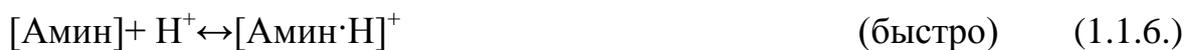
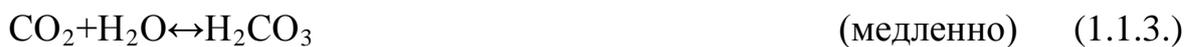
Анализ мировой практики, накопленной в области очистки газа, показывает, что циклические хемосорбционные процессы являются лидерами в этой отрасли. В качестве реагентов в этих процессах чаще

всего применяются: моноэтанол амин (ДЭА), диэтанол амин (ДЭА), метилдиэтанол амин (МДЭА) [8], три-этанол амин (ТЭА), диизопропанол амин (ДИПА), дигликоль амин (ДГА) [9-13], щелочные соли аминокислот угольной и фосфорной кислоты [14].

Многообразие процессов, применяемых для очистки газа от сероводорода и диоксида углерода, связано с химическим строением и свойствами применяемых абсорбентов - растворов алканоломинов.

Использование химических растворителей основано на химической реакции между хемосорбентом и кислыми компонентами. Максимальная поглотительная способность водных абсорбентов ограничена стехиометрическими зависимостями.

Механизм поглощения  $H_2S$  и  $CO_2$  водными растворами аминов рассмотрен в работах [6, 8, 15]. Алканол амины, будучи щелочами, легко вступают в реакцию с кислыми компонентами газа, образуя водорастворимые соли. При этом протекают следующие реакции:



Все амины реагируют с  $H_2S$  одинаковым образом с образованием гидросульфида или сульфида амина, причем реакция классифицируется как мгновенная. Первичные и вторичные амины могут реагировать с  $CO_2$  с образованием карбамата (соли замещенной карбаминовой кислоты). Такая реакция трактуется как быстрая реакция второго порядка. Кроме того, с  $CO_2$  образуются карбонаты и бикарбонаты аминов, но образованию их предшествует медленная реакция растворения  $CO_2$  в воде с образованием угольной кислоты. Считается, что при умеренных

степенях карбонизации амина (до 0,5 моль  $\text{CO}_2$ /моль амина) преимущественно протекают реакции образования карбаматов, которые медленно разлагаются с образованием бикарбонатов [16, 17].

У третичного алканоламина нет подвижного атома  $\text{H}^*$  в аминной группе, поэтому становится невозможным протекание прямой и быстрой реакции с  $\text{CO}_2$  по карбаматному типу, а взаимодействие осуществляется через предварительную и медленную стадию образования и диссоциации угольной кислоты. Конечными продуктами являются бикарбонат и карбонат. Таким образом, разница в скоростях реакций третичных аминов с  $\text{H}_2\text{S}$  (мгновенная реакция) и  $\text{CO}_2$  (медленная реакция) гораздо значительнее, чем для первичных и вторичных аминов. Это позволяет использовать на практике третичные амины для селективного извлечения  $\text{H}_2\text{S}$  из смесей его с  $\text{CO}_2$ .

Реакционная способность алканоламинов изменяется в ряду: первичные > вторичные > третичные и коррелируется их щелочностью.

Диоксид углерода образует с аминами побочные продукты, часть из которых не подлежит регенерации и приводит к потерям амина. Меркаптаны обратимо реагируют с алканоламинами с образованием водорастворимых меркаптидов:



где R - углеводородный радикал.



Реакции (1.8) предшествует растворение меркаптанов в абсорбенте и диссоциация на ионы.

Сероводород в водных растворах аминов гидролизует [6]:



Алканоламины применяют в процессах очистки газа в виде водных растворов. Концентрация их в растворе изменяется в широких пределах (от 25 до 45 % об.). Использование амина с более высокой концентрацией дает возможность снизить кратность циркуляции раствора и, как

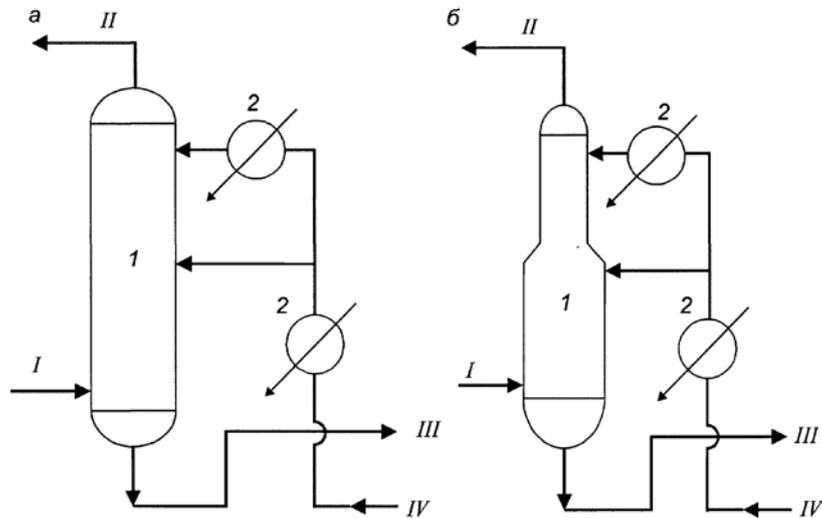
следствие этого, снизить тепловые и энергетические затраты на нагрев и перекачку раствора. При этом можно также уменьшить габариты применяемого оборудования. Однако при этом повышается температура насыщенного раствора в результате абсорбции кислых газов. За счет этого также увеличивается давление кислых газов над раствором, что приводит к снижению движущей силы процесса массопереноса, в результате чего ухудшаются условия очистки газа. При выборе концентрации также учитывается, что с ее увеличением уменьшается удельная теплоемкость раствора, повышается его температура кипения, также увеличивается вязкость, увеличиваются упругость паров и растворяющая способность по отношению к углеводородным компонентам газа [6].

Эффективность технологии очистки газа в значительной степени определяется выбором абсорбента. Чем выше его поглощающая способность в отношении  $H_2S$  и  $CO_2$  и других компонентов, тем меньше требуется этаноламина для достижения заданного качества очищенного газа. Таким образом, выбор абсорбента требует в каждом конкретном случае проведения тщательного технико-экономического исследования.

Основным достоинством аминовых процессов является высокая и надежная степень очистки газа независимо от парциального давления сероводорода и диоксида углерода; низкая абсорбция углеводородов, что гарантирует высокое качество серы, получаемой из кислых газов. В отечественной газовой промышленности аминовые процессы с использованием водных растворов ДЭА, а также смеси ДЭА+МДЭА применены на крупнейших заводах - Оренбургском, Мубарекском и Астраханском.



в систему, чтобы предотвратить увеличение концентрации раствора амина.



**Рис. 1.1.2-Схема аминовой очистки газа с отдельными потоками подачи регенерированного раствора с обычным абсорбером (а) и абсорбером с переменного сечения (б). I - газ на очистку; II - очищенный газ; III - насыщенный раствор; IV - регенерированный раствор; 1 - абсорбер; 2 - холодильники.**

Широкое распространение в промышленности получила схема с отдельными потоками подачи в абсорбер регенерированного раствора одинаковой степени регенерации (рис. 1.1.2) [1, 6, 8, 16], где 70-80 % раствора подается в середину абсорбера, а остальное количество — на верхнюю часть абсорбера. Это позволяет снизить затраты энергии на перекачку раствора, уменьшить металлоемкость абсорбера (верхняя часть меньшего диаметра), а также повысить степень извлечения  $\text{COS}$  (в случае его наличия в газе) за счет подачи среднего потока раствора с более высокой температурой и осуществления реакции гидролиза  $\text{COS}$ .

В схеме аминовой очистки газа с высоким содержанием кислых газов (рис.1.1.3) [1, 6, 8, 16] подача раствора абсорбента осуществляется двумя потоками, но разной степени регенерации (регенерированный и полурегенерированный амин). Частично регенерированный (полурегенерированный) раствор из десорбера подается в среднюю

секцию абсорбера. Глубокой регенерации подвергается только часть раствора (регенерированный раствор), которая подается на верхнюю часть абсорбера для обеспечения тонкой очистки газа. Такая схема позволяет по сравнению с обычной схемой снизить расход пара на регенерацию раствора до 10-15 %.

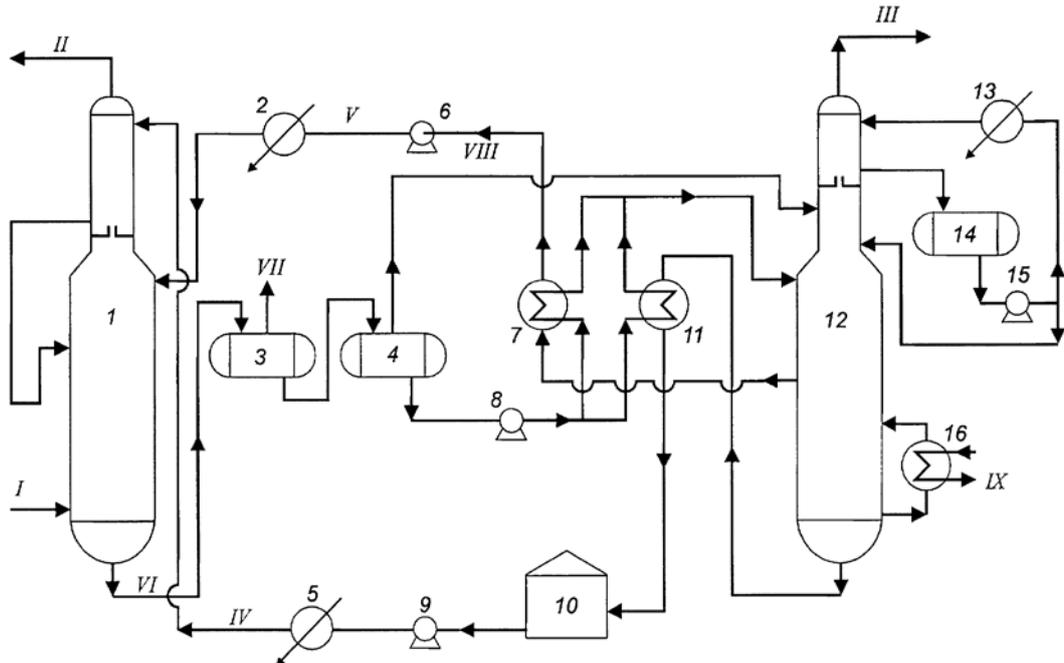


Рис. 1.1.3 - Схема аминовой очистки газа с разветвленными потоками раствора разной степени регенерации. I - газ на очистку; II - очищенный газ; III - кислый газ; IV - тонко регенерированный амин; V - грубо регенерированный амин; VI - насыщенный амин; VII, VIII - экспанзерные газы; IX - водяной пар; 1 - абсорбер; 2, 5, 13 - холодильники; 3, 4 - экспанзеры; 6, 8, 9, 15 - насосы; 7, 11 - теплообменники; 10 - емкость регенерированного амина; 12 - десорбер; 14 - рефлюксная емкость, 16 — кипятильник

При очистке газа с высоким содержанием кислых компонентов осуществляется двойное расширение (выветривание) насыщенного амина при разном давлении. На первой ступени при давлении 1,5-2,0 МПа из раствора выделяется основное количество растворенных углеводородов, что обеспечивает в дальнейшем низкое содержание их в кислом газе. Это гарантирует высокое качество получаемой «газовой» серы. На второй ступени при давлении, близком к атмосферному, без тепловой

регенерации из раствора выделяется поток кислого газа, который, после выделения из него воды и охлаждения, может быть непосредственно направлен на установку получения серы.

При очистке газа, содержащего COS наряду с  $H_2S$  и  $CO_2$ , в абсорбере может быть предусмотрена зона поглощения и гидролиза COS, состоящая из пяти- восьми тарелок, куда подается регенерированный раствор амина с повышенной температурой 70-80 °С.

В производственных схемах аминовой очистки газа от кислых компонентов предусматривается система фильтрации аминового раствора и подача химического антивспенивателя. По такой схеме работает большая часть установок очистки газа в Канаде, США, Франции. Аналогичная схема применена на ГПЗ ООО «Газпром добыча Астрахань» [6, 8].

Ряд авторов [18-22] предложили новые методы очистки газов от сероводорода, уголекислоты и сероорганики.

В настоящее время поиски новых способов очистки газов направлены на более полное извлечение ценных компонентов, повышение качества товарного газа и дальнейшее сокращение вредных выбросов в атмосферу.

## **I.2. Деструкция аминовых растворов и исследование различных методов их очистки от образующихся соединений**

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

Известно, что при длительной циркуляции раствора в системе накапливаются побочные продукты, обуславливающие не только потери абсорбента, но и коррозию технологического оборудования, что приводит к серьезным осложнениям при работе в промышленных условиях. В

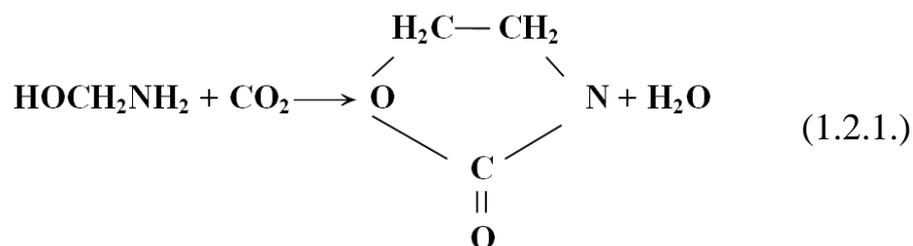
образовании побочных продуктов принимают участие двуокись углерода, кислород, сернистые соединения, материалы аппаратуры и др. [23].

О том, что растворы алканоламинов, и, в частности, диэтанолamina (ДЭА), моноэтанолamina (МЭА) в процессе очистки газов от кислых компонентов- ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) образуют соединения, обладающие коррозионной активностью, известно с начала появления аминового процесса очистки от сероводорода и диоксида углерода.

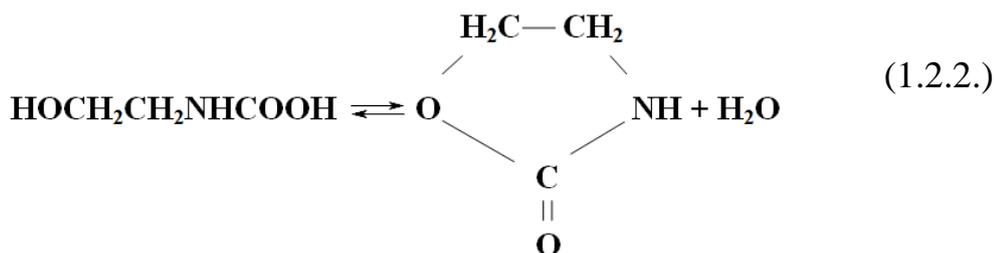
Лабораторные исследования, проведенные разными авторами [23-25], показали, что нежелательными компонентами в рабочем растворе абсорбента являются не только механические примеси различного происхождения (песок, сульфиды и т.д.), но и продукты термической деструкции амина (диэтанолпиперазин, N(гидроксиэтил) имидазолидон, трис(гидроксиэтил) этилендиамин, N,N бис(гидроксиэтил) имидазолидон, N(гидроксиэтил) пиперазин, N(гидроксиэтил) оксазолидон и т.д.

