

ВОЗДЕЙСТВИЕ СЕРОВОДОРОДА НА НЕФТЬ

Дзагиев Батыр Даудович

студент

Научный руководитель: Халадов Абдула Ширваниевич

к.т.н., доцент

ФГБОУ ВО «Грозненский государственный нефтяной технический
университет имени академика М.Д. Миллионщикова»

Аннотация: На сегодняшний день обессеривание нефти и нефтепродуктов, а также квалифицированное использование выделенных сернистых соединений является одной из важнейших задач комплексной очистки нефти и ее переработки, необходимо найти такой способ очистки, который будет выгодным для экономики и будет представлять собой весьма эффективную альтернативу существующим способам сероочистки нефти и нефтяных фракций.

Ключевые слова: Сероводород, коррозия, адсорбция, очистка нефти, образование сероводородной коррозии нефтепромыслового оборудования.

THE EFFECT OF HYDROGEN SULFIDE ON OIL

Dzagiev Batyr Daudovich

scientific adviser: Khaladov Abdulla Shirvanievich

Abstract: Today, desulfurization of oil and petroleum products, as well as the qualified use of isolated sulfur compounds is one of the most important tasks of complex purification of oil and its processing, it is necessary to find a method of purification that will be beneficial to the economy and should be a very effective alternative to existing methods of desulfurization of oil and oil fractions.

Key words: Hydrogen sulfide, corrosion, adsorption, oil purification, formation of hydrogen sulfide corrosion of oilfield equipment.

На сегодняшний день обессеривание нефти и нефтепродуктов, а также квалифицированное использование выделенных сернистых соединений является одной из важнейших задач комплексной очистки нефти и ее переработки. Формы сернистых нефтяных соединений представлены в виде активной (сера элементарная, сероводород, меркаптаны) и пассивной

(сульфиды, дисульфиды, тиофен и др.) серы. Ее содержание варьируется от сотых долей до 8%, в редких случаях концентрация серы превышает 10% по массе. Например, нефть месторождения Роузл Пойнт (штат Юта, США), содержит максимально известное количество серы 14% масс.

Для повышения степени извлечения сероводорода из нефти при ее сепарации, а также как самостоятельный способ очистки нефти от сероводорода применяют способ отдувки нефти углеводородным газом, реализуемый в специальных аппаратах колонного типа. Для нефтей с высоким содержанием сероводорода его удаление может быть достигнуто применением способа ректификации нефти. Процесс ректификации нефти позволяет получать низкое содержание сероводорода в товарной нефти при малых ее потерях. Химические методы удаления сероводорода в продукции нефтяных скважин основаны на его экстракции растворами химических реагентов (поглотителей сероводорода) и их условно делят на три основных – нейтрализация с получением органических соединений серы (сульфидов, меркаптанов, дисульфидов); – нейтрализация с получением неорганической соли (сульфида, сульфита, сульфата); – окислительно-восстановительный метод с получением серы. Выбор метода определяется с точки зрения технологической и экономической эффективности, доступностью химического реагента и отсутствием побочных явлений в процессах добычи, транспорта и подготовки нефти. Для удаления сероводорода в продукции добывающих скважин применение химических реагентов с получением органических соединений серы считается наиболее эффективным. На Сулеевской ТХУ применяют метод отдувки сероводорода попутным девонским газом в пропорции два кубометра газа к одному кубометру нефти. Это позволило снизить долю сероводорода до 100 ppm. Отдувка происходит в колонном аппарате после концевой ступени сепарации, при противотоке поступающего снизу газа и подаваемой сверху нефти. Здесь нефть подается под собственным давлением в верхнюю часть колонны отдувки после электродегидраторов с температурой 50-60°C. Сероводород из нефти отдувается в колонне газом, поступающим со ступени сепарации Сулеевского товарного парка.

