

РАДІОЕЛЕКТРОНІКА ТА РАДІОЕЛЕКТРОННЕ АПАРАТОБУДУВАННЯ

УДК 661.719.2:665.75(045)

Й. Й. Білинський¹
О. М. Сахно¹

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ СІРКИ В ВУГЛЕВОДНЕВИХ ПАЛИВАХ

¹Вінницький національний технічний університет

Стратегія розвитку нафтопереробної і нафтохімічної промисловості передбачає підвищення якості нафтопродуктів з доведенням його до світових стандартів. Одним з елементів, який є природним компонентом в вуглеводневих паливах і негативно впливає на якість нафтопродуктів, є сірка. Сполуки сірки надають нафтопродуктам неприємний запах, викликають корозію обладнання. Під час горіння нафтопродуктів виділяються оксиди сірки, що забруднюють атмосферу. Для збереження чи підвищення якості навколишнього повітря встановлено граничні значення для концентрації діоксиду сірки, двоокису азоту та оксидів азоту, твердих частинок та свинцю, а також граничний поріг для концентрації діоксиду сірки та оксид азоту у навколишньому повітрі. В статті проведено огляд основних методів визначення сірки в вуглеводневих паливах, запропонована класифікація, в основу якої покладено чотири класифікаційні ознаки: по типу підготовки зразка, по інформативному параметру, по типу детектування та по методам вимірювання. Розглянуто детально найпоширеніші методи. До них відносяться газова хроматографія, технологія свинцево-реактивного паперу, діодноматрична спектрометрія, ультрафіолетова (УФ) спектрометрія, абсорбційний спектрометр на основі налаштованого діодного лазера (TDLAS), рентгеноспектральний аналіз, спектрометрія внутрірезонаторного спаду сигналу в часі (CRDS), титриметричний аналіз (титрування) та кондуктометрія. Проведено порівняння методів за динамічним діапазоном аналітичного обладнання, пороговою чутливістю, повторюваністю та швидкістю аналізу. На основі цих даних визначено, що на сьогодні перспективними методами аналізу сірки є спектральні методи, які вирізняються високою точністю, чутливістю до вмісту дуже низьких концентрацій сірки, відтворюваністю результатів, можливістю одночасного визначення великого числа елементів в одному зразку. На сьогодні широкому використанню спектральних методів перешкоджає суттєва вартість та складність аналітичного обладнання та невеликий спектр існуючих приладів, але спектральні методи потрібно розвивати і на їх основі створювати нове обладнання.

Ключові слова: методи визначення сірки, вуглеводневі палива, спектроскопія.

Вступ

Одними з найнебезпечніших речовин, що існують в атмосфері є сполуки сірки такі, як SO_x (SO_2 , SO_3), H_2SO_4 , які є токсичними, викликають корозію та забруднюють навколишнє середовище. Існує два джерела забруднення атмосфери сіркою: природне і антропогенне. До природних джерел SO_2 включають виверження вулканів, океанів, біологічний розпад та лісові пожежі. В 1983 році Програма Організацій Об'єднаних Націй з навколишнього середовища оцінювала ці викиди в межах від 80 до 290 мільйонів тон діоксиду сірки на рік. Вулкани є головним природним джерелом: у 1991 році гора Пінатубо на Філіппінах випустила в атмосферу від 15 до 30 млн тон діоксиду сірки. Як приклад, загальні викиди діоксиду сірки в атмосферу в результаті людської діяльності приблизно складають 69 млн тон на рік [1].

Після горіння сірковмісних сполук утворюються оксиди сірки SO_2 та SO_3 , які позначають як SO_x . У світі діє обмеження по викидах оксидів сірки. Для збереження чи підвищення якості навколишнього повітря встановлено граничні значення для концентрації діоксиду сірки, двоокису азоту та оксидів азоту, твердих частинок та свинцю, а також граничний поріг для концентрації діоксиду сірки та оксид азоту у навколишньому повітрі. Директивою 1999/30 в ЄС, встановлено граничний поріг на рівні 500 мкг/м^3 , виміряний протягом трьох послідовних годин в місцях, які характеризують

якість повітря не менше 100 км² або всю зону, або агломерації, в залежності від того, яка величина менша [2]. Електроенергетика та нафтопереробна промисловість є найбільшими виробниками SO₂. У 28 країнах європейського союзу викид SO₂ склав приблизно 3 083 000 тон (дані 2014 року [3]), це вдвічі менше ніж у 2004 році (викиди SO₂ у 2004 році в ЄС склали 7 726 000 тон).

Нафтопродукти, сире вугілля та джерела природного газу містять сірку в різних концентраціях та у вигляді різних сполук. Сірка виводиться з нафтопродуктів перш, ніж вони потрапляють на нафтопереробні заводи. Під час цих перетворень на стадіях обробки утворюється H₂S і меншою мірою сульфурорганічні сполуки. Природний газ перед використанням як джерело енергії у промисловості чи домогосподарствах спочатку обробляється на газопереробних установках. З сировини видаляють H₂S, COS та сульфурорганічні сполуки. Вилучення сірки зі згаданих (енергетичних) джерел є дуже важливим кроком, але також потрібно визначати вміст сірки на всіх етапах виробництва.