К настоящему времени сведений о соединениях, образующихся в результате термического и химического разложения этаноламинов под действием углекислого газа и сероорганических соединений, кислорода, кислот и др., накопилось в достаточно большом объеме [16, 23-26].

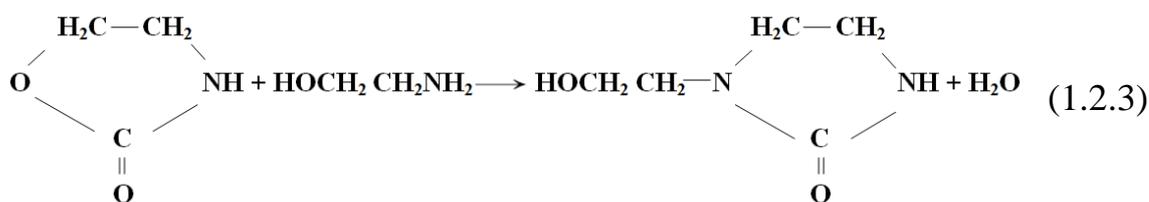
Показано, что при повышенных температурах возможно взаимодействие ДЭА с  $\text{CO}_2$  с образованием нерегенерируемых продуктов. Описаны [26] следующие реакции ДЭА с  $\text{CO}_2$ . Первая стадия - образование оксазолидона-2:



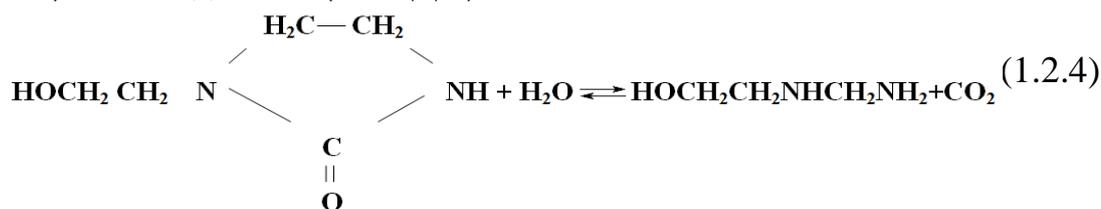
Многие исследователи считают, что при нагревании карбамата частично образуется оксазолидон-2. Возможно также, что оксазолидон-2 образуется непосредственно из N-оксиэтилкарбаминовой кислоты.



Вторая стадия процесса — реакция оксазолидона-2 с другой молекулой ДЭА. При этом образуется 1-(2-оксиэтил)имидазолидон-2, ограниченно растворимый в воде:



Третья стадия — гидролиз этого соединения с образованием 1Ч-(2-оксиэтил)- этилендиамин (ОЭЭДА).

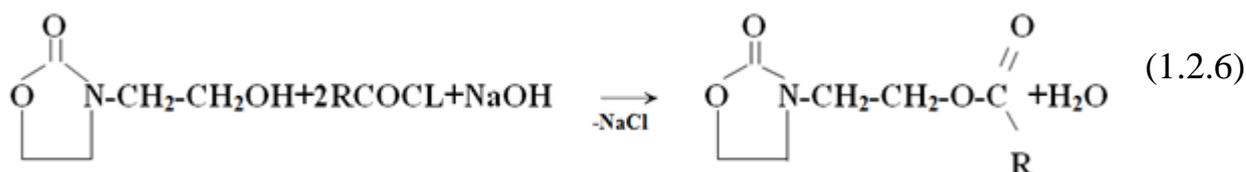
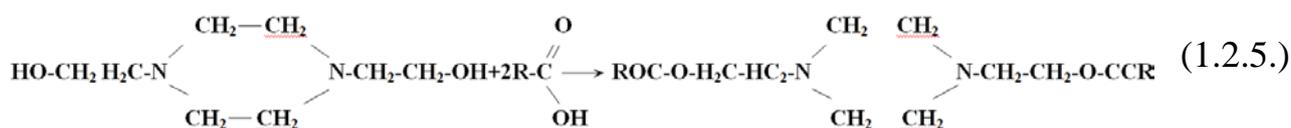


Авторы работы [24], исследуя продукты деструкции ДЭА, считают, что производные оксазолидона и имидазолидона не вызывают коррозии, в то время как производные этилендиамина способствуют коррозии оборудования. В работе [27] приведены данные французских исследователей о том, что основными продуктами деструкции ДЭА являются гидроксиэтилоксазолидон, трис(гидрокси- этил) этилендиамин и диэтанолпиперазин. Количество их пропорционально содержанию СОг в растворе. При этом они считают, что диэтанолпиперазин уменьшает коррозию оборудования.

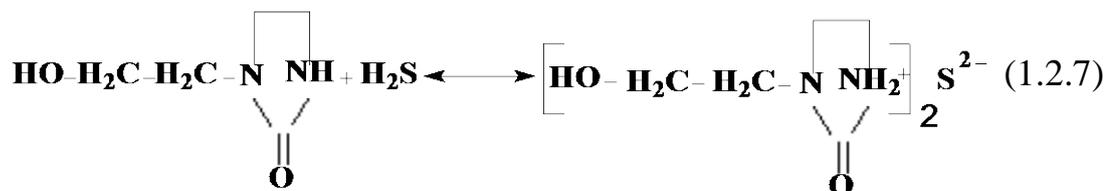
Указанными авторами [27] были проведены специальные исследования по влиянию продуктов деструкции диэтанолamina (ПДД) на коррозионные свойства ДЭА. Из полученных данных следует, что продукты деструкции в количестве 10 % масс, уменьшают скорость

коррозии примерно в 1,5 раза. Этот факт объясняется наличием в ПДД диэтанолпиперазина, обладающего ингибирующими свойствами. Дальнейшее повышение концентрации ПДД до 30 % масс, значительно увеличивает коррозионную активность раствора.

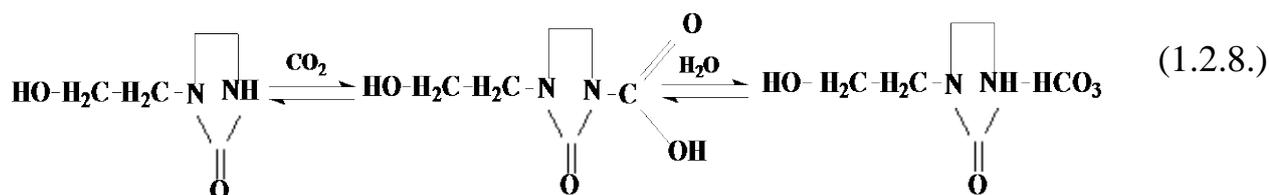
При взаимодействии образующихся продуктов деструкции с различными соединениями, присутствие которых возможно в аминной системе (сложными эфирами, карбоновыми кислотами или их ангидридами и хлорат нарядями), образуются следующие соединения [28]:



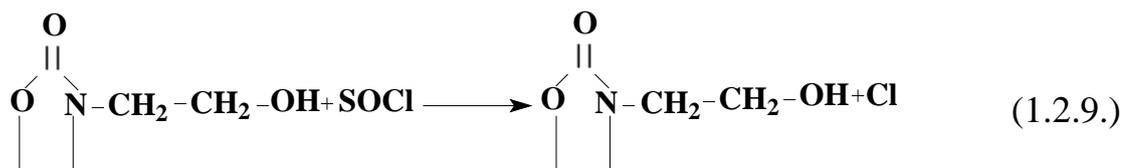
CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в водном растворе при комнатной температуре дают непрочные соли, распадающиеся при нагревании на исходные компоненты:



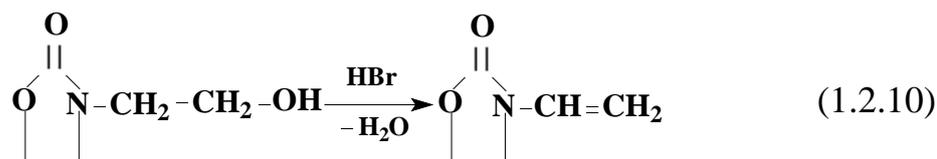
При взаимодействии с CO<sub>2</sub> в безводной среде образуются замещенные карбаминные кислоты, разлагающиеся в воде на карбонаты и затем на исходные компоненты:



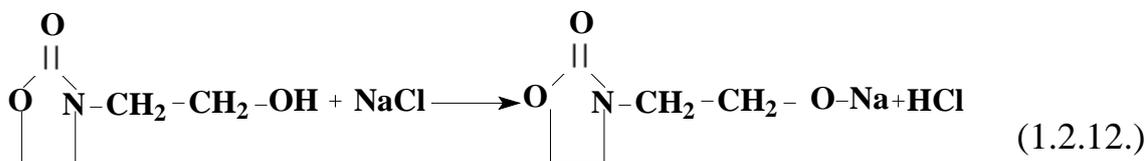
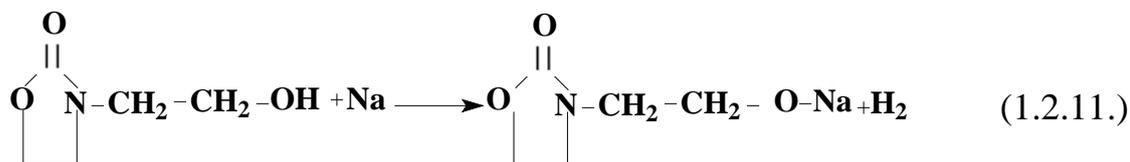
Хлористый тионил замещает гидроксигруппы на хлор:



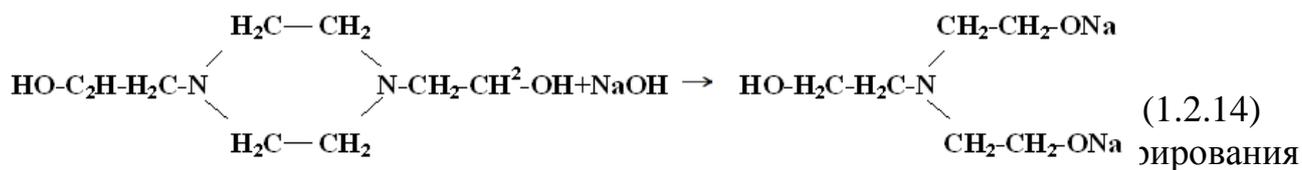
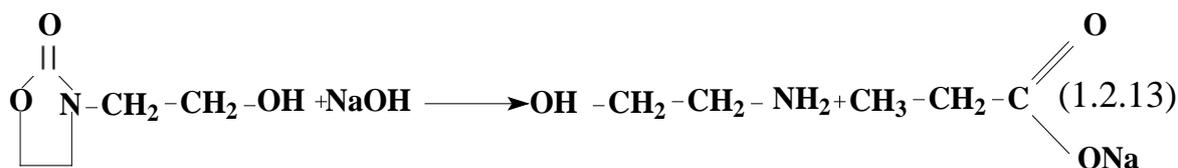
Реакция с HBr приводит к виниламинам:



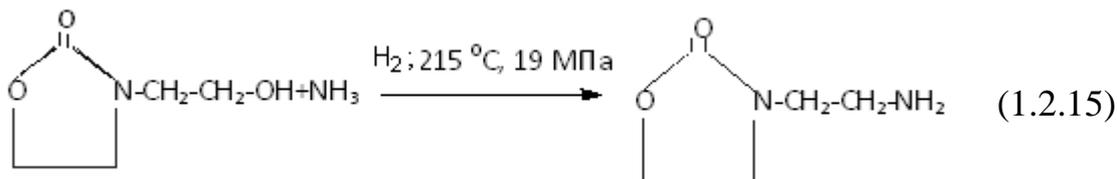
В присутствии металлического натрия и хлорида натрия образуются следующие соли:



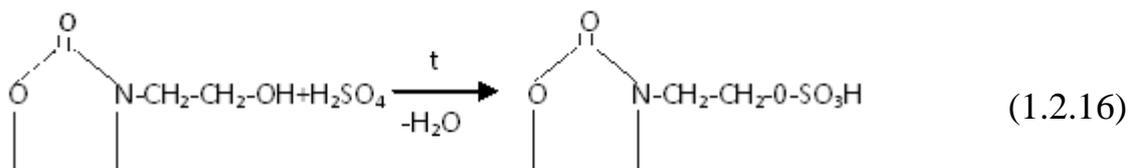
Часть продуктов деструкции разлагается при взаимодействии с щелочью с выделением свободного амина:



приводит к диаминам:

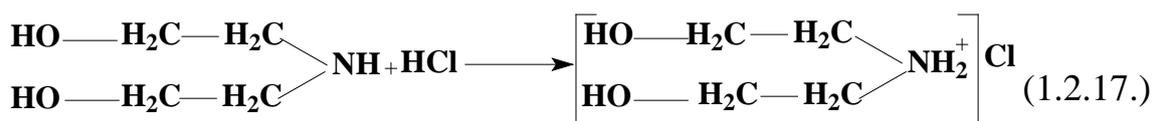


При нагревании с конц.  $H_2SO_4$  образуются аминоэтилсерные кислоты [26]:

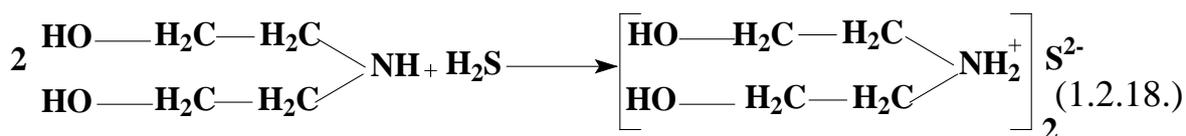


В составе продуктов деструкции присутствует также чистый диэтаноламин, и для него в условиях эксплуатации характерны следующие взаимодействия:

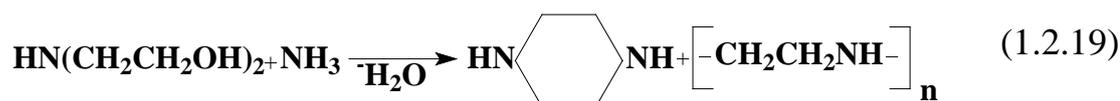
- разбавленные минеральные и сильные карбоновые кислоты образуют с аминспиртами кристаллические аммониевые соли:



- с  $H_2S$  в водном растворе при комнатной температуре возможно образование непрочного соединения, которое распадается при нагревании на исходные компоненты:



В присутствии Нг и катализаторов гидрирования диэтаноламин превращается в пиперазин и полиэтиленполиамин:



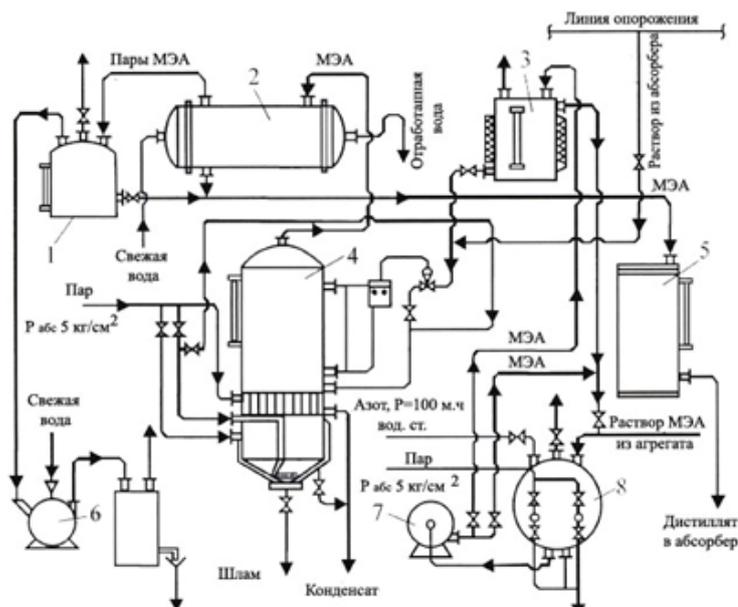
Таким образом, ПДД ухудшают эксплуатационные свойства абсорбента, т.е. увеличивают вязкость раствора, снижают абсорбционные свойства, значительно повышают пенообразование раствора. В связи с этим продукты термической деструкции амина желательно удалять из

раствора. Можно уменьшить их содержание в амине во время работы установки с помощью способа, получившего название «Выливай-наливай» [26]. В систему добавляют свежий аминовый раствор, одновременно выводя загрязненный.

Другим не менее известным способом уменьшения содержания примесей в амине является его вакуумная дистилляция. Данный процесс широко применяется для очистки ДЭА [26]. Очистка растворов ДЭА методом вакуумной дистилляции в России до настоящего времени не проводилась.

В промышленной практике используется непрерывная и периодическая разгонка, разгонка в вакууме и при давлении регенерации.

На рисунках 1.2.1—1.2.4. приведены основные схемы очистки водных растворов амина. Так, схема установки вакуумной дистилляции ДЭА [26], приведенная на рис. 1.2.1., включает хранилище 8, где раствор ДЭА смешивается со щелочью с помощью вакуум-насоса 6 и сборник дистиллята 5. Перегонка осуществляется в две стадии. Первая стадия - перегонка ДЭА при подпитке раствором. По мере отгонки ДЭА и воды в кубе накапливаются высококипящие примеси, и температура повышается. По достижении определенного предела подпитку прекращают и начинают вторую стадию - выщелачивание амина при непрерывной подпитке конденсатом (отгонка с водяным паром). После того, как содержание амина в дистилляте снизится до 0,5 % масс, разгонку прекращают и выгружают кубовый остаток. Первую стадию разгонки ведут при разряжении 500-550 мм рт.ст. (6,7Т04 Па), вторую - при 200 мм рт.ст. (2,7-104 Па).



**Рис. 1.2.1.** - Технологическая схема установки вакуумной разгонки раствора ДЭА. 1 - брызгоотделитель; 2 - холодильник-конденсатор; 3 - напорный бак-мерник; 4 - перегонный куб; 5 - сборник дистиллята; 6 - вакуум-насос; 7 - насос; 8 - хранилище раствора ДЭА.

Вначале отгоняется водная фракция, затем по мере установления равновесия между составами поступающего раствора и дистиллята, температура увеличивается от 80 до 105-110 °С (при разряжении 500-550 мм рт.ст.). При остаточном давлении 235 мм рт.ст. ( $3,1 \cdot 10^4$  Па) температура не должна быть более 125 °С, при разряжении 535 мм рт.ст. ( $7,1 \cdot 10^4$  Па) - не выше 135 °С, при превышении последнего значения температуры происходит отгонка смол.

Вторую стадию отгонки ДЭА авторы процесса предлагают проводить при остаточном давлении 535 мм рт.ст. ( $7,1 \cdot 10^4$  Па), утверждая, что чем менее глубокий вакуум поддерживается в аппарате, тем (по условиям равновесия) больше амина в отгоняемой смеси и, следовательно, меньше водяного пара требуется для отгонки амина.

В приведенном процессе предлагается к раствору ДЭА добавлять щелочь в количестве 1 моль на 1 моль связанного амина. Роль щелочи заключается не только в регенерации связанного амина, но и в

связывании летучих продуктов побочных реакций, уменьшении кислотности растворов, снижении уноса примесей и уменьшении коррозии разгонного куба.

Другой способ очистки аминового абсорбента от примесей – высокотемпературная разгонка при атмосферном давлении или давлении регенерации, представленная на рисунке 1.2.2. [26].

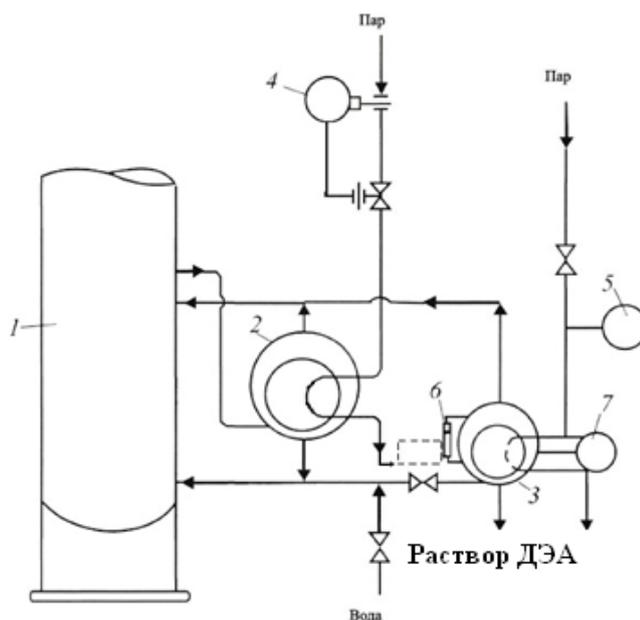


Рис. 1.2.2.- Схема регенерации ДЭА при атмосферном давлении 1 - отпарная колонна; 2 - кипятильник; 3 - куб для очистки раствора; 4 - холодильник; 5 - насос для перекачки конденсата; 6 - сборник конденсата; 7 - вакуум-насос; 8 - показывающие расходомеры; 9 - терморегулятор; 10 - показывающий уровнемер; 11 - указатель температуры; 12 - манометры.

При разгонке под давлением в процессе регенерации практически не затрачивается тепло: пары из разгонного аппарата направляются в десорбер (под глухую тарелку). Это упрощает процесс в части металлоемкости (1 аппарат вместо 8).

Предложен способ регенерации аминов и смесей аминов из кислых растворов солей амина путем смешивания и взаимодействия амина с основанием, таким, как гидрат окиси щелочного или щелочноземельного металла, и разделения реакционной смеси перегонкой с получением перегоняемой с паром конденсированной фазы амин/вода и твердого

вещества в кубе. Схема предлагаемого процесса представлена на рис. 1.2.3. [29]

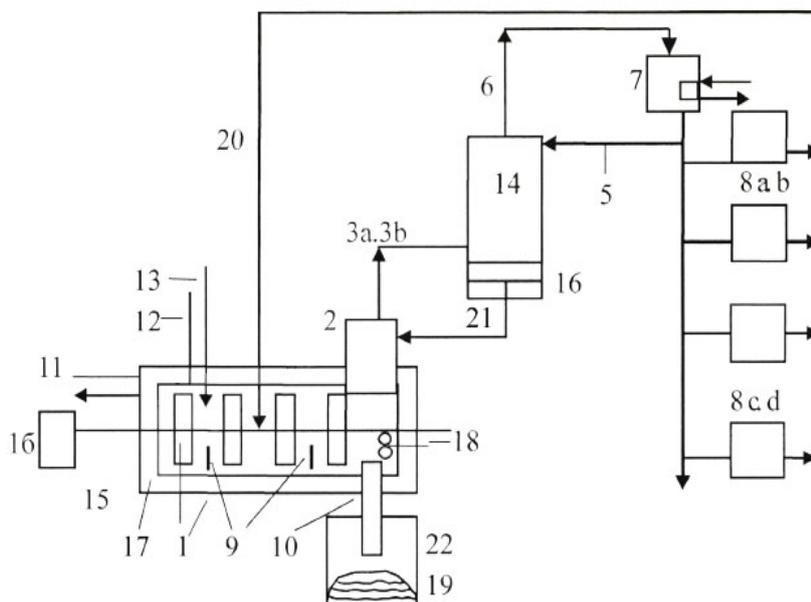


Рис. 1.2.3. — Способ регенерации аминов и смесей аминов 1 - смешительные инструменты; 16 - приводной двигатель; 2 - теплоизолирующий шлем с пылеулавливающим фильтром; 10 - камера с ячейковым барабаном; 12 - сушилка с мешалкой для химической сушки жжёной известью; 3а - амин; 3в - вода; 5 - обратный поток; 7 - конденсатор; 8а-с - цистерны с продуктом; 11 - горячее масло или водяной пар; 13 - раствор аминовой кислоты; 14 — колонна; 15 — мешалка самоочищающаяся; 16 - отстой колонны; 17 - стенка с подогревом; 18 - вращающиеся ножи; 19 - сыпучий остаток перегонки, освобождённый от аминов; 20 - соединительный трубопровод; 21 - регулировочный клапан; 22 - сборник сыпучего остатка.

Авторами Патента РФ № 2224573 [30] предложена ректификационная установка для очистки третичных аминов.

Установка (рис. 1.2.4.) состоит из ректификационной колонны 1, вакуумного пленочного испарителя 4, емкости для исходной смеси 7, сборника- накопителя конечного продукта 5, нагревателя 6, приспособлений для подачи исходной смеси и флегмы в колонну 1. В пленочном испарителе 4 происходит отделение легкокипящих примесей — воды, диметиламина и др. от исходной смеси. Освобожденный от



### **I.3. Способы и варианты утилизации продуктов деструкции аминных растворов**

В мировой практике известно более 20 методов переработки, обезвреживания и утилизации органических азотосодержащих отходов производства и потребления. В конечном итоге они делятся на ликвидационные (решающие в основном санитарно-гигиенические задачи) и утилизационные (решающие также экономические задачи — использование вторичных ресурсов); по технологическому принципу — механические, физические, термические, химические, биологические, фитомелиоративные и смешанные.

Выбор варианта связан со многими критериями оценки показателей технологии, среди которых главными являются [34]:

- санитарная и эпидемиологическая безопасность сбора, упаковки, транспортировки, технологии переработки и обезвреживания;
- обеспечение нормативных показателей по выбросам загрязняющих веществ в окружающую среду (экологическая безопасность), включая наличие систем газоочистки, удаления пыли, утилизация шлака и очистки сточных вод;
- эффективность технологических и конструктивных решений, включающих производительность установок, степень автоматизации; ресурс работы, степень защищенности от аварийных ситуаций и залповых выбросов, коэффициент использования энергоносителей, применяемых в технологии;
- капитальные вложения и сроки их реализации, стоимостные удельные затраты на переработку и обезвреживание единицы массы отходов в первый год эксплуатации установки.

Способ переработки и обезвреживания отходов выбирают также с учетом экономичности процесса и возможности их дальнейшего использования. Из-за сложности состава, специфичности физико-

химических характеристик и разнообразия отходов их нельзя обезвредить полностью механическими и физическими методами.

**Биохимические методы утилизации.** Биохимические процессы наиболее сложны, поскольку подчиняются законам биологической кинетики, т.е. временным закономерностям, характерным для живой природы. В основе биохимических процессов лежат сложные химические реакции различного типа. Биохимический процесс окисления кислородом органических веществ осуществляется сообществом микроорганизмов (биоценозом), включающим множество различных бактерий, связанных между собой в единый комплекс сложными взаимоотношениями (метабиоза, симбиоза и антагонизма).

Важнейшая роль в этом процессе принадлежит бактериям, способным образовывать активный ил, который состоит из большого числа бактерий. В процессе биохимических реакций происходит трансформация органических веществ.

В настоящее время накоплен определенный опыт применения биологических технологий для очистки различных природных объектов, который свидетельствует, что биотехнологии, основанные на использовании биопрепаратов, в полной мере могут быть применены для ликвидации ряда сложных азотсодержащих загрязнений.

Расход препаратов на 1 т азотсодержащих углеводов при оптимальных условиях среды составляет от 5,0 до 7,0 кг. При отклонении условий очистки от оптимальных расход биопрепаратов на 1 т такого рода отходов увеличивается для тех же временных рамок до 10,0 кг.

Для аминокислотсодержащих отходов возможны следующие варианты утилизации [35]:

- биологический способ очистки, при котором применяются аминокислототрофные бактерии, перерабатывающие в основном

аммониевые соли. Для переработки азотсодержащих органических соединений требуется подбор и поддержание определенных условий;

- биологический способ очистки с помощью препаратов-биодеструкторов, который представляет собой микробно-ферментный микрозим-деструктор, предназначенный для экологически безопасной очистки воды от органических загрязнений, в том числе и азотсодержащих, путем искусственно стимулированного биологического разложения загрязнителя в воде на безопасные продукты метаболизма, не препятствующие росту растений, плодородию и самоочищению почвы. Основным недостатком применения данной технологии является ограничение его работы по рН среды (не более 9).

Разработан ряд зарубежных препаратов, полученных в виде микробных биомасс, помещенных на такие накопители, как отруби, опилки или другие измельченные растительные остатки. Расход таких препаратов, а следовательно, и стоимость очистки при их применении, чрезвычайно высоки. При этом эффективность препаратов недостаточна для того, чтобы рекомендовать их для применения в практических целях.

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод, что основным недостатком применения биохимических методов утилизации является сложная зависимость от множества факторов [36-37].

**Технологии реагентного обезвреживания.** В практике обработки промышленных отходов часто применяются химические (реагентные) методы обработки. Реагентная обработка — это наиболее известный и распространенный способ кондиционирования, с помощью которого можно обезвреживать некоторые отходы. При реагентной обработке происходит коагуляция — процесс агрегации тонкодисперсных и коллоидных частиц, образование крупных хлопьев с разрывом сольватных оболочек и изменение форм связи воды, что приводит к изменению структуры осадка и улучшению его водоотдающих свойств.

