

Белкин Ярослав Романович

Студент

*Кафедра: Разработка и эксплуатация нефтяных и газонефтяных
месторождений (РНГМ)*

Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет (УГНТУ)

ТЕХНОЛОГИИ УДАЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ТОВАРНОЙ НЕФТИ В ПРОМЫСЛОВЫХ УСЛОВИЯХ

Аннотация. Статья посвящена анализу технологий удаления сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов при промышленной подготовке нефти. Рассмотрены сепарационные методы, отдувка газом, химическая нейтрализация и каталитическое окисление. Показаны недостатки формальдегидсодержащих реагентов, связанные с коррозией оборудования и токсичностью отходов. Освещены перспективные разработки, включая каталитический процесс ДМС-1М и комплексы на основе фталоцианина кобальта. Обоснована необходимость выбора технологии с учётом состава нефти, нормативных требований и совместимости с переработкой.

Ключевые слова: сероводород, меркаптаны, промышленная подготовка нефти, сепарация, нейтрализация, каталитическое окисление, коррозия, формальдегид, процесс ДМС-1М.

Annotation. The article is devoted to the analysis of technologies for the removal of hydrogen sulfide and low molecular weight mercaptans during field oil treatment. Separation methods, gas blowing, chemical neutralization and catalytic oxidation are considered. The disadvantages of formaldehyde-containing reagents related to corrosion of equipment and waste toxicity are shown. Promising developments are highlighted, including the DMS-1M catalytic process and complexes based on cobalt phthalocyanine. The necessity of choosing a technology is justified, taking into account the composition of oil, regulatory requirements and compatibility with refining.

Keywords: hydrogen sulfide, mercaptans, field oil treatment, separation, neutralization, catalytic oxidation, corrosion, formaldehyde, DMS-1M process.

Современная нефтедобывающая промышленность сталкивается с возрастающей проблемой присутствия серосодержащих соединений в добываемом сырье. Сера, являясь одним из наиболее распространённых гетероатомов в нефти, может присутствовать в концентрациях от нескольких сотых долей процента до трёх-четырёх процентов в зависимости от месторождения. Особую опасность для технологического оборудования, транспортных систем и последующей переработки представляют так называемые активные сернистые соединения — сероводород, легкие меркаптаны и сероокись углерода, которые обладают выраженной коррозионной активностью и токсичностью. Настоящая статья посвящена анализу современных технологических решений, применяемых для удаления серосодержащих компонентов в условиях промысловой подготовки нефти[1].

Содержание серы в нефти является одним из ключевых показателей, определяющих её качество и потребительские свойства. Согласно российской классификации, выделяют три класса нефтей по содержанию серы: малосернистые — не более 0,5 %, сернистые — от 0,51 до 2 %, высокосернистые — более 2 %. К малосернистым относятся, преимущественно, нефти Западной Сибири, тогда как высокосернистые нефти добываются в Татарстане, Башкортостане и Самарской области. Наиболее высокое содержание серы — до 3-4 % массовых — характерно для нефтей карбоновых горизонтов, в частности для нефти месторождения Ямашинское и Радаевской нефти Самарской области. Среди сернистых соединений, присутствующих в сырой нефти, можно выделить сероводород, низкомолекулярные меркаптаны (метил- и этилмеркаптаны), сульфиды, дисульфиды и более сложные органические структуры. При этом именно сероводород и меркаптаны являются наиболее критичными компонентами, удаление которых должно осуществляться на самых ранних стадиях

промысловой подготовки. Интересно отметить, что сероводород в нефти не всегда является первичным компонентом. В ряде случаев его появление связано с заводнением нефтяных пластов: анаэробные бактерии, содержащиеся в закачиваемой воде, в процессе своей жизнедеятельности переводят серу, присутствующую в нефти, в сероводород. Данное явление наблюдается, в частности, на Ромашкинском месторождении Татарстана .

Наиболее естественным и технологически простым способом удаления сероводорода из нефти является его выделение в процессе сепарации. Как показывает практика, даже на карбоновых нефтях Татарстана, где содержание сероводорода после подготовки по схеме двухступенчатой сепарации остаётся высоким и составляет 200-500 ppm, значительная часть этого компонента удаляется именно на стадии сепарации с попутным газом . В условиях промысловой подготовки нефти сепарация осуществляется в герметизированных аппаратах — сепараторах различных типов, где происходит разделение газожидкостного потока на газовую и жидкую фазы[2].