Следующим шагом стало определение возможности снижения массовой доли сероводорода в нефти до 20 ppm. Это соответствует I виду сырья по ГОСТ-Р-51858. Испытания показали, что увеличение объема подачи девонского газа приводит лишь к повышению давления на выкидном

коллекторе газопровода компрессорных станций. Выяснилось, что пропускная способность газопровода не позволяет вести отдувку. Увеличение давления негативно сказывается на сепарации в колонне. Верная концентрация реагента влияет на содержание хлористых солей. Реагент подается на прием насосов после блока отдувки нефти. При смешении его с нефтью он взаимодействует с содержащимся сероводородом, доля которого доходит до 100 ppm. Далее смесь поступает в резервуары готовой нефти, откуда очищенная нефть направляется на узел учета. Применение комбинированного метода позволило снизить массовую долю сероводорода в нефти до 20 ppm. При этом сохранилось качество подготовки нефти и по другим показателям.

Наличие серы в нефтяных фракциях, особенно в активной форме, негативно сказывается на их эксплуатационных свойствах, что в дальнейшем приводит к следующим последствиям: повышенное смолообразование, снижение уровня стабильности, ухудшение детонационной стойкости топлив, интенсивное, образование нагаров, значительное увеличение коррозии двигателей и др. Серосодержащие соединения неравномерно распределяются по фракциям нефти, и, как правило, их концентрация увеличивается с повышением температуры кипения. Наиболее часто сера в нефтепродуктах встречается в следующих формах:

Активная сера (наиболее агрессивная):

- сера элементарная (до 0,1% мас. от массы всей нефти);
- H_2S – сероводород (нефти, содержащие в своем составе сероводород, могут вызвать сильное коррозионное разрушение резервуаров, судов, цистерн и трубопроводов);
- R-SH – меркаптановые соединения (15% от всех сернистых соединений нефти, одна из самых неблагоприятных примесей нефтепродуктов, так как способствует коррозии, смолообразованию в крекинг-бензинах, а также придает неприятный запах. Содержание меркаптановой серы ограничивается: в дизельных топливах – до 0,01 %, в реактивных – до 0,005 %);

Остаточная сера:

- R-S-R – сульфиды, R-S-S-R – дисульфиды (50–80% от всех сернистых соединений нефти);
- $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ – тиофен и его гомологи (наиболее химически стабильные неуглеводородные соединения, входящие в состав нефтепродуктов.);
- карбонилсульфид.

Выбор метода удаления сернистых соединений из нефти и ее фракций в основном определяется технологической и экономической эффективностью, а также отсутствием нежелательных побочных процессов и доступностью реагентов. Существующие технологии обессеривания принципиально можно разделить на два направления: очистка сырой нефти (зона первичных процессов) и очистка нефтяных фракций (зона переработки). Отсутствие универсальной технологии обессеривания говорит о недостатках и разобщенности современных методов. Хотя ниже будут подробнее рассмотрены технологии, основанные на адсорбции, которые можно считать наиболее универсальными для применения в случае как сырой нефти, так и ее фракций и нефтепродуктов. Технологии зоны переработки при их высокой производительности и эффективности отличает высокая капиталоемкость, энергоемкость, жесткие режимы и связанная с этим высокая категория опасности установок и объектов, а также невозможность очистки от серы с помощью этих технологий сырой нефти.

На сегодняшний день одной из наиболее освоенных технологий сероочистки нефтяных фракций является гидроочистка, но перспектива дальнейшего развития данного метода находится под сомнением, так как имеет ряд недостатков. Это сложность реализации процесса, недостаточная глубина очистки, использование дорогих катализаторов и большого количества водорода. Данная проблема дала импульс развитию альтернативных направлений сероочистки, среди которых выделяют окисление, экстракцию, осаждение, алкилирование и адсорбцию. Технологии зоны первичных процессов применяются в основном для очистки и подготовки к транспорту сырой нефти и газоконденсатов. Для безопасного хранения и транспортировки высокосернистой нефти достаточным условием является удаление из нее сероводорода и меркаптановых соединений C_1-C_2 . Данная проблема может быть решена благодаря селективному извлечению сернистых соединений щелочным раствором или окислением меркаптанов молекулярным кислородом^[4]. Но, к сожалению, такой подход применим исключительно к очистке легких нефтей и газоконденсатов и нецелесообразен в демеркаптанизации тяжелых нефтей (например, нефти Татарстана).