Для реагентной обработки используются минеральные и органические соединения - коагулянты и флокулянты. В качестве минеральных коагулянтов применяют соли железа, алюминия и известь.

Авторами [38] разработана перспективная технология обезвреживания загрязненных материалов различной консистенции, которая заключается в их переводе в мелкодисперсные твердые, биологически инертные капсулированные гидрофобизированные образования с высокой степенью иммобилизации загрязняющих веществ. В последующем под воздействием естественных процессов окисления или биологической деструкции вещества полностью разлагаются.

**Термические методы обезвреживания.** За последние годы технология сжигания отходов претерпела значительные изменения, суть которой состоит в создании многоступенчатых систем очистки продуктов сгорания, а также в утилизации выделяющегося тепла и полезных продуктов. Это позволило существенно снизить нагрузку от сжигающих установок на окружающую среду, но в то же время потребовало значительных капитальных затрат. Тем не менее, с учетом капитальных и текущих затрат технология обезвреживания отходов путем сжигания, по мнению многих специалистов, экономически более эффективна по сравнению, например, с захоронением [39]. Огневой способ обезвреживания и переработки отходов является наиболее универсальным, надежным и эффективным по сравнению с другими. Во многих случаях он является единственно возможным способом обезвреживания промышленных и бытовых отходов. Область применения огневого способа и номенклатура отходов, подлежащих огневому обезвреживанию, постоянно расширяются [40]. Существенным недостатком является то, что наряду с хлорированными органическими соединениями в процессе сжигания образуются поликонденсированные

ароматические углеводороды (ПАУ), а также их производные. Так, например, доказано наличие в продуктах сгорания наряду с ПАУ также азааренов, нитроаренов, цианоаренов (нового класса вредных веществ, получающихся при сжигании азотсодержащих полимеров, например, полиакрилонитрилов, полипропанолактама и полиамидов), полихлорированных ПАУ и кислород-, серосодержащих производных ПАУ [41]. Несмотря на указанные недостатки, сжигание является самым эффективным методом совместимого с окружающей средой обезвреживания и удаления вредных веществ в отходах, если выполняются необходимые условия проведения процесса [39, 42].

**Использование в качестве реагента-нейтрализатора.** В последние годы особенно остро стоят вопросы бурения, эксплуатации и ремонта скважин, пластовый флюид которых содержит значительное количество токсичных кислых газов (сероводород и углекислый газ). Увеличение содержания сероводорода приводит к появлению проблем безопасности работы операторов и проблемам экологического характера. Анализ отечественного и зарубежного опыта показывает, что кислые газы активно взаимодействуют с технологическими жидкостями, существенно ухудшая их физико-химические свойства, вызывают коррозию элементов оборудования, ухудшение проницаемости призабойной зоны, могут выделяться из раствора на устье скважины и в циркуляционной системе, опасны для обслуживающего персонала, окружающего животного и растительного мира [43].

Основной критерий безопасности при работе в условиях сероводорода — это уровень его концентрации в воздухе над раствором, который не должен превышать 3 мг/м<sup>3</sup>. Практически необходимо стремиться к тому, чтобы сероводород, диффундирующий из продуктивного пласта и находящийся в растворе, был переведен в

нетоксичные соединения и не присутствовал в свободном состоянии в рабочей зоне. В этих условиях наиболее важной является оценка устойчивости составов к воздействию кислых газов, их поглотительной способности и химическому связыванию газов.

Сероводород и углекислый газ активно взаимодействуют с компонентами технологических жидкостей (ТЖ) с образованием сульфидов, сульфатов и карбонатов [44]. При этом в воде одновременно присутствуют молекулярный сероводород ( $H_2S$ ) и ионы — бисульфид ( $HS^-$ ) и сульфид ( $S^{2-}$ ), под воздействием которых может происходить деструкция реагентов стабилизаторов с потерей всех технологических свойств раствора. Практический опыт работы в условиях сероводородного воздействия показывает, что особенно отрицательному воздействию подвергаются растворы на глинистой основе с ухудшением их реологических свойств и полным разрушением раствора как коллоидной системы [45].

Взаимодействие сероводорода с ТЖ можно рассматривать с трех позиций как:

- физическое, под которым понимается растворение сероводорода в системе раствора;
- физико-химическое, под которым понимается сорбция молекул газа, а также связывание частицами твердой фазы раствора ионов газа, образующихся при диссоциации;
- химическое - нейтрализация газа с образованием карбонатов и сульфидов, а также с образованием серы, сульфатов и серосодержащих органических соединений.

Нейтрализующая способность реагентов-нейтрализаторов оценивается двумя кинетическими параметрами - константой скорости химической реакции, характеризующей скорость протекания процесса нейтрализации ( $K$ ), и максимальной поглотительной способностью,

представляющей собой количество сероводорода, взаимодействующее с единицей массы реагента ( $\Pi$ ). Значения  $\Pi$  и  $K$  для разных реагентов и физико-химических условий их применения различны.

В случае неглубоких скважин (время подъема ТЖ с забоя скважины к устью составляет менее одного часа) следует отдавать предпочтение реагентам-нейтрализаторам, имеющим более высокий коэффициент скорости химической реакции. В глубоких скважинах (время подъема ТЖ с забоя скважины к устью составляет более одного часа) следует выбирать реагент с высокой поглотительной способностью. В этом случае уменьшается скорость миграции сероводорода, снижается суммарный расход реагента и частота его ввода в ТЖ.

Обычно реагент-нейтрализатор добавляют в раствор перед вскрытием пластов, содержащих сероводород, не менее чем за 100 м [46]. Нормы первоначальной обработки ТЖ реагентом-нейтрализатором сероводорода зависят от времени полуцикла промывки, содержания сероводорода в пластовом флюиде, поглотительной способности и константы скорости химической реакции, поэтому очень важно выбрать реагент-нейтрализатор, исходя из конкретных условий.

Как правило, реагент-нейтрализатор подбирается исходя из конкретных условий, и основным критерием его выбора является поглотительная способность по отношению к сероводороду.

Многообразие разработанных реагентов-нейтрализаторов сероводорода как у нас в стране, так и за рубежом свидетельствует, с одной стороны, о значительной потребности практики бурения в хороших реагентах, а с другой стороны - о недостаточном соответствии существующих реагентов требованиям, предъявляемым к ним [43].

Требования, предъявляемые к идеальному поглотителю сероводорода:

1. Реакция должна быть полной, быстрой и прогнозируемой. Продукты реакции должны в любых условиях оставаться инертными в буровом растворе.

2. Поглощение должно происходить в любом физическом или химическом окружении (широкий диапазон pH, температура, давление, конкурентные реакции и т.д.).

3. Реологические свойства бурового раствора, фильтрация и качество глинистой корки не должны ухудшаться даже при высокой температуре при поддержке избытка поглотителя в буровом растворе.

4. Действительное количество реагирующего поглотителя в буровом растворе должно быстро и легко измеряться на буровой.

5. Поглотитель и продукты его реакции не должны вызывать коррозию металла.

6. Поглотитель должен обеспечивать безопасность бурения в зонах с сероводородом.

7. Поглотитель должен быть доступен и экономичен для использования в промышленности.

Однако степень соответствия этим требованиям достаточно условна и является сравнительной. Анализ данных [46] показывает, что в настоящее время практически невозможно выделить какой-либо один реагент, наиболее полно соответствующий требованиям для идеального поглотителя.

Эффективность нейтрализаторов сероводорода в буровых растворах должна определяться не только удельной нейтрализующей активностью, но и предельно возможной концентрацией его в буровом растворе. Комплексной величиной для оценки с учетом этих показателей может быть поглотительная емкость единицы объема бурового раствора при максимально возможном содержании материала (без ущерба для технологических свойств).

На основании критического анализа изученной литературы сделаны следующие выводы:

1. Наиболее распространенным и эффективным способом очистки газа от сероводорода и углекислого газа являются процессы с использованием алканоламинов;

2. Основным недостатком процесса аминовой очистки газа является снижение качества абсорбента, вследствие образования и постепенного накопления в нем продуктов деструкции, а также уменьшение с течением времени его поглотительной способности, что приводит к снижению эффективности работы установок;

3. Физико-химические свойства и температуры кипения диэтанолamina и продуктов деструкции близки, поэтому стандартные методы очистки не могут быть применены;

4. Наиболее эффективным способом очистки являются процессы вакуумной дистилляции;

5. По литературным данным исследованы возможные методы утилизации кубового остатка вакуумной дистилляции аминовых растворов.

## ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### II.1. Объект исследования

Объектом исследования являются отработанные абсорбционные этаноламиновые растворы с содержанием (10-14%) ДЭА и различных его конденсатов образующихся в результате их долгосрочной эксплуатации в процессах адсорбции и десорбции сероводорода, углекислоты и других серосодержащих органических соединений, характеристика которых приведены ниже (таблица 2.1.1.):

Таблица 2.1.1

Наименование показателя	Из УАСО-1,2 очереди УДП «Шуртаннеф- тегаз»	Из УАСО УДП «Мубарекско го ГПЗ»	Из УАСО ШГХК
Накапливаемые объёмы	300	700	50
Цвет (по J <sub>2</sub> шкале) мг/л	65	48	35
Удельный вес $\rho_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup> не более	1125	1185	1135
Содержание в целом и в частности, %:			
- этаноламинов, не менее %:	25-28	25-35	30-35
- серосодержащих, не менее %:	15-18	22-28	27-30
- серосодержащих, не менее %:	2,4-2,8	3,0-4,5	2,0-2,5
- смолистых веществ %:	2,5-3,5	3,0-4,0	2,0-3,0
- гидратов %:	3,5-4,0	3,0-4,5	2,5-3,5
- механических примесей %:	0,5-1,0	0,6-1,2	0,5-0,8

Указанные растворы с приведёнными показателями являются непригодными для дальнейшего использования в технологии очистки природного газа от кислых его компонентов и выбрасываются в виде технологического отхода и отгружается через канализацию ГПЗ в могильники.

## II.2. Методы исследование

### *Методика определения $CO_2$ , как общего содержания кислого газа в растворе алканоламина и содержания термоустойчивых солей.*

Данный анализ обеспечивает простой, относительно точный метод для определения содержания суммы кислых газов в растворах аминов. Следует тщательно (осторожно) отбирать пробы, поскольку возможны потери кислых газов в процессе отбора, особенно, в пробах насыщенных растворов.

Контейнеры для проб (которые должны быть изготовлены из стекла или лучше из полиэтилена; если использовать металл,  $H_2S$  будет взаимодействовать с ним) должны крепиться закрытыми (заглушенными), чтобы не допустить повышения давления, обусловленного выделением газа. Данный метод не применяется для растворов, содержащих свободную кальцинированную соду. Термоустойчивые соли аминов определяются путем изменения данной методики [37,38].

### ***Приборы и реактивы:***

Стандартный 0,5 N раствор едкого натра KOH, метанол;

1. Если раствор – мутный необходимо отфильтровать его для того, чтобы видеть конечную точку титрования.

2. Отрегенерировать (довести до кипения) пробу регенерированного раствора, чтобы как можно полнее десорбировать  $H_2S$  и  $CO_2$ . В качестве источника тепла можно использовать электрическую плитку. Этот отрегенерированный в лаборатории раствор необходим в качестве контрольного (эталона), кроме того, он используется для определения содержания термоустойчивых солей амина.

3. Поместить 125 мл метанола в 250 мл мензурку, бросить туда мешалочку. Поставить мензурку с метанолом на магнитную мешалку,

поместить в мензурку чистый электрод и включить рН – метр и магнитную мешалку.

4. Довести рН метанола до 11,2 путем добавления раствора 0,5 N KOH (обычно достаточно  $3^{-x} - 4^{-x}$ ).

5. Пипеткой внести соответствующим образом отмеренную пробу (20 мг для регенерации и контрольных растворов и 10 мг для насыщенных растворов) в мензурку и рН упадет до некоторого низшего значения. Записать все пробы.

Титровать раствор 0,5 N раствором KOH до тех пор, пока снова не будет рН=11,2. Записать объем KOH, расходуемого на это титрование.

6. Повторить пункты 4-6 для каждой пробы. Разность в объеме стандартного раствора, прошедшего на титрование контрольной пробы ( $V_3$ ), регенерированной пробы ( $V_1$ ) и насыщенного ( $V_2$ ) растворов является критерием одержания кислого газа в регенерированных и насыщенных растворах.

Расчет % вес. кислых газов:

1. Регенерированный раствор: % кислого газа как

$$\left[ CO_2 = \frac{V_1}{W_1} - \frac{V_3}{W_3} \right] N * 4,4 \quad (2.2.1.)$$

2. Насыщенный раствор: % кислого газа как

$$\left[ CO_2 = \frac{V_2}{W_2} - \frac{V_3}{W_3} \right] N * 4,4 \quad (2.2.2.)$$

Где:  $V_1$  – мл KOH, пошедшего на титрование регенерированного раствора.

$V_2$  – мг KOH, пошедшего на титрование насыщенного раствора.

$V_3$  – мг KOH, затраченного на титрование контрольной пробы.

N – нормальность стандартного раствора KOH.

$W_1$  – вес пробы регенерированного раствора.

$W_2$  –вес пробы насыщенного раствора.

$W_3$  –вес пробы контрольного раствора.

***Определение  $H_2S$  в водных растворах алканоламинов.***

Данный метод подходит для определения  $H_2S$  в растворах аминов и включает титрование подкисленного раствора стандартным раствором тиосульфата  $Na(Na_2SO_3)$ .



Обсуждение анализа: это непрямой метод анализа, где вещество, которое, нужно определить, приводится в контакт с избытком газа и взаимодействует по реакции 1. Оставшийся йод реагирует с тиосульфатом. Таким образом, число молей  $H_2S$  можно вычислить путем вычисления количества йода, оттитрованного тиосульфатом из общего количества молей использованного йода.

*Реактивы:* стандартный 0,1 N раствор тиосульфата натрия 0,1 N раствор йода.

1 % -ный раствор крахмала (индикатор)

Концентрированная соляная кислота (50% 1:1 раствор).

***Ход анализа:***

1. В 250 мл-вую колбу Эрленмера пипеткой внести 25 мл 0,1 N раствора Y. Добавить 25 мл HCl 1:1. Раствор перемешать, взболтать, поместить в магнитную мешалку, стержень. Взвесить пробу раствора.

2. Ввести количество пробы, достаточное для изменения цвета раствора йода до светло-коричневого, постоянно перемешивая для улучшения взаимодействия. Записать вес введенной пробы.