Однако далеко не всегда сепарация обеспечивает требуемое качество товарной нефти по содержанию сероводорода и меркаптанов. Нормативные требования к товарной нефти регламентируют предельно допустимые концентрации этих соединений, и в случае, когда остаточное содержание после сепарации превышает установленные нормативы, возникает необходимость применения дополнительных методов очистки. Для этого используются технологии, основанные либо на физическом воздействии, либо на химическом связывании или превращении серосодержащих компонентов в менее опасные и коррозионно-активные формы.

Среди физических методов промысловой очистки нефти от сероводорода и меркаптанов наиболее распространённым является процесс отдувки очищенным газом. Данная технология основана на принципе массообмена между жидкой и газовой фазами: поток инертного или очищенного газа пропускается через нефть, захватывая и унося с собой растворённые сероводород и легкие меркаптаны. Существуют различные

конструктивные исполнения данного процесса, включая колонные аппараты и реакторы с активным перемешиванием фаз. Преимуществом отдувки является её экологическая чистота и отсутствие необходимости в химических реагентах. Основными экологически безопасными способами очистки нефтей от сероводорода и меркаптанов являются отдув очищенным газом и процессы демеркаптанизации[3].

Наибольшее распространение в промышленной практике получили химические методы нейтрализации сероводорода и меркаптанов, основанные на введении в нефтяной поток специальных реагентов-нейтрализаторов. Привлекательность данного подхода обусловлена минимальными капитальными затратами и простотой технологического исполнения — для дозирования реагента требуется лишь стандартный набор насосного оборудования и ёмкостей. Однако, как показывает накопленный опыт, не все нейтрализаторы одинаково эффективны и безопасны.

В России длительное время широкое распространение получили нейтрализаторы на основе формальдегида и его производных, поставляемые различными компаниями. Практически все эти реагенты содержат высокотоксичный формальдегид и амины. Реакция нейтрализации сероводорода формальдегидом приводит к образованию полиметиленсульфидов, в то время как меркаптаны вступают в реакции с образованием соответствующих тиацеталей. Однако, как показал промышленный опыт, применение таких нейтрализаторов создало серьёзные проблемы для нефтеперерабатывающих заводов. Формальдегид, не успевший полностью прореагировать с сероводородом, попадает в подтоварную воду, образуя высокотоксичный отход. При этом предельно допустимая концентрация формальдегида составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$, что делает его в 20 раз токсичнее сероводорода. Особую опасность представляют последствия использования формальдегидсодержащих нейтрализаторов при переработке нефти на установках атмосферно-вакуумной трубчатки, где нефть нагревается до температуры 350°C . В этих условиях продукты реакции нейтрализации и

сам формальдегид могут разлагаться, высвобождая исходные токсичные соединения. Начиная с конца 2012 года на ряде российских нефтеперерабатывающих заводов стали наблюдаться случаи коррозионного разрушения оборудования, связанные именно с применением таких нейтрализаторов.

В ответ на выявленные проблемы разрабатываются новые поколения нейтрализаторов, лишённых недостатков формальдегидных реагентов. Одним из направлений является использование гемиформалей — продуктов взаимодействия параформальдегида и метанола. Реакция гемиформалья с сероводородом аналогична реакции формальдегида, однако продукты этой реакции растворимы в нефти и, по сути, становятся частью углеводородной матрицы, не образуя опасных отложений. Важно отметить, что для повышения эффективности нейтрализатора на основе гемиформалья в его состав могут вводиться ароматические углеводороды в количестве до 30 % массовых, что увеличивает растворимость реагента в нефти и ускоряет реакцию нейтрализации. В АО «ВНИИУС» разработан нейтрализатор NM, использующий катализатор ИВКАЗ и не содержащий формальдегид. Данный реагент был успешно испытан в промышленных условиях на месторождениях казахстанских компаний «Казахойл-Актобе» и «Жаикмунай» в 2014-2015 годах. Также разработан сквенджер К-131 на амино-формальдегидной основе, показавший высокую эффективность при удалении меркаптанов, однако его применение ограничено из-за токсичности[4].