Існують різноманітні методи визначення H₂S, COS та сірковмісних органічних сполук. По-перше, аналітичний метод, який використовується, залежить від вмісту компоненту та складу газу. По-друге, доступність аналітичних приладів відіграють важливу роль у виборі аналітичного методу [2].

Метою роботи є аналіз основних методів визначення вмісту сірки і розробка класифікації методів на основі фізичних, хімічних і оптичних властивостей досліджуваного об'єкта.

Основна частина

На основі проведеного огляду методів визначення сірки в природному та нафтовому газі запропонована класифікація, в основу якої покладено чотири класифікаційні ознаки: за типом підготовки зразка, за інформативним параметром, за типом детектування та за методами вимірювання (рис. 1).

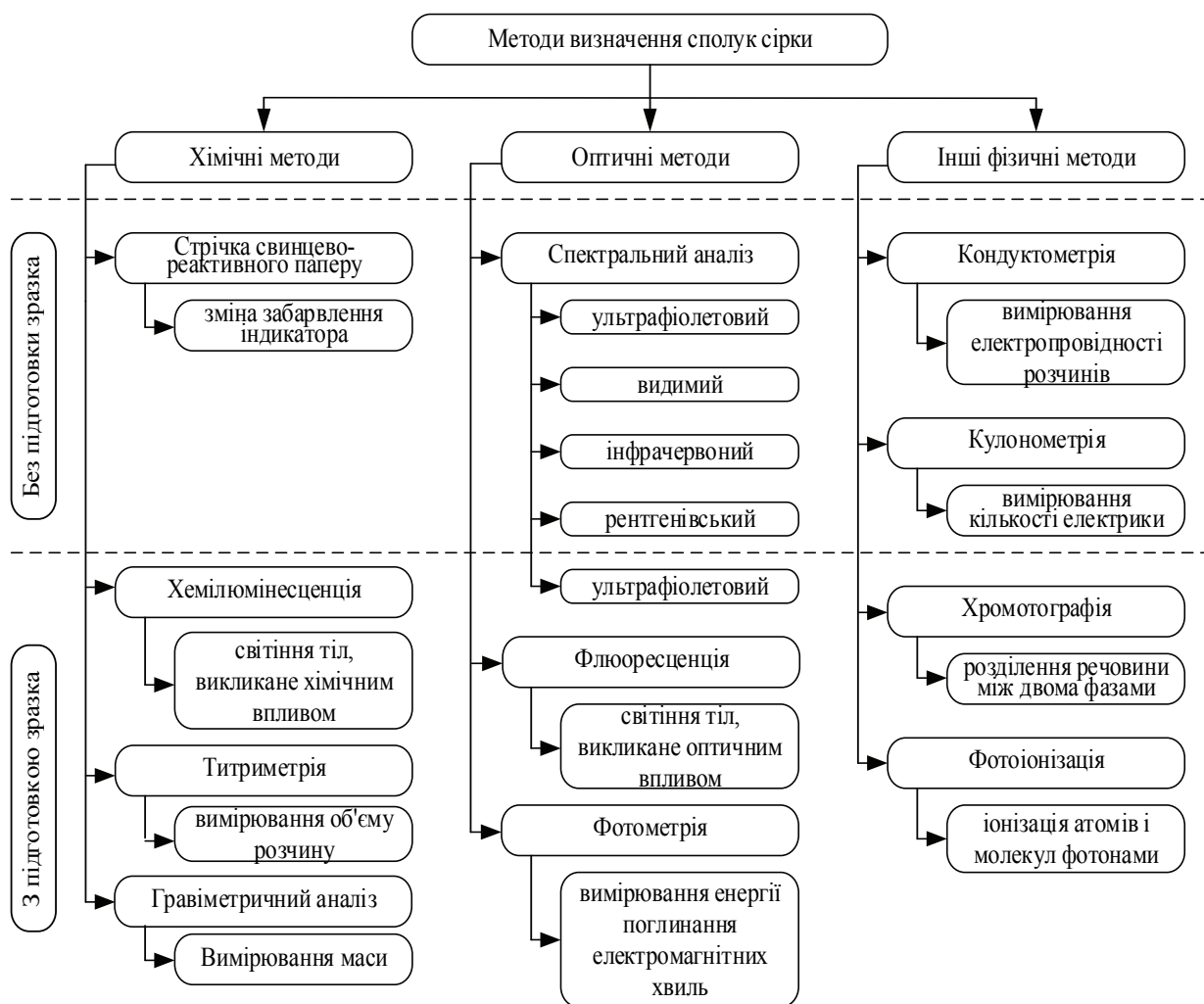


Рис. 1. Класифікація існуючих аналітичних методів для визначення H₂S та SO_x

До інформативних параметрів про досліджувану речовину відносять: оптичні, електричні, параметри іонізуючого випромінювання, кількість речовин, утворених в результаті хімічних реакцій, зміна забарвлення індикатора. В результаті поглинання світла досліджуваною речовиною у видимій, ультрафіолетовій або інфрачервоної зоні спектра вимірюють оптичні параметри, до яких відносять інтенсивність світлового випромінювання, показник заломлення, поглинання, розсіювання. Сірка, вміст якої визначається, за допомогою хімічної реакції в розчині перетворюється в сполуку, кількість якої легко виміряти і яка є інформативним параметром. Також інформативними параметрами є електричні, параметри іонізуючого випромінювання та зміна забарвлення індикаторів.

За типом підготовки зразка виділяють методи, основані на окисленні сірки і в подальшому визначенні оксидів, методи, основані на відновленні сірки до H_2S і без підготовки [4], [5].

Розглянемо детально найпоширеніші методи. До них відносяться газова хроматографія, технологія свинцево-реактивного паперу, діодно-матрична спектроскопія, ультрафіолетова (УФ) спектрометрія, абсорбційна спектроскопія на основі налаштованого діодного лазера (TDLAS), рентгеноспектральний аналіз, спектроскопія внутрірезонаторного спаду сигналу в часі (CRDS), титриметричний аналіз та кондуктометрія [6].

Газова хроматографія — метод розділення, виявлення та визначення летких, термостабільних сполук. Цим вимогам відповідає близько 5 % відомих органічних сполук, але саме ці сполуки складають 70...80 % сполук, які використовує людина в сфері виробництва і побуту. Рухомою фазою слугує інертний газ (газ-носіє), що протікає через нерухому фазу, яка має більшу поверхню. Як рухомою фазу можна використовувати водень, гелій, азот, аргон і вуглекислий газ. Найчастіше використовують азот, як доступніший і дешевий. Газ-носіє забезпечує перенесення компонентів вихідної суміші по хроматографічній колонці і не взаємодіє ні з речовинами, ні з нерухомою фазою [7].