3. Поставить колбу на магнитную мешалку и включить ее. Титровать тиосульфатом до светло-оранжевой окраски раствора (приблизительно 5-6 мл).

4. Добавить 5 мл крахмального индикатора и продолжать титрование до исчезновения голубого цвета. Записать объем  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , прошедшего на титрование (см. пример 2).

5. Для получения более точных результатов можно повторить анализ.

$$\text{Расчеты: 1). } \frac{(25-V)(0,17)}{W} = \%H_2S \quad (2.2.5.)$$

Где: 0,17 – м.в.  $\text{H}_2\text{S}/2$ , деленный на 100.

V – мл  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованный на титрование пробы.

W – вес пробы.

25 мл – объем использованного йода.

2. Насыщение кислым газом (регенерированный или насыщенный раствор):

$$\frac{(\% H_2S)(4,29)}{\% \text{весамина}} = \text{моль} H_2S / \text{моль амина} \quad (2.2.6.)$$

% вес амина определяется титрованием до  $\text{pH} = 4,5$ . [39].

**Определение содержания амина в заводских растворах титрованием до  $\text{pH} = 4,5$ .**

Данная методика предполагает, что вся щелочность заводского раствора обусловлена присутствием амина.  $\text{pH}$  нейтральной соли хлорида амина приблизительно 4,5, этим и обусловлен выбор синего бромфенолового в качестве индикатора.

**Приборы и реактивы:** Стандартный 0,5N HCl. Индикатор бромфеноловый синий. Высококачественный  $\text{pH}$  – метр с комбинированным электродом.

**Ход анализа:**

1. Поместить 95 мл дистиллированной воды в 250 мл-вую мензурку.

2. Добавить в мензурку приблизительно 5 мг (взвешивать с точностью до мд) пробы.

3. Добавить несколько капель бромфенолового синего и взболтать раствор до полного перемешивания.

4. Титровать раствор 0,5 N HCl до желтого цвета или до pH 4,5 по pH-метру. Записать объем кислоты, пошедшей на титрование.

*Расчет %:* = содержание амина по весу.

Где: N – нормальность HCl;

V – мл HCl, пошедшей на титрование пробы;

W<sub>1</sub> – вес пробы (гр)

***Содержание термостойких солей водных растворов алканоламинов.***

Титрование лабораторного - отрегенированного раствора (эталона) определяет непосредственное значение нерегенированных солей водных растворов алканоламинов.

*Расчет:*

$$\frac{V_3 * N * 14.6}{W_3} \quad (2.2.7.)$$

Где V<sub>3</sub> – мл N- нормального KOH для титрования контрольной эталонной пробы.

W<sub>3</sub> – вес пробы эталонной.

N – нормальность KOH.

*Насыщение:*

Процентное содержание кислых газов затем можно использовать в способе определения насыщения углекислым газом.

*Расчет:*

$$\text{Насыщение}_{\text{кислым газом}} = \frac{(\% \text{CO}_2)(3,32)}{\text{вес\% амина}} = \text{мольCO}_2 / \text{мольамина} \quad (2.2.8.)$$

Концентрация амина в водных растворах алканоламинов определяется титрованием до pH=4,45.

***Определение пенообразующих способностей растворов аминов.***

Если растворы абсорбента загрязняются некоторыми органическими примесями и взвешенными частицами тв. 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.

4. Объяснение:

способность к пенообразованию	высота пены
незначительная	<50 мл
слабая	50-250 мл
средняя	250-500 мл
высокая	>500 мл

Барботажная труба должна быть установлена так, чтобы доставать дна цилиндра.

**Определение неорганических хлоридов в растворах алканоламинов.**

1. Метод предназначен для определения неорганических хлоридов в водных растворах алканоламинов.

2. Принцип. Неорганические хлориды определяются методом Фольгарда.

3. Реактивы. Роданит аммония, 0,1 н стандартный раствор.

Растворить 7,612 г чистого роданита аммония в воде и разбавить до 1 л. Установить титр раствора по 0,1 н раствору нитрата серебра. Нитрат серебра, 0,2 н раствор. Растворить 16,99 г чистого нитрата серебра в воде и довести до 1 л. Для установки титра титровать раствором, приготовленным из сухого перекристаллизованного бромида калия. Индикатор Фольгарда растворить 10 г железоаммонийных квасцов  $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  в воде, содержащей 1,5 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и довести водой до 100 мл.

Азотная кислота, разбавленная 1:1. Развести чистую кислоту в таком же количестве воды.

Бензиловый спирт, не содержащий хлора.

Аммиачный раствор сульфата калия,

Присутствие роданидов мешает определению, их удаляют окислением перекисью водорода перед введением нитрата серебра.

### **Анализ газов**

#### ***Определение плотности.***

Под плотностью газа понимают массу единицы ее объема.

Плотность газа определяют в газовых пикнометрах вместимостью 100-300 мл. Для взятия пробы газа в газовый пикнометр из последнего при помощи вакуум-насоса отсасывают воздух, после чего пикнометр взвешивают на аналитических весах. В газовую бюретку засасывают испытываемый газ, точно фиксируют его объем, давление и температуру и, присоединив отросток бюретки (предварительно продутым газом) в стык пикнометром и открыв оба крана (на бюретке и пикнометре), переводят весь газ из бюретки в пикнометр. После этого краны закрывают, а пикнометр взвешивают на аналитических весах.

При использовании пикнометром с двумя кранами его заполняют газом следующим образом. Пикнометр присоединяют к газометру с исследуемым газом, открывают оба крана и продувают пикнометр 6-10-

кратным объемом газа. По окончании продувки закрывают краны (сначала кран на выходе, затем на входе), отсоединяют пикнометр от газометра и поворотом одного из кранов на 3-4 с. сообщают пикнометр с атмосферой для уравнивания давления. После этого пикнометр взвешивают на аналитических весах. Объем пикнометра определяют заранее, заполнив его дистиллированной водой и выпустив ее в градуированный цилиндр.

Плотность газ подсчитывают по формуле:

$$\rho = \frac{a * 100k}{V} \quad (2.2.9.)$$

Где  $V$  – объем определяемого газа, мл;  $k$  – коэффициент приведения газа к нормальным условиям;  $a$  – масса газа в объеме  $V$ , г.

$$d = \frac{\rho}{1.2928} \quad (2.2.10.)$$

Относительная плотность газа по отношению к воздуху будет а его молекулярная масса

$$M = p V_m \quad (2.2.11.)$$

где  $V_m$  – молекулярный объем газа, л.

Если на определение был взят влажный газ, то при вычислении 1 л сухого газа необходимо сделать поправку, пользуясь формулой

$$a'' = \frac{V_{p1} 273,2 * 0,000768}{\rho_0 (273,2 + t)}, \quad (2.2.12.)$$

Где  $p^I$  – упругость паров воды над насыщением раствором поваренной соли при температуре определения; 0,000768 – масса 1 мл паров воды при нормальных условиях, г.

Масса сухого газа в объеме пикнометра равна:  $a_1 = a - a^I$ ,

$$\rho_1 = \frac{a_1 100k_1}{V} \quad (2.2.13.)$$

Плотность сухого газа в объеме пикнометра равна:

где  $k_1$  – коэффициент приведения газа к нормальным условиям при давлении  $p_2$ , равном  $p - p^1$ .

### ***Определение упругости паров.***

Определение упругости паров летучей жидкости производится различными методами. Наиболее часто для определения упругости паров пользуются изотермическим способом, сущность которого заключается в следующем: определенное количество насыщенного пара сжимают при строго постоянной температуре, т.е. изотермически. Изменение объема в зависимости от изменения давления наносят на диаграмму  $p$ - $V$ . Эта кривая сначала имеет вид гиперболы БА ( $pV = \text{const}$ ). Затем при возрастании давления и уменьшении объема все более и более отклоняется от гиперболы, т.к. при приближении к состоянию насыщения пара все меньше подчиняется законам идеального газа. Прибор для определения давления насыщенного паров состоит из пробоотборника, термостата, манометра и двух термометров. В отборник, снабженный манометром, отбирается проба газа, в которой он находится.

### ***Определение содержания сернистых соединений в газе.***

Чаще всего сера в газах содержится в виде сероводорода, сернистого газа и сераорганических соединений (меркаптанов, сульфидов и т.д.).

Содержание сероводорода в газе может быть определено путем обработки газа раствором едкого кали с последующим разложением соляной кислотой образовавшейся сернистой соли и титрованием выделившегося при этом сероводорода раствором йода. Определение содержания сероводорода этим методом сводится к следующему. Испытываемый газ пропускают через поглотительный сосуд с 10%-ным раствором едкого кали (100 мл) со скоростью 130-150 мл/мин. По окончании пропускания газа, количество которого фиксируется газовыми часами или газометром, раствор едкого кали сливают воду при

полоскании поглотительной склянки. Раствор, собранный в колбу, нейтрализуют 10% -ной соляной кислотой до кислотной реакции и окрашивания в синий цвет. Количество сероводорода (г) определяют по формуле:

$$x = \frac{34 * T * \alpha}{254}, \quad (2.2.14.)$$

где 34 – молекулярная масса сероводорода; T – титр раствора йода;  $\alpha$  – количество йода, пошедшего на титрование сероводорода, мл; 254 – молекулярный вес йода.

Содержание сероводорода в исследуемом газе в объёмных процентах подсчитывают по формуле:

$$x_1 = \frac{x * 22410k * 100}{34V} \quad (2.2.15.)$$

где k - коэффициент приведения газа к нормальным условиям; V – объем пробы газа, мл.

Общее содержание серы в газе определяется ламповым способом в приборе. Исследуемый газ из газометра подается на сжигание в горелку 4 с ламповым стеклом 3, куда через склянку с раствором  $KMnO_4$  (для окисления органических примесей) и склянку с ватой (для улавливания брызг) подается необходимое количество воздуха. Продукты горения газа, и в том числе сернистый газ, образовавшийся от сгорания серы, поступают в абсорберы, которые заполненные на одну треть объема стеклянными бусами, кроме того, в них залито по 20 мл раствора 0,3 %-ного углекислого натрия и добавлено по 20 мл дистиллированной воды.

Содержание серы в газе рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(a_1 - a_2)0,0008 * 100 * 1000}{V_{cm}} \quad (2.2.16.)$$

где  $a_1$  – количество точно 0,05 нормального раствора соляной кислоты из абсорбера, пошедшего на титрование холостого опыта, мл;  $a_2$  – количество точно 0,05 нормального раствора соляной кислоты из

абсорбера, прошедшего на титрование поглотительного раствора, мл; 0,0008 – количество серы, соответствующее 1 мл (0,05 н.) раствора, г;  $V_{ст}$  – объем пропущенного газа при 760 мм рт. ст. (101,325 кПа) и 20<sup>0</sup>С, м<sup>3</sup>.

***Определение паров воды в газе.***

В газоаналитической практике содержание влаги в газах определяется обычно поглощением их свежeproкаленным хлористым кальцием (CaCl<sub>2</sub>), помещенным в U-образные трубки. Вместо CaCl<sub>2</sub> можно применять также перхлорат магния. Определение содержания паров воды сводится к следующему: исследуемый газ пропускают через U-образные трубки со скоростью примерно 150 л/мин (10 л/ч) в трубках помещается свежeproкаленный CaCl<sub>2</sub>, после их взвешивают на аналитических весах.

Содержание водяных паров (гм<sup>3</sup>) в газе рассчитывают исходя из следующего соотношения:

$$g = \frac{(a_2 - a_1)}{V} \quad (2.2.17.)$$

где  $g$  – содержание паров воды, г/м<sup>3</sup>;  $a_1$  – масса трубок до опыта, г;  $a_2$  – масса трубок после опыта, г;  $V$  – объем пропущенного газа, л;  $k$  – коэффициент приведения газа к нормальным условиям.

Содержание водяных паров в весовых процентах будет:

$$g = \frac{(a_2 - a_1)k \cdot 100}{V\rho} \quad (2.2.18.)$$

где  $\rho$  – плотность газа, кг/м<sup>3</sup>.

***Определение компонентного состава газа.***

Приборы, в которых проводится анализ газа, называется газоанализаторами. В зависимости от цели анализа и состава газа существуют различные конструкции газоанализаторов (газоанализатор ВТИ, ПГФ2М и др.)

### **II.3. Комплексное обследование промышленных установок аминовой очистки природного газа и изучение фактических показателей работы установок**

Очистка газа от сероводорода и углекислого газа на Газоперерабатывающем заводе (ГПЗ) УДП «Шуртаннефтегаз» осуществляется на 8 идентичных, независимых установках, работающих параллельно. Минимальная производительность установки, при которой возможен нормальный технологический режим составляет 33,5 % от максимальной производительности.

Целью обследования являлось:

- изучение фактических показателей работы установок очистки газа от сероводорода и углекислого газа в зависимости от степени их загрузки, качества и количества циркулирующего абсорбента;
- изучение влияния отдельных параметров процесса на эффективность очистки газа и стабильность работы установок в целом;
- изучение влияния содержания продуктов деструкции в рабочих растворах диэтанолamina на их эксплуатационные характеристики.

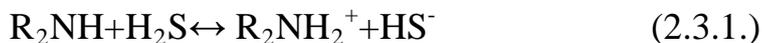
Исследование проводилось на всех установках очистки газа. Используемый на установках технологический процесс заключается в промывке газа аминовым раствором, при которой происходит абсорбция сероводорода, диоксида углерода и части сероорганических соединений, сопровождаемая химической реакцией с выделением тепла.

В качестве абсорбента применяются водные растворы диэтанолamina со средней концентрацией регенерированного раствора 40-42 % масс., а полурегенерированного - 35-37 % масс.

Абсорбционные реакции процесса очистки газа являются экзотермическими и обратимыми в зависимости от давления (посредством равновесия газ-жидкость). Низкая температура и высокое давление способствуют абсорбции сероводорода, и двуокиси углерода.

Основные химические реакции, протекающие в жидкой фазе: а)  
Реакции с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  [47]

а) Реакция  $\text{H}_2\text{S}$ /амин — мгновенная:



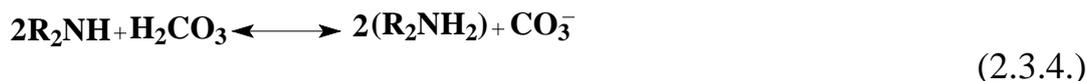
Реакция  $\text{CO}_2$ /амин, образование карбамата - реакция быстрая:



Образование углекислоты - реакция медленная:



Образование карбонатов и бикарбонатов:



где R обозначает радикал -  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

б) Реакция гидролиза сероокиси углерода (COS)



Данная реакция протекает медленно, поэтому для увеличения скорости гидролиза COS на нескольких тарелках абсорбера поддерживается температура порядка 70 °С.