С целью дезодорирующей очистки тяжелой нефти могут найти применение нейтрализаторы, которые в небольших количествах добавляются в сырье (сырую нефть) и селективно реагируют с сероводородом и меркаптанами. При добавлении нейтрализаторов начинается интенсивное

взаимодействие с меркаптанами, в результате чего образуются нетоксичные инертные соединения (недостаток: активная нефть переходит в пассивную, но не извлекается, следовательно, нужна дополнительная стадия извлечения). Существуют методы сероочистки нефти и нефтяных фракций путем экстракции растворителями. Данный метод продемонстрирован в работе, в качестве растворителей использовали ацетонитрил, диметилацетамид, диметилсульфоксид, диметилформамид. Явным недостатком подобных процессов выступают ограниченная селективность указанных растворителей наряду с высокой растворимостью экстрагентов, что является сдерживающим фактором для практической реализации подобных разработок. Наиболее эффективной и промышленно освоенной технологией удаления сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов, главным образом, из сырой нефти и газоконденсатов признаны процессы жидкофазной окислительной демеркаптанзации. Данный способ сероочистки был успешно применен на установках серии ДМС, разработанных в ОАО «ВНИИУС»

Возможность использования адсорбции как самостоятельного метода очистки или в качестве заключительной стадии сероочистки нефти или ее фракций является весьма привлекательной, так как данная технология позволяет удалить даже остаточное содержание (следы) сернистых соединений. Помимо этого, к достоинствам данного метода можно отнести следующие:

- низкий уровень капитальных затрат;
- простота аппаратуры;
- возможность организовывать процесс при значительно более мягких условиях;
- безопасность производства (отсутствие высокого давления и температуры. Очевидно, как и любой процесс, данный метод очистки имеет ряд своих недостатков: ограниченная сорбционная емкость, периодичность процесса в связи с регенерацией или выделением адсорбента и непосредственно сам процесс регенерации. Оптимальным вариантом реализации процесса является селективная адсорбционная очистка на цеолитах, силикагеле, оксиде алюминия или оксиде цинка, проводимая при атмосферном давлении и умеренной температуре.