Виявити сірку можливо за допомогою нових детекторів, які розроблені за останнє десятиліття. Виявлення SO_2 , H_2S , COS і CH_3SH в діапазоні від 200 ppbv до 5 ppm у нафтових газах може бути досягнуто за допомогою мікро-газової хроматографії у поєднанні з колонкою CP-Sil5 та мікро-детектором диференціальної іонної рухливості (μDMD). У поєднанні з мікро-детектором за теплопровідністю (μTCD) і колонкою PoragPLOT U, для природного газу з концентрацією в межах 1...3 ppm H_2S , може бути досягнута нижня межа визначуваних концентрацій 0,5 ppm H_2S і відтворюваність 2...8 % [7], [8], [9].

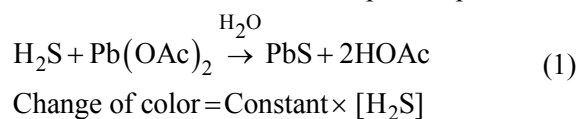
Технологія свинцево-реактивного паперу — це метод, в якому використовують паперову або тканину стрічку (білого кольору), просочену розчином ацетату свинцю, яку сушать, а потім намотують на пристрій аналогічний магнітофону. Спочатку газовий зразок зволожують, пропускаючи його через зволожувач, потім пропускають крізь стрічку у невеликій, обмеженій області, зазвичай 1/8 дюйма в діаметрі. Через утворення сульфідів свинцю частка стрічки, яка піддається впливу потоком газового зразка, затемнюється пропорційно кількості присутніх частинок H_2S .

Швидкість утворення сульфідів свинцю може бути визначена шляхом вимірювання швидкості потемніння стрічки, оскільки сульфід свинцю забарвлений, а ацетат свинцю і паперова стрічка ні.



Рис. 2. Діодно-матричний спектрофотометр

Діодно-матрична спектроскопія застосовує вольфрамові лампи, ксеноніві лампи або дейтерієві джерела світла як оптичні джерела та використовує безперервний спектр на довжинах хвиль 190...800 нм або 400...1100 нм (рис. 2).



Розмір або колір плями не важливий; лише швидкість, з якою пляма виникає. Стрічка буде поступово рухатись в зразку газового потоку, що дозволяє здійснювати напів-безперервне вимірювання сполук сірки в діапазоні від 0,01 ppm до відсоткового рівня.

На аналізаторну систему негативно впливають коливання температури внаслідок флуктуацій, зволоження стрічки та спонтанне коливання тиску, що призведе до зміни інтенсивності кольору та похибки вимірювання приладу. У деяких випадках це призведе до пошкодження стрічки через надмірне зволоження. Час циклу для виконання одного аналізу — 180 с [10].