На установку очистки газа от сероводорода и диоксида углерода в качестве сырья поступают следующие потоки:

- отсепарированный газ с установки сепарации пластовой смеси (основной сырьевой поток);
- повторно сжатый газ с установки промывки и компримирования газов стабилизации и выветривания конденсата;
- газ регенерации с установки осушки и отбензинивания газа.

Первые два потока подаются в нижнюю часть абсорбера после сепарации в емкости. Третий поток подают в абсорбер на 24-ю тарелку.

Регенерированный амин вводится на 33-ю тарелку абсорбера при температуре 47 °С. Полурегенерированный амин вводится на 22-ю тарелку при температуре 62°С. Для создания зоны с температурой, способствующей гидролизу COS, производится забор амина с 23-ей тарелки и ввод его обратно в абсорбер на несколько тарелок ниже - на 13-ю тарелку.

Очищенный от кислых компонентов газ с верха абсорбера направляется на осушку и дальнейшую переработку.

Насыщенный амин, выходящий из низа абсорбера, поступает в десорбер на регенерацию. Кислые газы, выходящие с верха десорбера, охлаждаются и подаются на установки производства серы.

Полурегенерированный амин с температурой 124°С, отбираемый с 9-ой тарелки десорбера, охлаждается в теплообменнике и подается в абсорбер. Регенерированный амин с температурой 129°С поступает из куба десорбера в резервуар. Подача регенерированного амина в верхнюю часть абсорбера осуществляется сырьевым насосом.

Примерно 10 % от общего расхода амина из резервуара постоянно подается насосом на блок фильтрации, на котором улавливаются взвешенные твердые частицы (фильтр предварительной очистки), углеводороды и тяжелые пенообразующие вещества (фильтр с активированным углем), частицы активированного угля (фильтр тонкой очистки).

Для подавления вспенивания аминового раствора в систему индивидуально на каждую установку подается пеногаситель и антивспениватель.

Анализ эффективности и стабильности работы установок проводили по данным режимных листов, в которых исследовались следующие основные параметры:

- расход регенерированного амина;
- расход полурегенерированного амина;
- давление газа на входе на установку;
- уровень в сепараторе сырого газа;
- температура куба в абсорбере;
- температура контрольной тарелки в абсорбере;
- перепад давления в абсорбере;
- расход обессеренного газа на выходе из абсорбера;
- количество подаваемого в абсорбер пеногасителя.

#### **II.4. Методики определения аналитических параметров применяемого абсорбента**

Отобранные при обследовании пробы абсорбента подвергались серии анализов, представленных в таблице 2.4.1.

#### **Методы анализов проб абсорбента, отобранных на установках очистки природного газа от сероводорода и диоксида углерода**

**Таблица 2.4.1.**

Анализируемый показатель	Метод анализа
Вспениваемость абсорбента: высота пены, мм стабильность, с	P51-00158623-11-95
Ингибитор коррозии, мг/л	СТП 05780913.25.7-2009
Механические примеси, мг/л	МИ-69
Содержание кремния, мг/л	ГОСТ 20841.2
Компонентный состав, % масс.	ПР 51-31323949-47-2000
Концентрация, % масс.	ПР 51-31323949-47-2000
Поверхностное натяжение, мН/м	стологмометрическим методом

В работе проведен ряд анализов по нестандартным методикам. Так для определения вспениваемости аминового раствора и компонентного состава абсорбента применяли методики, разработанные ООО «Газпром ВНИИГАЗ», для определения поверхностного натяжения использовали столгмометрический метод [49, 50], для определения механических

примесей и концентрации амина в водных растворах использовали методики, разработанные ЦЗЛ-ОТК ГПЗ ООО «Газпром ВНИИГАЗ».

***Определение пенообразующих способностей растворов аминов.***

Если растворы абсорбента загрязняются некоторыми органическими примесями и взвешенными частицами тв. 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.

4. Объяснение: способность	
к пенообразованию	высота пены
незначительная	<50 мл
слабая	50-250 мл
средняя	250-500 мл
высокая	>500 мл

Барботажная труба должна быть установлена так, чтобы доставать дна цилиндра.

Определение содержания ингибиторов коррозии в растворах диэтанолamina проводилось по СТП 05780913.25.7-2009. Настоящий стандарт устанавливает методику определения массовой концентрации азотсодержащих ингибиторов коррозии фотоколориметрическим и

титрометрическими методами в различных технологических средах, включая газовый конденсат, пластовую воду и водные растворы ДЭА.

Сущность метода заключается в свойстве ингибиторов коррозии образовывать с индикатором метиловым оранжевым окрашенный в желтый цвет комплекс. Интенсивность окраски полученного раствора пропорциональна содержанию ингибитора. Образование окрашенного комплекса происходит в водной среде в диапазоне рН от 3,8 до 4,0.

Ингибиторы коррозии, используемые на газоперерабатывающих заводах, получают в результате синтеза жирных кислот ( $C_{17}-C_{20}$ ) с аминами. Продуктом реакции синтеза являются амиды. В водном растворе с  $pH < 7,0$  происходит протонирование азотсодержащих молекул ингибитора. Между протонированной молекулой ингибитора и ионами метилового оранжевого образуются ионные ассоциаты, которые обладают за счет радикала жирной кислоты ( $C_{17}-C_{20}$ ) гидрофобными свойствами и хорошо экстрагируются хлороформом, который окрашивается в желтый цвет и имеет максимум поглощения при длине волны 420 нм.

Массу ингибитора (мг) в анализируемых пробах определяли по градуировочному графику.

Суть методики для определения количества механических примесей в растворе ДЭА заключается в фильтрации раствора диэтанолamina через фильтр «Синяя лента» ТУ 6-09-1678-86 [48]. Для этого бумажный фильтр промывают дистиллированной водой и помещают в бюкс для взвешивания. Бюкс вместе с фильтром доводят до постоянного веса в сушильном шкафу (расхождение не более 0,0004 г.) Далее пробу аминового раствора фильтруют через подготовленный фильтр, помещенный в стеклянную воронку. Фильтр промывают от ДЭА до отсутствия розового окрашивания фильтрата по фенолфталеину. Далее бюкс с фильтром высушивают в сушильном шкафу до постоянного веса.

Содержание механических примесей в аминовом растворе определяли по формуле:

$$x = \frac{(a-b) \cdot 1000 \cdot 1000}{y}; \frac{мг}{л}, \quad (2.4.1.)$$

Где, **a**-масса бюкса с бумажным фильтром и механическими примесями,г;

**b** - масса бюкса с чистым фильтром, г;

**y** - объем пробы, взятой на анализ (100 см<sup>3</sup> ).

За результат принимается среднее арифметическое результатов 2-х параллельных определений.

Содержание кремния определяли весовым методом по ГОСТ 20841.2-75, суть которого заключается в разложении навески испытуемого продукта 25 %-ным олеумом и дымящей азотной кислотой и прокаливании образовавшейся двуокиси кремния при 800 °С.

Массовую долю кремния (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,4674 \cdot 100}{m}, \quad (2.4.2.)$$

где **m** - масса навески испытуемого продукта, г;

**m<sub>1</sub>** — масса остатка после прокаливания, г;

**m<sub>2</sub>** - масса остатка после прокаливания в контрольном опыте, г;

0,4674 - коэффициент пересчета с SiO<sub>2</sub> на Si.

За результат испытания принимают среднее арифметическое трех параллельных испытаний, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 % при доверительной вероятности P≥0,95.

Определение компонентного состава растворов диэтанолamina, отобранных на установках очистки газа от сероводорода и диоксида углерода, проводилось хроматографическим методом по «Методике определения компонентного состава абсорбента» ПР 51-31323949-47-2000. 2000, разработанной ООО «Газпром ВНИИГАЗ».

Методика основана на использовании метода газовой хроматографии [8,51-55] и титрометрического метода определения алканоламинов [56].

Она включает два этапа:

- определение компонентного состава абсорбента без учета воды в абсорбенте с использованием хроматографа с пламенно-ионизационным детектором и с капиллярной колонкой;

- определение суммарной концентрации алканоламинов прямым титрованием соляной кислотой и пересчет компонентного состава на водный абсорбент.

Определение компонентного состава проводили на газовом хроматографе HP 5890 SERIES II с программным обеспечением HP 3365 с пламенно- ионизационным детектором и испарителем, на котором устанавливают кварцевые капиллярные колонки. Испаритель снабжен делителем потока газа-носителя перед вводом в аналитическую колонку. Капиллярная колонка кварцевая HP-1 № 19095S-100, длиной 5 м и диаметром 0,53 мм, с нанесенной фазой - полиди-метилсилоксан, с толщиной пленки - 2,65 мкм. Для ввода пробы использовали микрошприц фирмы «HAMILTON» вместимостью: 1 мкл - № 7101N; 10 мкл - № 701N.

Для количественной расшифровки хроматограмм применяли метод нормализации [51, 53, 54] с относительными калибровочными коэффициентами.

Относительный калибровочный коэффициент для *i*-го компонента смеси  $k_i$  вычисляют по формуле:

$$k_i = \frac{C_i \cdot S_{дЭА}}{C_{дЭА} S_i} \quad (2.4.3.)$$

где  $C_i$  - массовая доля *i*-го компонента, %;

$S_{дЭА}$  - площадь пика диэтанолamina, мм<sup>2</sup>;

$C_{дЭА}$  - массовая доля диэтанолamina, %;

$S_i$  — площадь пика  $i$ -го компонента,  $\text{мм}^2$ .

За значение относительного калибровочного коэффициента  $i$ -го компонента принимали среднее арифметическое значение трех последовательных определений, расхождение между которыми не превышает  $\pm 5\%$ .

Относительное время удерживания компонентов абсорбента (относительно диэтанолamina) приведено в таблице 2.2.

Площади пиков рассчитывали с помощью программы по обработке результатов хроматографического анализа HP 3365 Series II Chemstation.

**Относительное время удерживания компонентов абсорбента**  
**Таблица 2.4.2.**

Компонент	Относительное время удерживания
Метилдиэтиленгликоль (МДЭГ)	0,51-0,54
Метилдиэтанолamin (МДЭА)	0,94-0,97
Диэтанолamin (ДЭА)	1,00
Метилтриэтиленгликоль (МТрЭГ)	1,13-1,38
Метилтетраэтиленгликоль (МТеЭГ)	1,32-1,38
Метилпентаэтиленгликоль (МПЭГ)	1,46-1,54

Определение суммарной концентрации аминов в растворе абсорбента определяли титрометрическим методом [56]. Пробу абсорбента в количестве от 0,5000 до 1,0000 г растворяли в 50 мл дистиллированной воды в конической колбе вместимостью 250 мл, добавляли 2-3 капли смешанного индикатора и титровали раствором соляной кислоты до перехода зеленой окраски в красно-фиолетовую. Суммарное содержание алканоламинов в растворе  $C_{\text{сум}}^{\text{амин}}$ , % масс.

вычисляли по формуле:

$$C_{\text{сум}}^{\text{амин}} = \frac{V \cdot c \cdot K_{\text{HCl}} \cdot 0,001 \cdot M_{\text{см}} \cdot 100}{a}, \quad (2.4.4.)$$

где  $V$  — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование пробы абсорбента, *мл*;

$c$  - молярная концентрация раствора соляной кислоты — *0,1 моль/л*;

$K_{HCl}$  - поправочный коэффициент - по ГОСТ 25794.1;

$0,001 \cdot M_{M_{см}}$  - масса смеси алканололаминов, соответствующая 1 мл соляной кислоты молярной концентрации точно *0,1 моль/л*, *г*;

$a$  — масса пробы абсорбента.

По данным анализа проб рабочих растворов диэтанолamina и основным параметрам технологического режима выявлены причины дестабилизации работы установок аминовой очистки газа от сероводорода и диоксида углерода, а именно, вспенивания аминового раствора, и выбраны пути совершенствования технологического процесса аминовой очистки природного газа.

## **ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АБСОРБЕНТА**

### **III.1. Методики определения основных характеристик остатка вакуумной дистилляции водного раствора абсорбента**

В соответствии с ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» была определена плотность кубового остатка ареометром. Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показаний по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20 °С.

В соответствии с МИ-149 «Анализ отложений» был проведен анализ определения потерь при прокаливании. При прокаливании происходит ряд процессов, приводящих как к увеличению, так и к уменьшению веса пробы. Увеличение вызывается окислением металлической меди, а также закиси железа до соответствующих окислов. Уменьшение происходит вследствие потерь влаги, сгорания органических веществ, серы, разложения карбонатов и т.д.

Для определения вероятных составляющих (вода, углеводороды, сера, карбонаты, соли и др.) в муфельной печи проводили прокалывание отложений через 100 °С, начиная с комнатной температуры и заканчивая 900 °С.

Был определен коэффициент химического потребления кислорода [60].

Химическим потреблением кислорода (ХПК) называется величина, характеризующая общее содержание в пробе восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями. Ее обычно выражают в единицах количества кислорода, расходуемого на окисление. В качестве окислителя использовался бихромат калия в 18 н. серной кислоте.

Определение тяжелых металлов и железа в пробах рабочих растворов диэтанолamina и в кубовом остатке вакуумной дистилляции было проведено в соответствии с М 01-37-2006 «Методика выполнения измерений массовой концентрации металлов (цинка, хрома, алюминия, бериллия, молибдена, стронция) в пробах природных и сточных вод атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрометре МГА-915» и М 01-29-2006 «Методика выполнения измерений массовой концентрации металлов (марганца, кобальта, меди, железа, кадмия, свинца, никеля) в пробах природных и сточных вод атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрометре МГА-915».

Сущность методов измерения заключается в резонансном поглощении света свободными атомами металлов, возникающем при пропускании света через слой атомного пара в графитовой печи атомно-абсорбционного спектрометра «МГА-915». Содержание металлов определяется величиной интегрального аналитического сигнала и рассчитывается по предварительно установленной градуировочной зависимости [61, 62].

Массовую концентрацию металла в пробе  $X$  (мг/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$X = 0,001 \cdot X_{\text{изм}} \cdot Q \quad (3.2.1)$$

Где  $X_{\text{изм}}$  — массовая концентрация металла в разбавленной пробе, мкг/дм;  $Q$  - коэффициент разбавления пробы. Если пробу не разбавляют, то  $Q=1$ .