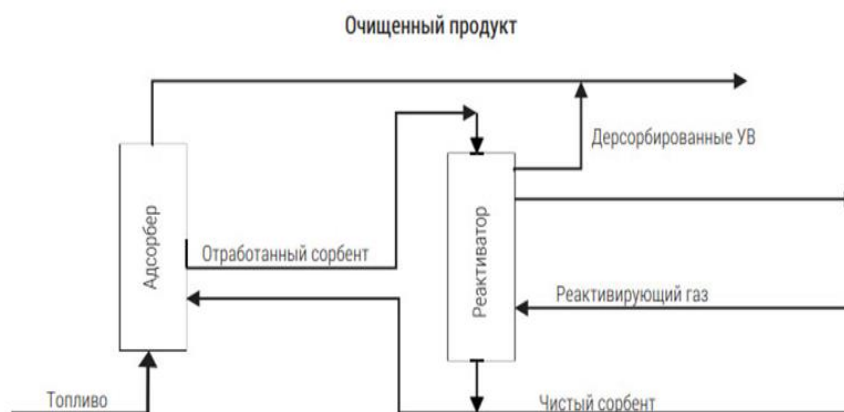


Рис. 1. Схема адсорбционной сероочистки

Примером адсорбционной сероочистки может служить процесс IRVAD, разработанный инжиниринговой компанией Blackand Veatch Pritchard. (см. «Принципиальная схема адсорбционной сероочистки (процесс IRVAD)»). В технологии IRVAD используется сорбент на основе оксида алюминия. Для увеличения емкости адсорбента его обрабатывают неорганическими промотерами, тем самым увеличивая его селективность. Процесс проводится при низком давлении, но температуре порядка 240°C . По завершении процесса регенерация сорбента осуществляется гидрированием. Наиболее известным примером адсорбционной сероочистки моторных топлив является технология удаления серы «Phillips S-Zorb» (ConocoPhillips Company, США). Процесс осуществляется в кипящем слое по схеме, сходной с процессом IRVAD, но при более жестких условиях (температура $340\text{--}410^{\circ}\text{C}$, давление 2–20 бар), что является существенным недостатком технологии, так как процесс адсорбции предпочтительней проводить в более мягких условиях^[11].

Немалый интерес в области адсорбционной сероочистки нефти представляет технология «умных микроконтэйнеров» (УМК). В результате многолетних исследований, проводимых под руководством профессора Виктора Васильевича Ерохина и профессора Глеба Борисовича Сухорукова, были созданы предпосылки для исследовательских и опытно-конструкторских работ по применению данных принципиальных решений в технологиях обессеривания и деметаллизации, наряду с рядом других весьма перспективных направлений. Трансфером технологий в нефтегазовую отрасль, нефтегазохимию и химию, разработками технологий и созданием инновационных установок с 2016 года активно занимается Межотраслевой экспертно-аналитический центр Союза нефтегазопромышленников России.

Свойства УМК, принцип работы и перспективные направления использования подробно уже были описаны в многочисленных публикациях. Создание специального УМК, предназначенного непосредственно для обессеривания нефти или нефтяных фракций, происходит путем формирования капсулы из соответствующего адсорбента, в структуру которой внедряется ферромагнитная частица. Это дает возможность эффективно управлять процессом – осуществлять адресную доставку УМК с последующим управляемым выведением. Использование адсорбирующих УМК непосредственно в потоке позволяет обеспечивать огромную площадь поверхности контакта фаз активных компонентов с очищаемой средой (и, соответственно, высокую эффективность работы адсорбентов). Также одним из элементов управляемости процесса является возможность применять перемешивающее оборудование, оснащенное магнитными мешалками, обеспечивающими оптимальное равномерное распределение УМК в жидкой фазе, что повышает эффективность работы адсорбента. Выделение УМК может проходить в две стадии (см. «Принципиальная схема установки разделения нефти (нефтяных фракций) и УМК»).

Первая стадия выделения необходима для удаления основной части отработанных УМК. Для осуществления данного процесса применяется магнитный сепаратор Алиевой-Замрий (САЗ), по принципу действия напоминающий стандартный гидроциклон, который встроен в трубу, отводящую продукт из адсорбера. Принципиальное отличие заключается в контролируемом процессе сепарации частиц твердой фазы во вращающемся потоке жидкости за счет электромагнитных волн, исходящих от магнита 3, расположенного на внешней стороне трубы. Это обеспечивает сбор УМК у стенок продуктового трубопровода, и благодаря достаточной скорости процесса создается два потока; 1 – целевой очищенный поток, 2 – поток с концентрированным содержанием УМК. Такая технология разделения дает возможность осуществлять процесс вывода и замены адсорбента непрерывно. Для минимизации потерь углеводородного сырья в качестве заключительной стадии используются магнитные фильтры 5. Принцип их действия максимально прост: магнитный фильтр на основе постоянных магнитов удаляет все ферромагнитные и парамагнитные частицы размером до 1 мкм. Кроме того, удаляются немагнитные частицы, связанные с ферромагнитными. При самоочистке фильтра входной и выходной клапан закрываются, а магнитная система извлекается из нержавеющей трубных корпусов. Затем



Для селективной очистки нефтяного сырья первичной зоны и зоны переработки от сернистых соединений была предположена схема, суть которой заключается в управляемом процессе адсорбции на сорбентах типа КАС-50 («Принципиальная технологическая схема очистки нефти от сернистых соединений при помощи УМК»).