Принципиально иным подходом к удалению сернистых соединений является их каталитическое окисление до менее опасных продуктов. В рамках этого направления разработан процесс ДМС-1М, предназначенный для очистки тяжелых нефтей и газоконденсатов от низкомолекулярных меркаптанов C1-C2 и сероводорода. Технология предполагает введение в нефтяной поток стехиометрического количества воздуха и водно-щелочного раствора катализатора ИВКАЗ в количестве не более 5 литров на тонну нефти.

Процесс осуществляется при температуре 30-60°C и давлении 0,4-0,8 МПа в трубчатых и диафрагменных смесителях-реакторах .

Химическая сущность процесса заключается в селективном окислении меркаптанов до дисульфидов и сероводорода до элементарной серы и тиосульфата натрия. Образующаяся элементарная сера, в свою очередь, способна окислять меркаптаны до дисульфидов, что повышает общую эффективность процесса . Процесс ДМС-1М был испытан на промыслах СП «Татех» для тяжелых нефтей, а также на Тенгизской нефти, показав возможность глубокой очистки от низкомолекулярных меркаптанов и сероводорода при минимальном расходе щелочи и катализатора. Важно отметить, что из-за малого количества щелочного раствора образующаяся эмульсия с тяжелыми нефтями не представляет опасности для транспорта, хранения и последующей переработки[5].

Следует упомянуть о перспективных разработках, находящихся на стадии промышленных испытаний. Специалисты Татарского научно-исследовательского и проектного института нефти усовершенствовали технологию очистки нефти от серы и сероводорода с использованием каталитического комплекса из растворённого в аммиаке фталоцианина кобальта — соединения, вступающего в реакцию с серой. В ходе испытаний в модель реактора загружали нефть, добавляли кислород и катализаторный комплекс, создавали давление и температуру 40°C, после чего интенсивно перемешивали компоненты. Результаты показали возможность достижения 90-процентной очистки нефти от серы и её соединений.

Анализ существующих технологий удаления серосодержащих компонентов при промысловой подготовке нефти показывает, что выбор оптимального метода определяется целым комплексом факторов, включая состав нефти, содержание целевых компонентов, климатические условия и требования к качеству товарной продукции. Сепарационные методы являются наиболее естественными и применяются на всех промысловых установках, однако их эффективности зачастую недостаточно для достижения

нормативных показателей. Химические методы нейтрализации, несмотря на внешнюю простоту и низкие капитальные затраты, могут создавать серьёзные проблемы на стадии переработки нефти, что требует тщательного выбора реагентов с учётом их воздействия на всё технологическое оборудование. Каталитические методы окисления и отдувка газом представляют собой более экологически безопасные и технологически совершенные решения, однако их применение требует более сложного оборудования и контроля технологических параметров.

Список источников:

1. Технологии очистки сырой нефти и газоконденсатов от сероводорода и меркаптанов/ А.М. Мазгаров, А.И.Набиев. – Казань: Казан. ун-т, 2015 – 38 с.
2. Файзутдинов А.А., Шейкина М.А. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЫСОКОСЕРНИСТОЙ НЕФТИ ОТ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ // Научные известия. 2022. №27. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/metody-ochistki-vysokosernistoy-nefti-ot-serosoderzhaschih-primesej> (дата обращения: 12.08.2026).
3. Основные технологии переработки нефтегазового сырья : учебное пособие / М. а. косарева, с. г. стахеев, н. а. третьякова ; Министерство науки и высшего образования российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022 — 110 с. : ил. — библиогр.: с. 108.
4. Чурикова, Л. А. Методы и перспективы борьбы с сероводородом на нефтяных месторождениях / Л. А. Чурикова, Д. Д. Уарисов. — Текст : непосредственный // Молодой ученый. — 2016. — № 21 (125). — С. 232-236.
5. Анализ нефти и нефтепродуктов: учебное пособие / Е. А. Кунавина, Т. Р. Кочулева; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург : ОГУ, 2018 – 173 с.