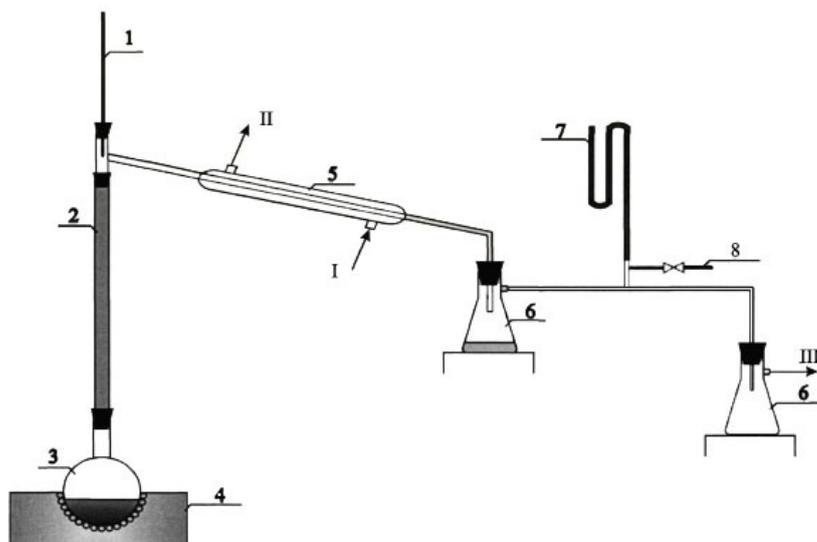
За результат измерения содержания металла в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, для которых выполняется условие:

$$X_{\text{max}} - X_{\text{min}} \leq 0,01 \cdot X' \cdot r \quad (3.2.2.)$$

Где  $X_{\max}$  — больший результат параллельного определения, мг/дм<sup>3</sup>;  
 $X_{\min}$  - меньший результат параллельного определения, мг/дм<sup>3</sup>;  
 $X'$  - среднее арифметическое результатов параллельных определений, мг/дм<sup>3</sup>;  
 $\sigma$  - значение предела повторяемости, %.

### III.2. Характеристика сырья для проведения лабораторных и опытно-промышленных исследований

Для проведения лабораторных исследований, который процесса очистки рабочих растворов амина была собрана установка, представленная на рисунке 3.2.1.



**Рисунок 3.2.1.-Лабораторная установка очистки водного раствора аминового абсорбента I и II - вход и выход охлаждающей воды; III - соединение с вакуумным насосом**

Установка состоит из термометра 1, дефлегматора 2, круглодонной колбы 3, колбонагревателя 4, прямого холодильника 5, колбы Бунзена для сбора продукции вакуумной разгонки 6, вакуумметра 7. Для регулирования вакуума предусмотрен зажим 8. Вакуумная разгонка раствора диэтанол амина проходила при постоянном остаточном давлении 15 мм рт.ст. ( $2,0 \cdot 10^3$  Па). Контроль давления проводили ртутным

вакуумметром. Количество абсорбента, подвергаемого вакуумной дистилляции, составляло 400-450 мл за одно испытание.

В результате проведения процесса получено 3 фракции: водная, аминовая и кубовый остаток. Следует также отметить, что при проведении вакуумной дистилляции диэтанолamina на лабораторной установке имели место незначительные потери, составляющие не более 1,6 % масс.

По методикам, приведенным в главе 2, было проведено полное обследование регенерированных растворов диэтанолamina на установках очистки газа от сероводорода и диоксида углерода УДП «Шуртаннефтегаз» находящихся в эксплуатации от 2 до 5 лет. Данные исследования приведены в таблице 3.3.1.

#### Физико-химические характеристики регенерированного амина

Таблица 3. 3.1

№	Параметры	Установка (кол-во месяцев эксплуатации)			
		1 24)	2 (36)	3 (42)	4 48)
1.	Концентрация амина, % <i>масс.</i>	30	28	25	21
2.	pH	10,8	10,6	10,2	9,8
3.	Плотность, $г/см^3$	1,070	1,075	1,081	1,090
4.	Содержание термостабильных солей, % <i>масс.</i>	0,79	0,78	0,76	0,74
5.	Содержание продуктов деструкции амина, % <i>масс.</i>	21,07	25,06	27,26	29,13
6.	Коэффициент поверхностного натяжения (а), <i>мН/м</i>	13,50	14,38	14,46	15,20
7.	Содержание углеводородов, <i>мг/л</i>	0,40	0,36	0,26	0,22
	Содержание механических примесей, <i>мг/л</i>	779	1021	1046	1059
	Вспениваемость: высота пены, <i>мм</i>	40	45	47	50
	стабильность пены, <i>с</i>	55,0	72,0	76,0	79,0
	скорость пенообразования, <i>мм/с</i>	0,42	0,51	0,53	0,64

Из приведенных данных следует, что рабочая концентрация регенерированного амина находится в пределах, которые рекомендованы проектной организацией для эксплуатации (21-30 %), а плотность соответствует концентрации (1,070-1,090 г/см<sup>3</sup>).

Содержание термостабильных солей (ТСС) не превышает 1 % масс. По литературным данным такое количество ТСС не влияет на вспенивание амина [25, 28].

Содержание продуктов деструкции амина в рабочих растворах абсорбента достигает 34,32 % масс, (установка 2), минимальная их концентрация — 10,07 % масс, (установка 2). По результатам исследования, что для нормальной работы установок очистки газа содержание ПДД в амине не должно превышать 10 % масс.

Высота пены растворов амина находилась на среднем уровне (40-50 мм) пенообразование повышенное. Пена характеризовалась средней стабильностью. Исходя из литературных данных, устойчивую стабильную пену образуют только те жидкости, в которых находятся ПАВ [69]. Присутствие ПАВ в жидкостях приводит к понижению коэффициента поверхностного натяжения на границе раздела фаз амина и дизельного топлива ( $\sigma$ , мН/м), от величины которого зависит пенообразующая способность раствора. Коэффициент поверхностного натяжения исследуемых растворов регенерированного амина тем ниже, чем больше содержание в них продуктов деструкции (13,50-15,20 мН/м).

Для сравнения этого показателя были определены его значения в регенерированном амине с низкой и высокой вспениваемостью. Исследования показали, что амин с низкой пенообразующей способностью и низкой стабильностью пены имеет более высокий коэффициент поверхностного натяжения, чем пенящийся амин.

Содержание углеводов в пробах амина находилось в пределах от 0,022 до 0,40 мг/л, что по данным [6] может привести к незначительному увеличению вспениваемости абсорбента, но не может являться основной причиной дестабилизации работы установок аминовой очистки.

Количество механических примесей в регенерированном амине высокое- 779-1059 мг/л. Несмотря на то, что в регламенте не нормируется содержание механических примесей, высокое их содержание в амине является одной из причин пенообразования и может быть стабилизатором пены. Определена допустимая концентрация механических примесей в рабочем растворе амина, которая составляет 100 мг/л.

Содержание пеногасящих реагентов в растворе в пересчете на кремний составляет от 0,03 до 0,46 % масс, и зависит от количества добавленных реагентов. По данным [69], массовая доля пеногасящих реагентов не должна превышать 0,01 %. Приведенные выше результаты исследования показывают, что содержание пеногасящих реагентов в пробах амина выше рекомендуемого.

### **III.3. Выбор технологии регенерация отработанного ДЭА**

Указанные растворы с приведёнными показателями являются непригодными для дальнейшего использования в технологии очистки природного газа от кислых его компонентов и выбрасываются в виде технологического отхода и отгружается через канализацию ГПЗ в могильники.

Предлагаемый проект прежде всего требует разработки эффективного способа обезвоживания и очистки диэтанолamina, создания технологии его получения с технической маркировкой из отработанного абсорбционного раствора из установки УАСО природного газа на УДП «Шуртаннефтегаз»:

1. Обезвоживание отработанного абсорбционного раствора будет осуществляться с помощью разработанного, эффективного и дешёвого способа с установлением; содержания в нём воды и этаноламинов.

2. Очистка смеси этаноламинов также будет проводиться эффективными способами с определением содержания технологического диэтанолamina, смолистых веществ и др. включений.

3. Технология получения этаноламина из отхода разрабатывается на модельной установке с выдачей соответствующих параметров процесса, на основе которых будет создан регламент получения этаноламина с выдачей соответствующего технического условия.

По предварительным работам авторов выделенный и очищенный технический ДЭА соответствовал следующим техническим показателям:

1. Цвет по J <sub>2</sub> шкале, мг/л	15÷20 (от желт. до темно корич.)
2. Удельный вес <sup>20</sup> <sub>4</sub> , кг/м <sup>3</sup>	1190÷1218
3. Молекулярная масса	108-115
4. Содержание основного вещества, % не менее	89,1-9,0
5. Кристаллизационной воды, % не более	4,5-5,0
6. Другие включения, %	2,0-4,0
7. Основность, мг/л HCl	115-135
8. Аминовое число, %	10,5-12,0

Смолистые включения:

1. Содержание C, H, O, N и S, %	- 68,2; 7,3; 12,4; 9,5 и 2,6, соответственно
2. Молекулярная масса	-1500-2500
3. Растворимость	- частично в H <sub>2</sub> O, хорошо в спирте и аминах
4. Цвет и запах	- от темно-коричневого до темного и острым запахом сероводорода

Для установления возможности повторного использования технического ДЭА для очистки природного газа проводятся опытные

испытания его очищенных образцов. По возможности применения полученного технического ДЭА в других отраслях нефтегаздобычи разрабатывается ТУ отвечающие соответствующим требованиям.

Полученные данные разработки позволяет рассчитать себестоимости технического ДЭА, что может быть использован для экономической эффективности его получения по предлагаемой технологии.

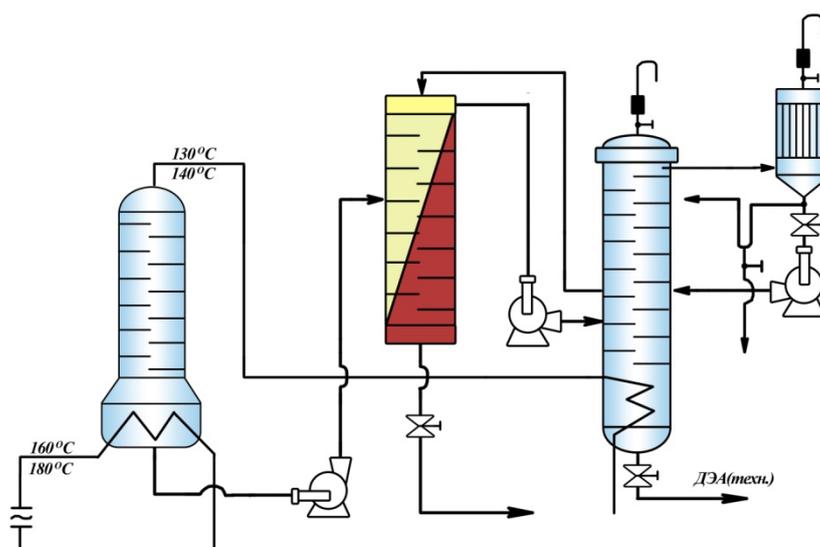
Вновь разрабатываемая технология включает двукратную очистку отработанного раствора ДЭА после его обезвоживания деконтакционным методом при соответствующим подборе экстрагента. Условия сказанных процессов отработывались на лабораторной установке с аналитическим обеспечением получающихся продуктов, имеющиеся на кафедре «Химическое технология переработки нефти и газа» при ТХТИ.

Для проведение экспериментов по разработке параметров технологии очистки отработанного раствора ДЭА и повторное использование его в очистке природного газа пользовались собранными лабораторными установками, аналитическими приборами и вновь разработанными методами их анализа. Группа исполнителей проекта имеют многолетние навыки и практические опыты по проведению изысканий постановкой задачи предусмотренные настоящим проектом.

Предлагается следующая технология извлечения ДЭА из его отработанного раствора состоявшие из следующих стадии:

1. Обезвоживания, расход - раствора вакуумной выпаркой.
2. Экстрагирование буферным раствором разработанного состава экстрагент состоявшие из растворителей ДЭА .
3. Деконтактерование и отстоивания экстракта с ДЭА.
4. Экстроген и выделения технического ДЭА.
5. Выделение конденсационных производных ДЭА и смолистых веществ имеющих поверхностно -активные свойства и ВПР.

Очистка ДЭА от продуктов деструкции состоит из двух стадий. Первая стадия - удаление из раствора ДЭА водной части при атмосферном давлении (концентрирование). Вторая стадия- растворит ДЭА и его примесей на буферном растворе. Третья стадия прогрева колонны отгонки экстрагент – растворителя и разделит технического ДЭА. Принципиальная технологическая схема установки приведена на рисунке 3.4.1.



**Рис. 3.4.1. Принципиальная технологическая схема получения очищенного ДЭА и конденсационных его производных из отработанного раствора абсорбента кислых компонентов природного газа.**

1-выпарной аппарат, 2-экстрактор, 3-колонна отгонки экстрактов в рецикл, 4-конденсатор экстрагент растворителя.

Описание работы технологической схемы получения ДЭА из его отработанного раствора.

Из сборника десорбера установки УАСО-1,2 очереди отработанный раствор ДЭА (поток I) поступает в выпарной аппарат (1), нагреваемый  $160^{\circ}$ - $180^{\circ}$  С где субстанция с ДЭА и его конденсационными производными насосом (5) подаётся в экстрактор (2) пропитанный экстрактом растворителя, где происходит процесс экстракция, в результате экстракт разделяется от субстрата, далее он нагревается в

колоне разделения экстрагент - растворителя (3). С низа экстрактора блокирует конденсационные и смолистые производные ДЭА и используется в качестве ПАВ и ВРП в нефтегаздобыче. С верха колонны рецикла – растворителя конденсируется в конденсаторе (4) насосом (5) подается обратно на экстракцию ДЭА в экстрактор (2).

Пар ( $130^0$ - $140^0$  С) выпарного аппарата подается для прогрева колонны отгонки экстрагент – растворителя (3). С низ колонны (3) отводится технологический ДЭА повторного использования для очистки природного газа.

Представленная технологическая схема и ее опытная установка будет соответственно смоделировано лабораторной установкой, где отрабатывается параметры и произведены материальные энергетические расчеты и осуществляет подбор аппаратов и коммуникаций к нему.

#### Состав и свойства продуктов очистки отработанного ДЭА

Таблица 3.4.1.

Наименование производных ДЭА	Содерж. ДЭА с отработ. абсорбента, %	Мол. масса, г/моль	$d_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	Коллоидные свойства		
				Раств. в воде, %	Вязкость сПз	$\sigma$ 5% Раствора н/м
ДЭА	61,2	105,2	1088	$\infty$	2,9	67,5
Димер ДЭА	15,5	192,0	1124	$\infty$	5,7	64,2
Тример ДЭА	7,6	280,0	1165	92,0	6,3	62,7
Тетрамер	4,8	367,0	1282	90,5	7,4	63,7
Пентамер	3,7	453,6	1330	85,0	-	59,2
Смол. вещества	7,2	520,0	1380	56,5	-	61,8

После очистки соответствующих производных ДЭА определены их физико-химические и коллоидные свойства и они как функциональные полупродукты были использованы и из них получены неионогенные ПАВ-деэмульгаторы путем этерификации с октиловым спиртом (таблица 3.4.1.).