Из емкости 1 нефть перекачивается насосом 2 в каскад адсорберов непрерывного действия (4, 6, 7) с суспендированным в объеме жидкой фазы адсорбентом (УМК). Эффективность процесса повышается путем интенсивного перемешивания очищаемой нефти магнитными мешалками, за счет движения твердых ферромагнитных частиц в жидкой фазе в электромагнитном поле. После использования каждого адсорбера очищенный от сернистых соединений поток отправляется на узел разделения от УМК в магнитный сепаратор (САЗ) и магнитный фильтр (МФ), принцип действия которых подробно описан выше. Оба потока, отходящие от МС и МФ, отправляются в следующий адсорбер 6, для извлечения остаточной серы, который по принципу действия аналогичен предыдущему. После прохождения контроля качества сырья процесс останавливается. Далее продукт перекачивается в товарную емкость 13, а УМК отправляется на регенерацию (данный процесс в схеме не отражен).

По нашим предположениям, идея адсорбционной сероочистки нефти и ее фракций при помощи УМК является весьма перспективным направлением в мире нефтепереработки, которое обладает несомненными, на наш взгляд, достоинствами:

- высокая эффективность и производительность;
- простота конструкции и масштабируемость на разные объемы;
- гибкость технологии – возможность одновременного использования разных адсорбентов;
- возможность комплексного использования для очистки нефти и нефтепродуктов от нежелательных примесей с последующим их извлечением, а также в цепочке с другими технологиями;
- возможность применения в труднодоступных районах добычи, а также возможность использования технологии УМК в составе существующих технологических зон (добыча, транспорт, НПЗ);
- низкая энергоемкость и безопасность – за счет работы при мягких условиях протекания процесса;
- экономичность – низкий уровень капитальных и эксплуатационных затрат;
- инновационность;
- импортонезависимость.

Что касается преимуществ технологии, приобретаемых в результате использования УМК, то, опираясь на их свойства, наш процесс приобретает новые и весьма неожиданные плюсы для технологической реализации адсорбции в привычном ее понимании. Управляемость процесса позволяет нам осуществлять адресную доставку УМК и их запрограммированное выведение из системы за счет встроенных в капсулу ферромагнитных частиц. Также на основе этой особенности минимизируется проскок адсорбента через систему разделения благодаря магнитному сепаратору и магнитному фильтру.

Таким образом, данная технология представляет собой весьма эффективную альтернативу существующим способам сероочистки нефти и нефтяных фракций и достойна технической реализации.

Список литературы

1. Эксплуатация залежей и подготовка нефти с повышенным содержанием сероводорода / Г.Н. Позднышев, Т.П. Миронов, А.Г. Соколов, В.М. Глазова, С.П. Лесухин, В.Г. Янин // Обзор, информ. Сер. Нефтепромысловое дело. -М: ВНИИОЭНГ. -1984. -Вып. 16 [с.88 -84].

2. Использование статьи Бугульминского института «ТатНИПИнефть»
<https://nangs.org/news/technologies/v-tatnipinefti-opredelili-tri-optimalnyh-sposoba-ochistki-nefti-ot-sery>

3. Масланов А.А. Предотвращение осложнений при добыче высокосернистой нефти / А.А. Масланов // Современные наукоемкие технологии. -2005. -№ 11.-[С.59].

4. Шаймарданов В.Х. Разработка высокоэффективной технологии очистки нефти от газа. / В.Х. Шаймарданов, Е.П. Масленников, У.Е. Усанов // Роснефть. — 2007. — № 4. — [С. 59–61].