В аналізаторі використовується волоконна оптика для передачі світла через зразок у проточну кювету. Світло розкладається на спектр за допомогою дифракційної решітки та реєструється за допомогою діодної матриці з 1024 елементами. Роздільна здатність решітки складає 1 нм.

Оптоволоконна оптика дозволяє встановлювати кювету для зразка далеко від джерела світла, електроніки та детектора або використовувати вимірювальний зонд.

Завдяки використанню дифракційної решітки у поєднанні з діодною матрицею прилад здатний аналізувати багатокомпонентні сполуки без використання рухомих частин. Дані щодо визначення сірки абсорбційними методами подані в таблиці 1 [11].

Таблиця 1

Визначення сірки абсорбційними методами в УФ спектрі

Область	Застосування	Фаза	Відтворюваність, %
H ₂ S у низькосірчистому газі	H ₂ S 0...10 ppm	Газ	1
перед модулем очистки сірки	H ₂ S 0...100 %	Газ	1
залишковий газ	H ₂ S 0...2 %, SO ₂ 0...1 %	Газ	1
H ₂ S у природному газі	H ₂ S ppm RSH %	Газ	1
SO ₂ і аміак у димовій трубі	SO ₂ 0...500 ppm	Газ	1
Сірка у нафті	Загальний вміст сірки 0...10 ppm	Рідина (головна область для вимірювання)	1
H ₂ S у воді	0...10 ppm	Рідина	1

Ультрафіолетова (УФ) спектрометрія — це метод, який дозволяє виміряти низький рівень H₂S у пропані та димовому газів. H₂S сильно поглинає світло у далекому УФ і вимірюється на довжині хвилі, переважно 228 нм, щоб мінімізувати вплив інших елементів. Використання УФ-спектрометрії можливе за допомогою різних методів дисперсії (розсіяння), де оптичний стенд складається з джерела ультрафіолетового світла з неперервним спектром (наприклад, діелектричної лампи) з решіткою для вибору відповідної довжини хвилі або недисперсного, у випадку дискретного джерела (наприклад, кадмієва розрядна лампа), яка буде випромінювати дискретні спектральні лінії (довжиною хвилі 228 нм та опорною довжиною хвилі 326 нм) або безперервне джерело з одним або декількома фільтрами для вибору правильної довжини хвилі для поглинання елементом. Для вимірювання H₂S за низького вмісту (0...5 ppm/0...25 ppm) або за наявності впливу інших елементів застосовується спеціальний метод, який називається фронтальним елююванням. За іншим способом H₂S барботують розчином (гідроксиду амонію) з утворенням розчину сульфід амонію. Цей розчин потім подають на аналізатор для вимірювання. Оскільки сульфід амонію набагато сильніше поглинає в рідкій фазі, ніж H₂S у газовій фазі, то значно менша кількість H₂S (0...5 ppm) може бути виявлена, а перешкоди не потраплять на детектор [12], [13].

Абсорбційна спектроскопія на основі налаштованого діодного лазера (TDLAS) використовує інфрачервоний лазер ближнього діапазону (рис. 3). Налаштований діодний лазер — це тип напівпровідникових лазерів, який може бути налаштований на різну довжину випромінювання в широкому діапазоні. Лазер випромінює в ближньому інфрачервоному діапазоні (1,2...2,5 мкм або 4000...8500 см⁻¹) з шириною лінії менше 0,003 см⁻¹ — це вужче, ніж ширина ліній поглинання молекул (зазвичай 0,1 см⁻¹ за атмосферного тиску). Переналаштування на певну довжину хвилі здійснюється шляхом зміни температури діода та діодного струму, що проходить через нього.

Коли світло проходить через зразок газу, енергія поглинається, зменшуючи кількість світла, що надходить у детектор. На чутливість датчика впливає довжина лазерного променя; отже, у більшості вимірювань необхідно використовувати світловий потік з подвійним проходженням (для деяких застосувань необхідна низка проходжень).

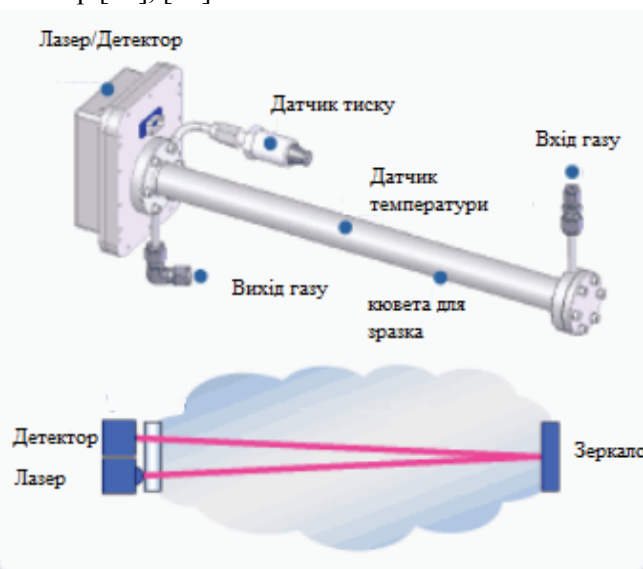


Рис. 3. Зображення TDLAS аналізатора та кювети для зразка

В ближньому інфрачервоному діапазоні сполуки сірки відносно слабо поглинають світло. Тому, коли зразок беруть з технологічної лінії або з димових труб, система TDLAS повинна складатися з багатопроменевої «Herriott» кювети, щоб досягти значення границі виявлення 500 ppb в діапазоні 0...20 ppm H₂S [14].

Таблиця 2 Діапазон, відтворюваність і межа

Діапазон, відтворюваність і границя виявлення для TDL

Застосування TDL	Діапазон	Відтворюваність	Границя виявлення
H ₂ S в природному газі	0...20 ppm	5%	500 ppb
H ₂ S у факельному газі	0...10 ppm 0...300 ppm	+/- 0,5 ppm 2%	500 ppb
H ₂ S в паливному газі	0...10 ppm 0...300 ppm	+/- 0,5 ppm 2%	500 ppb

виявлення для TDL на прикладі H₂S в природному газі, факельному газі і паливному газі наведено в табл. 2 [15].

Рентгеноспектральний аналіз — інструментальний метод елементного аналізу, оснований на вивченні спектра рентгенівських променів, які пройшли крізь зразок або випромінений ним. При опроміненні у атома вида-

ляються електрони з внутрішніх оболонок.

Електрони з зовнішніх оболонок переходять на вакантні місця, вивільняючи надлишкову енергію у вигляді кванта рентгенівського діапазону або передаючи її іншому електрону із зовнішніх оболонок (оже-електрон). За кількістю енергії та кількості випущених квантів судять про кількісний та якісний склад аналізованої речовини. Як джерела збудження застосовують рентгенівське випромінювання (первинне випромінювання) або електронний пучок. Для аналізу спектру вторинного випромінювання застосовують або дифракцію рентгенівських променів на кристалі (хвильова дисперсія), або використовують детектори, чутливі до енергії поглиненого кванта (енергетична дисперсія) [6].

Спектроскопія внутрірезонаторного спаду сигналу в часі (CRDS) є високочутливим оптичним спектроскопічним методом, який дозволяє вимірювати абсолютне оптичне затухання за допомогою зразків, які розсіюють і поглинають світло. Цей метод широко використовується для дослідження газоподібних зразків, що поглинають світло на певних довжинах хвиль, і, в свою чергу, для визначення молярної концентрації аж до рівня частин на трильйон. Цей метод також відомий як лазерна абсорбційна спектроскопія внутрірезонаторного спаду (CRLAS).

Типова установка CRDS складається з лазера, що використовується для освітлення високодобротного оптичного резонатора, який в своїй простій формі складається з двох дзеркал з високою відбивною здатністю. За виконання умови: $L = \lambda \cdot m$, де L — довжина резонатора, λ — довжина хвилі лазера, m — ціле число, виникає резонанс, що приводить до надзвичайно великого збільшення інтенсивності випромінювання в середині резонатора. Потім лазер вимикається, щоб можна було виміряти експоненціальне затухання інтенсивності світла, яке виходить з порожнини. Під час цього спаду світло відбивається тисячі разів між дзеркалами, це збільшує ефективну довжину шляху для вимірювання до декількох кілометрів [16].

Титриметричний аналіз — сукупність методів кількісного аналізу, оснований на вимірюваннях об'єму розчину відомої концентрації, що витрачається для реакції з визначуваною речовиною. В титриметричному аналізі використовуються реакції нейтралізації, окиснення-відновлення, осадження, комплексоутворення. Наприклад, для визначення сірки в нафтопродуктах зразок спалюють в замкнутій системі. SO₂, що при цьому утворюється, поглинають і окислюють H₂O₂ до сірчаної кислоти, яку титрують гідроксидом натрію [4].

Кондуктометрія — сукупність електрохімічних методів аналізу, оснований на вимірюванні електропровідності розчинів. Визначення концентрації проводять прямою кондуктометриєю (за каліброваним графіком) або шляхом кондуктометричного титрування. Кондуктометрія застосовується для швидкого визначення концентрації розчинів солей, кислот, основ, для контролю складу деяких промислових розчинів.

Кондуктометричний аналіз ґрунтується на зміні концентрації електроліту або хімічного складу середовища в просторі між електродами. Він не пов'язаний з потенціалом електрода, який зазвичай близький до рівноважного значення. Кондуктометрія включає прямі методи аналізу (використовувани, наприклад, в солемір) і непрямі (наприклад, в газовому аналізі) із застосуванням постійного або змінного струму (низької та високої частоти), а також хронокондуктометрію, низькочастотне і високочастотне титрування [17].

Всі ці методи можна порівняти за динамічним діапазоном аналітичного обладнання, пороговою чутливістю, відтворюваністю та швидкістю аналізу. Відтворюваність визначається, як різниця між

послідовними результатами випробувань, отриманими одним і тим самим оператором з тим самим аналітичним приладом за постійних робочих умов на ідентичному тестовому матеріалі. Порівняння методів показано в табл. 3.

Таблиця 3

Порівняння методів за динамічним діапазоном аналітичного обладнання, пороговою чутливістю, відтворюваністю та швидкістю аналізу

Аналітичний метод / Застосування	Параметри	SO ₂ в димових газах	H ₂ S в димових газах	H ₂ S в паливному газі	H ₂ S в природному газі
Стрічка свинцево-реактивного паперу	діапазон	—	0,010 ppm-%	0,010 ppm-%	0,010 ppm-%
	чутливість		10 ppb	10 ppb	10 ppb
	межа визн.		10 %	10 %	10 %
	час		180 с	180 с	180 с
УФ-спектрометрія	діапазон	0...250 ppm	0...5ppm	0...5ppm	0...5ppm
	чутливість	100 ppb	100 ppb	100 ppb	100 ppb
	межа визн.	2 %	2 %	2 %	2 %
	час	< 30 с	< 30 с	< 30 с	< 30 с
Газова хроматографія з полум'яно-фотометричним детектором	діапазон	10 ppb...100 ppm	10 ppb...100 ppm	10 ppb...100 ppm	10 ppb...100 ppm
	чутливість	10 ppb	10 ppb	10 ppb	10 ppb
	межа визн.	2 %	2 %	2 %	2 %
	час	180 с	180 с	180 с	180 с
Газова хроматографія з детектором за тепло-провідністю	діапазон	0,5 ppm-%	0,5 ppm-%	0,5 ppm-%	0,5 ppm-%
	чутливість	0,5 ppm	0,5 ppm	0,5 ppm	0,5 ppm
	межа визн.	1 %	1 %	1 %	1 %
	час	30...60 с	30 ... 60с	30...60 с	30...60 с
Газова хроматографія з детектором диференціальної іонної рухливості	діапазон	200 ppb...10 ppm	200 ppb...10 ppm	200 ppb...10 ppm	200 ppb...10 ppm
	чутливість	200 ppb	200 ppb	200 ppb	200 ppb
	межа визн.	3 %	3 %	3 %	3 %
	час	30...60 с	30...60 с	30...60 с	30...60 с
Хемілюмінесценція	діапазон	5ppb...1 %	5ppb...1 %	—	—
	чутливість	5ppb	5ppb		
	межа визн.	5 %	5 %		
	час	180 с	180 с		
Фотоіонізація	діапазон	—	0,1...1500 ppm	0,1...1500 ppm	0,1...1500 ppm
	чутливість		100ppb	100ppb	100ppb
	межа визн.		2 %	2 %	2 %
	час		5 с	5 с	5 с
Титриметричний	діапазон	—	0...1 ppm	0...1 ppm	0...1 ppm
	чутливість		0...1000 ppm	0...1000 ppm	0...1000 ppm
	межа визн.		4 %	4 %	4 %
	час		300 с	300 с	300 с
Кондуктометричний	діапазон	—	0...2 ppm	0...2 ppm	0...2 ppm
	чутливість		0...750 ppm	0...750 ppm	0...750 ppm
	межа визн.		6 %	6 %	6 %
	час		200 с	200 с	200 с
Діодно-матрична спектроскопія	діапазон	0...500 ppm	0...10 ppm	0...10 ppm	0...10 ppm
	чутливість		ppm-%	ppm-%	ppm-%
	межа визн.	1 %	1 %	1 %	1 %
	час	10...20 с	10...20 с	10...20 с	10...20 с
Спектроскопія на основі настроюваного діодного лазера	діапазон	—	0...100 %	0...100 %	0...50 %
	чутливість		5 ppm	5 ppm	5 ppm
	межа визн.		2...5 %	2...5 %	2...5 %
	час		1...60 с	1...60 с	1...60 с
Спектроскопія внутрірезонаторного спаду сигналу в часі	діапазон	—	0...1000 ppm	0...1000 ppm	0...1000 ppm
	чутливість		200ppb	200ppb	200ppb
	межа визн.		—	—	—
	час		—	—	—

На основі даних з табл. 3 можна виділити 5 найперспективніших методів: газова хроматографія, діодно-матрична спектроскопія, спектроскопія на основі налаштовуваного діодного лазера та спектроскопія внутрірезонаторного спаду сигналу в часі. Одним з найвикористовуванішим методом на сьогоднішній день є газова хроматографія. В цьому методі досить великий діапазон вимірювання, висока чутливість та відтворюваність. Але недоліком метода є досить довгий час вимірювання і використання витратних матеріалів.

Методи основані на спектральному аналізі мають суттєві переваги: можливість проведення аналізу зразків без підготовки, тобто проведення вимірювань в реальному часі; високу чутливість; добру відтворюваність результатів аналізу; не потребують витратних матеріалів; малий час аналізу. На сьогодні широкому використанню спектральних методів перешкоджає суттєва вартість, складність аналітичного обладнання та не дуже великий вибір існуючих приладів.

Висновки

На основі проведеного огляду методів визначення кількості сірки в природному та нафтовому газі запропонована класифікація, в основу якої покладено чотири класифікаційні ознаки: за типом підготовки зразка, за інформативним параметром, за типом детектування та за методами вимірювання.

Проведений аналіз матеріалів науково-технічної літератури показує, що на сьогоднішній день існує широкий вибір методів визначення сірки. На основі опрацьованих даних зроблено висновки, що окислювальні методи і методи відновлення сірки потребують приготування додаткових розчинів, довготривалі і недостатньо точні.

Запропоновано порівняння методів, подане в табл. 3. Наведенні дані показують, що на сьогодні перспективними методами визначення сірки є спектральні методи, які вирізняються високою точністю, чутливістю, низькою межею визначення, високою відтворюваністю результатів, можливістю одночасного визначення великого числа елементів в одному зразку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] "Atmosphere, Climate & Environment Information Programme" in *Encyclopedia of the Atmospheric Environment*. London, UK, 2004.
- [2] *EEA Technical report. Annual European Community LRTAP Convention emission inventory report 1990-2006, 2008*. [Online]. Available: https://www.eea.europa.eu/publications/technical_report_2008_7/download. Accessed on: December 5, 2017.
- [3] *EPER: European Pollutant Emission Register. EPER Review Report 2004, 2007*. [Online]. Available: https://www.irz.cz/dokumenty/eper/eper_review_2004_version_16-5-2007.pdf. Accessed on: November 15, 2017.
- [4] Е. А. Новиков, «Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов,» *Мир нефтепродуктов*, № 4, с. 21-28, 2008.
- [5] И. И. Билинский, О. С. Городецкая, и В. В. Кротович, «Обзор методов определения содержания серы в нефтепродуктах,» *Наукові праці ВНТУ*, № 3, с. 1-7, 2014.
- [6] T. Lenior "Analytical Techniques for the determination of sulphur components in flue gas, fuel gas and natural gas. Literature thesis chemistry, Analytical Sciences," *Amsterdam: VU University, Faculty of Exact Sciences, Department of Analytical Chemistry & Applied Spectroscopy*, pp. 1-35, 2009.
- [7] Г. Юинг, *Инструментальные методы химического анализа*, 5-е изд. Москва: Мир, 1989.
- [8] *Sulphur in Gas Analyzer using a DMD. Varian Inc.*, 2004. [Online]. Available: <https://ru.scribd.com/document/181580130/DS-CP501681-Sulfur-in-Gas>. Accessed on: November 14, 2017.
- [9] J. Luong, R. Gras, R. Meulebroeck, F. Sutherland, and H. Cortes, "Gas Chromatography with State-of-the-Art Micromachined Differential Mobility Detection: Operation and Industrial Applications," *Journal of Chromatographic Science*, vol. 44, pp. 276-282? May/June 2006.
- [10] M. Schreve, "Determination of H₂S and Total sulphur in Natural gas," *Del Mar Scientific, Inc., Addison, Texas, USA*, 2012.
- [11] A. Rollo, "Diode Array Process Analyzer-For Sulphur Recovery Applications," *Applied Analytics, Inc., Maynard, Massachusetts, USA*, 2007.
- [12] *Instrumentation for Natural Gas Applications. Ametek Inc.*, 2001. [Online]. Available: <http://www.ametekpi.com/products/applications>. Accessed on: October 28, 2017.
- [13] R. Hauer, K. Harris, and D. Potter, "Combustibles measurement in sulfur recovery unit acid gas with a combined NDUV/NDIR analyser," in *2008 ISA Analysis Division Symposium*, Calgary, Canada, 2008.
- [14] *Measurement of Pipeline H₂S with a Photometric-Based Analyser*, Comparison of NDUV and Laser IR Techniques. Ametek Inc., 2007. [Online]. Available: <http://www.ametekpi.com/products/applications>. Accessed on: October 28, 2017.
- [15] *H₂S Applications. Spectra Sensors. Spectra Sensors Inc.*, 2009. [Online]. Available: <https://www.spectrasensors.com/h2s/>. Accessed on: October 28, 2017.

[16] G. Berden, R. Peeters, and G. Meijer, "Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications," *Journal of International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 19, pp. 565-607, Jul/Aug 2000.

[17] Н. Г. Домина, С. А. Зуйкова, А. И. Хлебников, та Н. А. Чемерис, *Аналитическая химия. Химические методы анализа*. Барнаул, Россия: Типография АлтГТУ, 2010.

Рекомендована кафедрою електроніки та наносистем ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 2.03.2018

Білинський Йосип Йосипович — д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри електроніки та наносистем, e-mail: yosyp.bilynsky@gmail.com ;

Сахно Олексій Миколайович — аспірант кафедри електроніки та наносистем, e-mail: rissaukr@gmail.com .

Вінницький національний технічний університет, Вінниця

Yo. Yo. Bilynskyi¹
O. M. Sakhno¹

Analysis of Contemporary Methods of Sulfur Definition in Hydrocarbon Fuels

¹Vinnitsia National Technical University

Strategy of development of oil refining and petrochemical industry involves improving the quality of petroleum products and bringing it to the world standards. One of the elements, which is a natural component of hydrocarbon fuels and negatively affects the quality of petroleum products, is sulphur. Sulfur compounds give oil an unpleasant odor and lead to corrosion of the equipment. Combustion of petroleum products produces sulfur oxides which pollute the atmosphere. The methods for the measurement of H₂S, COS and other organic sulphur are very broad. The analytical method used is first dependent on the range and composition of the gas. Second the analytical technology available at the time of choice plays a role in the selection. Over the last decades new analytical techniques are developed and have become available for the measurement of the sulphur containing components. The article gives an overview of the main methods for identifying sulfur in hydrocarbon fuels; introduces classification based on four criteria: by the type of sample preparation, by the informative parameter, by the type of detection, and by measurement. The most common methods are reviewed in detail. These include gas chromatography, lead acetate tape technology, diode array spectroscopy, ultraviolet (UV) spectrometry, tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS), x-ray spectroscopy, cavity ring-down spectroscopy (CRDS), titrimetric analysis (titration) and conductometry. Comparison of methods for dynamic range of analytical equipment, threshold sensitivity, repeatability and speed of analysis is conducted. Based on this data, it was determined that currently promising methods of sulfur analysis are spectral methods, which are characterized by high accuracy, sensitivity to content of very low sulphur concentrations, reproducibility of results, and ability to simultaneously determine a large number of elements in one sample. Among the obstacles for the widespread use of spectral methods nowadays are substantial cost and complexity of analytical equipment, as well as limited range of existing devices, however, spectral methods require further development and new equipment based on it.

Keywords: sulfur determination methods, hydrocarbon fuels, spectroscopy.

Bilynskyi Yosyp Yo. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Chair of Electronics and Nanosystems, e-mail: yosyp.bilynsky@gmail.com ;

Sakhno Oleksii M. — Post-Graduate Student the Chair of Electronics and Nanosystems, e-mail: rissaukr@gmail.com

Анализ современных методов определения серы в углеводородных топливах

¹Винницкий национальный технический университет

Стратегия развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности предусматривает повышение качества нефтепродуктов с доведением его до мировых стандартов. Одним из элементов, который является естественным компонентом в углеводородных топливах и негативно влияет на качество нефтепродуктов, является сера. Соединения серы придают нефтепродуктам неприятный запах, вызывают коррозию оборудования. При сгорании нефтепродуктов выделяются оксиды серы, загрязняющие атмосферу. Для сохранения или повышения качества окружающего воздуха установлены предельные значения концентрации диоксида серы, двуокиси азота и окислов азота, твердых частиц и свинца, а также предельный порог для концентрации диоксида серы и оксид азота в окружающем воздухе. В статье проведен обзор основных методов определения серы в углеводородных топливах, предложена классификация, в основу которой положены четыре классификационных признака: по типу подготовки образца, по информативному параметру, по типу детектирования и по методам измерения. Рассмотрены подробно наиболее распространенные методы. К ним относятся газовая хроматография, технология свинцово-реактивной бумаги, диодно-матричная спектрометрия, ультрафиолетовая (УФ) спектрометрия, абсорбционный спектрометр на основе настраиваемого диодного лазера (TDLAS), рентгеноспектральный анализ, спектрометрия внутривибрационного убывания сигнала во времени (CRDS), титрометрический анализ (титрование) и кондуктометрия. Проведено сравнение методов по динамическим диапазонам аналитического оборудования, пороговой чувствительности, повторяемости и скорости анализа. На основе этих данных определено, что на сегодня перспективными методами анализа серы являются спектральные методы, отличающиеся высокой точностью, чувствительностью к содержанию очень низких концентраций серы, воспроизводимостью результатов, возможностью одновременного определения большого числа элементов в одном образце. В настоящее время широкому использованию спектральных методов препятствует существенная стоимость и сложность аналитического оборудования и не очень большой спектр существующих приборов, но спектральные методы нужно развивать и на их основе создавать новое оборудование.

Ключевые слова: методы определения серы, углеводородные топлива, спектроскопия.

Билинский Иосиф Иосифович — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой электроники и наносистем, e-mail: yosyp.bilynsky@gmail.com ;

Сахно Алексей Николаевич — аспирант кафедры электроники и наносистем, e-mail: rissaukr@gmail.com