В таблице 3.4.2. приведено сравнительное физико-химических свойств 25 % ного водного раствора ДЭА и полученных из отработанного абсорбента технических ДЭА.

**Сравнительная таблица физико -химических свойств 25%ного водного раствора ДЭА.**

**Таблица 3.4.2.**

<b>физико -химических свойств</b>	Показание 25 % водного раствора ДЭА	Показание 25 % водного раствора технического ДЭА
<b>рН раствора</b>	9,6	9,6
<b>Вязкость, сПз</b>	2,6	2,9
<b>Поверхнонатяжение, <i>дин/см</i></b>	71,65	71,65
<b>Электропроводность <math>см^{-1} Ом^{-1}</math></b>	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
<b>Абсорбционная ёмкость, моль/моль</b>	0,40-0,44	0,40-0,44
<b>Селективность на <math>H_2S, CO_2</math>, %</b>	95,5	95,5
<b>Вспениваемость, см/мин</b>	2,2	2,3
<b>стабильность пены, сек.</b>	13	15
<b>Количество амина</b>	21,4	21,4

Упомянутые производные ДЭА в качестве амфолитных поверхностно-активных деэмульгаторов хорошо растворяются в воде, до 5% в нефтях (при сильном разведении до 100 г/т). В известной степени процесс обессоливания нефтей этими ПАВ протекает из-за их комплексообразования с сопутствующими солями нефти в его водных эмульсиях.

Таким образом, можно сделать вывод, что целесообразно не допускать значительного загрязнения абсорбента, а подвергать вакуумной дистилляции его растворы с содержанием примесей не более чем 10 % масс, так как при этом получается продукт, обладающий значительно более высокими поглотительными способностями по сравнению с исходным абсорбентом, но более низкими поглотительными способностями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В ходе проведенных исследований выявлено, что образующиеся в процессе эксплуатации установок абсорбционной очистки газа продукты деструкции диэтанолamina 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 диэтанолamina. 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 ДЭА убывает с течением времени. Так, в первый год их образуется до 0,5 % масс. в месяц, через три года уже только 0,2 % масс. ДЭА ежемесячно подвергается деструкции, а через 7 лет - всего лишь 0,08 % масс, в месяц.

3. Лабораторные исследования процесса вакуумной дистилляции рабочих растворов диэтанолamina (температура - до 160 °С, остаточное давление - 20 гПа) 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.

5. По результатам изучения характеристик кубового остатка процесса вакуумной дистилляции, имеющего 2-ой класс опасности, предложено его использование в качестве компонента-нейтрализатора

технологических жидкостей, применяемых при бурении и ремонте скважин. Поглощительная способность остатка по сероводороду составляет 11,5 кг/м<sup>3</sup>, что обеспечивает его конкурентоспособность с применяемыми в настоящее время дорогостоящими реагентами и позволяет создать на предприятии безотходный замкнутый цикл производства.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. И.А.Каримов Узбекистан на пороге достижения независимости. Ташкент, "Узбекистан", 2011, 384 стр.
2. «Наша главная цель-решительно следовать по пути широкомасштабных реформ и модернизации страны» доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном основным итогам 2012 года и приоритетам социально-экономического развития на 2013 год.
3. И.Каримова «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана». «Ўзбекистон» НМИУ, 2009.
4. Мановян, А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: учебное пособие для вузов. -Изд. 2-е -М.: Химия, 2001. – 568 с.
5. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов. -М.: Химия, 1987, 256 с.
6. Бекиров, Т.М., Ланчаков, Г.А. Технология обработки газа и конденсата.- М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. –596 с.
7. Бутвел, К.Ф., Кабик, Д.Д., Зигмунд, П.У. Очистка синтез-газа алканоло- минами // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом.-1982.-№ 3.-С.43-49.
8. Химия нефти и газа: Учебное пособие для вузов / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и др./Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбки- на. — 2-е изд., перераб. - М.: Химия, 1989. — 424 с.
9. Технология переработки сернистого природного газа: Справочник / А.И. Афанасьев, В.М. Стрючков, Н.И. Подлегаев и др. — Под ред. А.И. Афанасьева. -М.: Недра, 1993. - 152 с
10. Очистка газа от сернистых соединений с использованием различных

- абсорбентов / Энергосберегающие технологии при переработке газа и газового конденсата. - Аналитич. альбом. — Под ред. А.И. Гриценко. - М.: ВНИИГАЗ, 1996. - С. 27-49.
11. Тараканов, Г.В., Мановян, А.К. Основы технологии переработки природного газа и конденсата: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов». - Астрахань: АГТУ, 2000. – 231 с.
  12. Ouwkerk C. Design for Selective H<sub>2</sub>S Absorption Hydrocarbon Processing, — Vol. 57.- 1978.-89 p.
  13. Oil and Gas Journal. - 1981. - Aug. - P. 91-99.
  14. J. Chem. a. Eng. Sei. - 1983. - V. 38. - № 9. -1411 p.
  15. J. Chem. a. Eng. Data. - 1988. - V. 43. - № 3. - 33 p.
  16. Kohl, A.L., Riesenfeld, F.C. Gas Purification, 4<sup>th</sup> Ed. - Houston: Gulf Publishing. - 1985. -427 p.
  17. Мурин, В.И., Кисленко, Н.Н. Перспективы переработки природных газов// Повышение эффективности процессов переработки газов и газового конденсата / Сб. научн. тр. - М.: ВНИИГАЗ, 1995. - С. 3-6.
  18. Коуль, А.Л., Ризенфельд, Ф.С. Очистка газа: перевод с англ. - Изд. 2-ое перераб. и доп. - М.: Недра, 1968. – 392 с.
  19. Технология переработки природного газа и конденсата: Справочник: В 2 ч. - М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002.-Ч. 1.-517 с.
  20. Агаев, Г.А., Настека, В.И., Сеидов, З.Д. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов - М.: Недра, 1996. - 301 с.
  21. А.с.856088РФ,МПК<sup>б</sup>В01Д53/14. Способ очистки газов от сероводорода /ВНИИ углеводородного сырья, ВНИИ по переработке природного газа.-№ 2914779/26;. Заяв.23.04.80;Опубл.27.01.96, БИ№ 3.

22. А.с.1089799РФ,МПК<sup>б</sup>В01 Д 53/14.Способ очистки газов от сероводорода/ВНИИ углеводородного сырья - Заяв. 08.04.82; Оpubл.27.01.96, БИ№3
23. А.с. 1341808 РФ, МПК<sup>б</sup>В01 Д 53/14.Способ очистки газов от сероводорода / ВНИИ углеводородного сырья.-№ 4023400/26; Заяв. 18.02.86; Оpubл. 27.01.96, БИ№ 3 (II)
24. А.с. 1353462 РФ, МКИ В 01 D 19/04. Способ гашения пены/ Ю.Е. Брыляков и С.И. Горловский-№ 3939217/31-26; Заяв. 30.07.85; Оpubл. 23.11.87, Бюл. № 43.
25. А.с. 2046092 РФ, МПК<sup>б</sup> С01В 17/04 В01 Д 53/14. Абсорбент для очистки газа от сероводорода / ВНИИприродных газов.-№ 5029151/26; Заяв. 29.12.91; Оpubл. 20.10.95, БИ№ 29.
26. Волошко, А.А.,Иматов, Т.И.,Махошвили, Ю.А.,Танаянц, .А.АВО на тепловых режимах// Газовая промышленность. - 1990.- № 1.- С. 36-37.
27. Дж. Прайс Экономичная очистка аминового раствора // Нефтегазовые технологии. - 1996. - № 1—2. - С. 58-59.
28. Кеннард, МЛ., Мейсон, А.Б. Борьба с потерями диэтанолamina// Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. - 1980. - №4. - С. 63-67.
29. Очистка технологических газов [Текст] / Под ред. Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтеса / Изд.2-е, пер. и доп. - М.: Химия. - 1977. - 488 с.
30. А. Abdi, А. Meisen, Vapor Pressure Measurements of Bis(hydroxyethyl)pipe-razine and Tris(hydroxyethyl)ethylenediamine // J. Chem. Eng. Data. - 1998.-P. 133-137.
31. Сустин, Ю.И., Соколова, В.Н., Прокопенко, В.С. Термохимическая деградация этаноламинов: Экспресс-информация / Сер. «Подготовка, переработка и использование газа». - ВНИИЭГазпром. - № 2. - С.3-8.
32. Пат. 2145596 Россия, МПК<sup>б</sup> С07 С 2096/84 Способ регенерации

- аминов и смесей аминов/ / Курышев В.В. (Россия). - № 96123273/04; Заяв. 03.05.1995; Оpubл. 11.12.96, Бюл. № 5.-4 с.
33. Пат. 2224573 Россия, МПК<sup>6</sup> В 01 D 3/14, C07 C 209/86 Ректификационная установка для очистки третичных аминов// Заяв. 11.03.03; Оpubл. 27.02.04, Бюл. №6.-4 с.
34. Очистка природного газа алканаминами от сероводорода, диоксида углерода и других примесей]: Обз.ин-форм.// С.З. Алексеев, А.И. Афанасьев, Н.Н. Кисленко, К.Д. Корнеев//Сер.: Подготовка и переработка газа и газового конденсата.-М.:ИРЦ Газпром, 1999.-42 с.
35. Афанасьев, А.И., Стрючков, В.М., Подлегаев, Н.И., Мурин, В.И., Кисленко, Н.Н., Грунвальд, В.Р., Алексеева, Л.А., Алексеев, С.З. Повышение эффективности переработки сероводородсодержащего природного газа// Этапы развития подотрасли: Сб. трудов, ВНИИГаз. — М.:РАО «Газпром», 1998. - 283 с.
36. Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений// А.И. Гриценко, И.А. Галанин, В.И. Зиновьева, В.И. Мурин. - М.: Недра, 1985. - С. 100-111
37. Бобович, Б.Б., Девяткин, В.В. Переработка отходов производства и потребления: Справочное издание// Под ред. докт. техн. наук, проф. Б.Б. Бобовича. - М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. -496 с
38. Белов, П.С., Голубева, И.А., Низова, С.А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа: Учебник для вузов.- М.: Химия, 1991. - 256 с.
39. Лотош, В.Е. Переработка отходов природопользования . - Екатеринбург: Изд-Во УрГУПС, 2002. - 463 с.
40. Попов, А.Н., Цхадая, Н.Д., Гержберг, Ю.М. Технология реагентного обезвреживания нефтезагрязненных материалов // Экология и промышленность России. - 2004. - С. 13-15.

41. Широков, В.А. Энергосбережение и охрана воздушного бассейна на предприятиях газовой промышленности: Учеб. пособие. - М.: Издательский центр «Академия», 1999. — 288 с.
42. Бернадинер, М.Н., Шурыгин, А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. М.: Химия, 1990.- 304 с.
43. Иссерлин, А.С. Основы сжигания газового топлива: Справочное пособие.-2-е изд., перераб. и доп. - Л.: Недра, 1987. - 336 с.
44. Токунов, В.И., Саушин, А.З. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. - 711 с
45. Быстрое, М.М., Журавлев, Г.И., Климешин, В.В., Шаранович, А.Ф. Рекомендации по технологии бурения продуктивных горизонтов, содержащих H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> в условиях АВПД. - Саратов: НВНИИГГ, 1988. -152 с.
46. Новые технологии бурения и капитального ремонта газовых и газоконденсатных скважин//К.М.Тагиров, В.И.Нифантов, Р.А.Гасумов и др.// Газовая промышленность. - М.: Недра.-1997.-№ 9.-С. 32-33
47. Рябоконт, С.А. Технологические жидкости для закачивания и ремонта скважин: монография.- Изд. 2-е - Краснодар, 2009. - 337 с.
48. Энциклопедия газовой промышленности- Изд. 4-е (1990) пер. с франц. Под ред. К.С. Басниева - М.: Акционерное общество «ТВАНТ»,1994-884 с.
49. Аналитический контроль в основной химической промышленности Н.Ф. Клещев, Т.Д. Костыркина, Г.С. Бескова, Е.Т. Моргунова. - М.: Химия,1992.-272 с.
50. Айвазов, Б.В. Практическое Руководство по хроматографии: Высш. школа. - М.: Мир, 1987. - 260 с;
51. Контроль состава и качества природного газа// В.М. Плотников,

- В.А. Подрешетников, В.В. Радкевич, Л.Н. Тетеревятников. - Л.: Недра, 1983.-192 с.
52. Васильев, В.П. Аналитическая химия// В 2 ч. / Ч. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для химико-технол. спец. вузов. М.: Высш. школа, 1989.-384 с ;
53. Жмур, Н.С. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний// 2-е изд., испр. и доп.-М.: АКВАРОС, 2007. - 52 с.
54. Жмур, Н.С, Орлова, Т.Л. Методика определения токсичности вод, водныхвытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей//2-е изд., испр. и доп. - М.: АКВАРОС, 2007. - 48 с.
55. Стрючков, В.М., Афанасьев, А.И., Шкляр, Р.Л. Интенсификация процесса очистки природного газа от кислых компонентов. - М.: Изд. ВНИИЭгазпром, 1984.-48 с
56. Анализ состояния оборудования на установках очистки газа// Корнеев А.Е. (ГНЦРФ ЦНИИТмаш), Изотов В.И. (ЦНИИчермет), Долотова Т.С., Антонов Г.В. (ВНИИГАЗ), Коновалов В.Н. (РАО «Газпром») // Газовая промышленность.- 1998. -№ 3. - С. 35-36.
57. Приходько, В.П., Прохоров, Е.М. Экспресс-оценка эффективности работы систем аминовой очистки газа// Проблемы добычи и переработки нефти и газа в перспективе международного сотрудничества ученых Каспийского региона: Тез. Докл. Междунар. Конф.// Под ред. В.Н. Есауленко и Н.А. Страховой// страх, гос. техн. ун-т. — Астрахань: Изд-во АПГТУ, 2000. - 148 с
58. Добавление щелочи не решает проблему, вызываемую термостой-

кими солями в аминных растворах// Мекум Ш.М., Витч Ф.С. и Каммингс А.Л.,MPR Services Inc., Дикинсон, шт. Техас // Нефтегазовые технологии. -1998. -№2.-С. 64-66

59. [http://chemnet.ru/rus/elibrary/edu\\_organic.html](http://chemnet.ru/rus/elibrary/edu_organic.html)

60. <http://www.Neftepererabotka.ru>

61. <http://books-shop.ru>

62. <http://www.chem/msu.su/ru>

63. [www.Oil&Gas.com](http://www.Oil&Gas.com).

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**ПРЕЗЕНТАЦИОННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ**