

Публичное акционерное общество «Татнефть» имени В.Д. Шашина
ТАТАРСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ
НЕФТИ (ИНСТИТУТ «ТАТНИПИНЕФТЬ»)

УДК 622.276.8

на правах рукописи

В.Сол

СОЛОВЬЕВ ВАЛЕРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
КИСЛОРОДНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НЕФТИ
ОТ СЕРОВОДОРОДА**

Специальность 2.8.4 – Разработка и эксплуатация нефтяных
и газовых месторождений

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Сахабутдинов Р.З.

Альметьевск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СПОСОБОВ ОЧИСТКИ НЕФТИ ОТ СЕРОВОДОРОДА	11
1.1 Физические методы очистки нефти от сероводорода	11
1.2 Химические методы очистки нефти от сероводорода	15
1.3 Существующая ситуация по удалению сероводорода из нефти в ПАО «Татнефть»	30
1.4 Выводы по главе 1.....	33
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВАРИАНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НЕФТИ ОТ СЕРОВОДОРОДА.....	35
2.1 Анализ параметров работы концевых ступеней сепарации, режимов откачки нефти на существующих УПСВН и характеристик напорных трубопроводов с выполнением поверочных гидравлических расчетов.....	35
2.2 Проведение лабораторных исследований вариантов каталитической очистки СВН от сероводорода, оценка влияния на свойства нефти	41
2.3 Проработка вариантов каталитической очистки СВН от сероводорода при транспорте по трубопроводам: расчет и подбор параметров очистки	50
2.4 Моделирование процессов растворения и сепарации кислорода, определение интервалов допустимых параметров технологии (температура, давление, концентрация кислорода и т.д.)	55
2.5 Определение оптимальной точки подачи технического кислорода для нейтрализации сероводорода на примере УПСВН «Каменка» НГДУ «Нурлатнефть» ПАО «Татнефть»	66
2.7. Обоснование безопасности смешения технического кислорода с нефтью	69
2.7. Выводы по главе 2.....	70
ГЛАВА 3. ПРОМЫСЛОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СЕРОВОДОРОДА КИСЛОРОДОМ ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ НЕФТИ В ТРУБОПРОВОДЕ	73

3.1 Экспериментальные исследования кислородно-кatalитической очистки нефти от сероводорода.....	73
3.2 Анализ результатов промысловых испытаний на УПСВН «Каменка».....	82
3.3 Исследования по оценке коррозионной активности среды в процессе промысловых испытаний технологии.....	89
3.4 Выводы по главе 3.....	91
ГЛАВА 4. РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА.....	93
4.1 Оборудование для реализации процесса кислородно-катализического окисления сероводорода в нефти	93
4.2 Расчет экономического эффекта от внедрения технологии нейтрализации сероводорода кислородом при транспортировке нефти в трубопроводе	95
4.3 Выводы по главе 4.....	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость проведения работ по очистке подготавливаемой нефти от сероводорода обусловлена требованиями ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» и введением в действие Технического Регламента Евразийского Экономического Союза ТР ЕАЭС 045/2017 «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию», предусматривающими сдачу товарной нефти в магистральную систему с массовой долей сероводорода не более 20 млн⁻¹. Невыполнение данных условий может привести к остановке в приеме нефти и соответственно финансовым и репутационным рискам. До 01.01.2025 г. действуют отлагательные условия, согласно которому нефть сдается с массовой долей сероводорода не выше 100 млн⁻¹.

ПАО «Татнефть» является крупнейшей компанией по добыче и подготовке нефти с высокой концентрацией сероводорода, где в качестве основной технологии очистки нефти принята отдувка в колонном аппарате углеводородным газом, не содержащим сероводород. Данная технология внедрена на 7 объектах и имеет относительно низкие эксплуатационные затраты, основная доля которых приходится на последующую очистку газа отдувки от сероводорода.

Нейтрализация химическими реагентами в основном используется в качестве резервной технологии. Существенными недостатками этого способа являются высокая стоимость реагентов-нейтрализаторов и возможное негативное влияние на оборудование нефтеперерабатывающих заводов при использовании формальдегидсодержащих реагентов.

Технология жидкофазного окисления сероводорода в присутствие КТК (катализатор сероочистки на основе производного фталоцианина кобальта в 25 % растворе аммиака) реализована на одном объекте ПАО «Татнефть» (УПВСН «Кутема»). Несмотря на сравнительно небольшие затраты на реагенты, данная технология характеризуется высокими капитальными вложениями (для осуществления реакции под давлением требуется реактор и сопутствующее

оборудование). Приоритетной областью ее применения являются объекты, удаленные от системы газосбора.

На УПН НГДУ «Бавлынефть» реализована технология вакуумной сепарации нефти. Эффективность данной технологии возрастает с увеличением температуры нефти и снижением давления. Однако для достижения массовой доли сероводорода ниже 20 млн^{-1} требуется доочистка реагентами-нейтрализаторами [1].

При выборе технологий очистки нефти от сероводорода использовался дифференцированный подход, учитывающий условия эксплуатации каждого нефтепромыслового объекта.

В настоящее время в ПАО «Татнефть» эксплуатируются две технологии, способные обеспечить снижение массовой доли сероводорода в нефти ниже 20 млн^{-1} – нейтрализация сероводорода с использованием химических реагентов и окисление сероводорода кислородом воздуха в присутствии катализаторов. Остальные технологии для достижения данной цели требуют внесения реконструкции в технологический процесс подготовки нефти и транспорта газа, модернизации оборудования и доочистки нейтрализаторами сероводорода.

Отдельно стоит выделить технологию «мягкой отпарки», которая не применяется в ПАО «Татнефть». В своей основе технология аналогична технологии отдувки сероводорода газом, применяемой на многих объектах ПАО «Татнефть», но вместо использования отдувочного газа используется другой технологический прием, предусматривающий нагрев нефти до температур кипения компонентов, в частности, воды, что создаёт в колонне встречный поток «отдувочных» паров. В отношении подготовки нефти до уровня 20 млн^{-1} по массовой доле сероводорода данная технология могла бы найти применение в ПАО «Татнефть» за счёт дооснащения существующих узлов отдувки дополнительным оборудованием, требуемым для технологии «мягкой отпарки», либо на объектах, не имеющих чистый углеводородный газ для отдувки. При этом в дополнение к указанному оснащению установки «мягкой отпарки» необходимо

охлаждение нефти для сдачи ее на СИКН, что влечет за собой, помимо затрат на нагрев нефти до 100-110 °С (печи и газ), дополнительные высокие затраты.

Многообразие рассмотренных технологий говорит об отсутствии универсального способа очистки нефти от сероводорода. Каждая из рассмотренных технологий имеет свои достоинства и недостатки, ограничивающие их область применения. Актуальность данной проблемы предопределил поиск новых подходов по снижению затрат на проведение процесса.

Степень разработанности темы

Проблема очистки нефти от сероводорода является обширной и существенный вклад в её решении внесли такие ученые и исследователи, как А.Ф. Вильданов, Л.Г. Григорян, С.П. Лесухин, А.М. Мазгаров, Г.Н. Позднышев, Р.З. Сахабутдинов, Э.Г. Теляшев, В.П. Тронов, К.С. Каспарьянц, А.А. Ануфриев, Р.М. Гарифуллин, О.М. Корнетова, А.М. Фахриев, А.Н. Шаталов, Д.Д. Шипилов и другие.

Цель диссертационной работы

Повышение эффективности удаления сероводорода из нефти.

В соответствии с указанной целью во время работы решались следующие задачи:

1. Анализ существующих способов удаления сероводорода из нефти.
2. Исследование различных вариантов каталитической очистки нефти от сероводорода.
3. Определение технологических параметров процесса окисления сероводорода техническим кислородом (концентрация кислорода в газовой смеси составляет более 90 %).
4. Разработка технологии кислородно-каталитической очистки нефти от сероводорода с совмещением транспорта нефти по трубопроводу.

Научная новизна работы

1. Установлено, что зависимость степени удаления сероводорода из нефти от расхода КТК при избытке технического кислорода 100 % к стехиометрическому соотношению выполняется при увеличении расхода КТК от 0,2 дм³/т.

2. Экспериментально установлена линейная зависимость степени нейтрализации сероводорода от избытка кислорода относительно стехиометрического соотношения для нефти плотностью 912-895 кг/м³ при температуре 60-85 °С.

3. Предложен метод очистки сероводородсодержащей нефти путем окисления сероводорода в присутствии катализаторного раствора производных фталоцианина кобальта в 20-30 %-ном водном растворе амиака при температуре 20-70 °С и избыточном давлении, при котором в качестве окислителя сероводорода используется кислородно-воздушная смесь с концентрацией кислорода не ниже 62 % об., при этом кислородно-воздушная смесь подается в поток сероводородсодержащей нефти в нескольких равноудаленных точках по длине трубопровода.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработана технология очистки нефти от сероводорода с совмещением транспорта его по трубопроводу, включающая подачу технического кислорода в поток нефти в присутствии каталитического комплекса (патенты РФ № 2783439, № 2824203).

2. Установлено, что при увеличении расхода КТК с 0,6 до 1,4 дм³/т при избытке технического кислорода 40 % к стехиометрическому соотношению степень нейтрализации увеличивается на 7 %; при увеличении с 1,0 до 1,2 дм³/т при избытке технического кислорода 60 % к стехиометрическому соотношению – на 5 %; при увеличении с 0,6 до 1,0 дм³/т при избытке технического кислорода 80 % к стехиометрическому соотношению – на 7 %.

3. Определена минимальная концентрация кислорода в газовой смеси, которая составляет не ниже 62 % для сверхвязкой нефти Татарстана. Подача

кислорода с указанной концентрацией позволяет исключить убыль массы нефти за счет уменьшения поступления в систему большого объема балластного газа – азота, который при снижении давления увлекает с собой углеводородные компоненты нефти.

4. На основании экспериментов показано, что избыточное давление в системе 0,2-0,4 МПа достаточно для эффективного окисления сероводорода, что позволяет расширить область применения технологии кислородно-кatalитической очистки.

5. Установлено, что снижение концентрации сероводорода происходит в первые 10 мин, что позволяет использовать разработанную технологию и на коротких участках транспортирования нефти.

6. Показана экономическая эффективность технологии кислородно-катализитической очистки нефти от сероводорода с совмещением транспорта нефти по трубопроводу по сравнению с технологиями жидкофазного окисления сероводорода кислородом воздуха с использованием водно-аммиачных растворов катализатора сероочистки (процесс ДМС-1МА) и применением реагентов-нейтрализаторов сероводорода.

7. Полученные результаты позволяют прогнозировать возможность использования технологии на установке подготовки нефти после ступени обезвоживания и обессоливания до узла накопления и хранения нефти.

Методы решения обозначенных задач

Решение поставленных задач осуществлялись с учетом анализа и обобщения результатов лабораторных и промысловых исследований. Моделирование процессов растворения и сепарации кислорода, определение интервалов допустимых параметров технологии проведены в программном комплексе Aspen HYSYS. Концентрация сероводорода в нефти определялась методом йодометрического титрования, вязкость нефти – с помощью вискозиметра Брукфильда.

Основные защищаемые положения

1. Результаты лабораторных исследований вариантов каталитической очистки нефти от сероводорода обеспечивают определение параметров процесса.
2. Найденные параметры (расход технического кислорода, удельный расход КТК, концентрация катализатора сероочистки в КТК, давление в системе) процесса окисления кислородом сероводорода, содержащегося в подготовленной нефти, позволяют минимизировать затраты на технологию очистки.
3. Разработанная технология кислородно-кatalитического окисления сероводорода даёт возможность её совмещение с промысловым транспортом нефти.
4. Применение технологии нейтрализации сероводорода кислородом при транспортировке нефти в трубопроводе способствует кратному сокращению затрат на достижение требуемого показателя качества нефти.

Степень достоверности результатов

Основные положения и выводы подтверждаются результатами достаточного количества экспериментов, проведенных в лабораторных и промысловых условиях. Подлинность достигнутых результатов гарантируется использованием аттестованных методик лабораторных анализов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Указанная область исследований соответствует паспорту специальности 2.8.4 – Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений (технические науки), а именно пункту:

5. Технологии и технические средства обустройства, добычи, сбора и подготовки скважинной продукции и технологические режимы их эксплуатации, диагностика оборудования и промысловых сооружений, обеспечивающих добычу, сбор, внутрипромысловый транспорт и промысловую подготовку нефти и газа к транспорту, на базе разработки, развития научных основ, ресурсосбережения и комплексного использования пластовой энергии и компонентов осваиваемых минеральных ресурсов с учетом гидрометеорологических, инженерно-геологических и географических особенностей расположения месторождений.

Апробация работы проведена на:

- международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию начала добычи первой башкирской нефти,
- XXXII молодежной научно-практической конференции института «ТатНИПИнефть».

Публикации

Основные результаты работы представлены в 6 печатных работах, в т.ч. в двух статьях, опубликованных в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных высшей аттестационной комиссией Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертационной работы, а также в двух патентах на изобретение.

Личный вклад

Автор участвовал в постановке целей и задач диссертационной работы, конструировал экспериментальное лабораторное оборудование, выполнил лабораторные исследования. Разработал pilotную установку и провел промысловые испытания, выполнил технико-экономическую оценку разработанной технологии. В соавторстве с коллегами принимал участие в подготовке к публикации статей, патентов на изобретение, с докладами выступал на конференциях.

Структура и объём работы

Диссертация включает в себя введение, четыре главы, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы из 151 наименований, и содержит 127 страницы, 28 рисунка и 28 таблицы.

Благодарность

Результаты теоретических, лабораторных исследований и промысловых испытаний, изложенные в диссертации, являются итогом работы автора под руководством доктора технических наук, профессора Сахабутдина Р.З. при активной помощи Шаталова А.Н., Гарифуллина Р.М., Шипилова Д.Д. и других сотрудников отдела исследования и промысловой подготовки нефти, газа и воды института «ТатНИПИнефть». Автор благодарит всех, оказавших помощь в выполнении и обсуждении работы.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СПОСОБОВ ОЧИСТКИ НЕФТИ ОТ СЕРОВОДОРОДА

Очистка нефти и продуктов её переработки от сероводорода и других сернистых соединений осуществляется с целью снижения их негативного влияния на коррозию нефтепромыслового и нефтеперерабатывающего оборудования и трубопроводов, а также на качество товарных продуктов.

Технологии очистки нефти от сероводорода подразделяются на две группы, такие как химические и физические. Кроме того, существует отдельная категория, которая интегрирует элементы как химических, так и физических способов (комбинированные) [2]. К физическим методам относятся сепарация газа из нефти, десорбционная очистка в колонном аппарате и ректификация. К химическим – применение реагентов-нейтрализаторов и технологии окисления сернистых соединений в нефти кислородсодержащими окислителями.

1.1 Физические методы очистки нефти от сероводорода

Двухступенчатая сепарация является наиболее распространенным вариантом сепарации. Продукция скважин поступает в сепаратор первой ступени (рисунок 1.1), в котором происходит отделение основного объема газа, в т.ч. сероводорода, и затем направляется в сепаратор второй ступени, в котором давление близкое к атмосферному. Далее отсепарированная нефть направляется на последующую подготовку [3-5].

Для увеличения эффективности разгазирования нефтяной газ, в котором отсутствует сероводород, направляют в подводящий нефтепровод сепарационной емкости [5-9]. Для более глубокого извлечения низкокипящих компонентов нефти на концевой ступени сепарации создают вакуум [10].

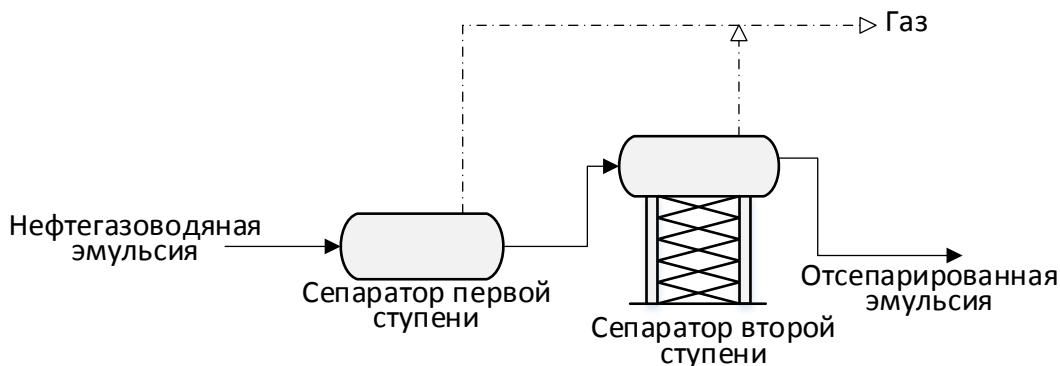


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема двухступенчатой сепарации

Технология отдувки сероводорода, содержащегося в нефти, газом является одним из оптимальных физических способов снижения его концентрации до требуемого уровня [11-13]. На рисунке 1.2 представлена принципиальная схема десорбционной очистки нефти от сероводорода.

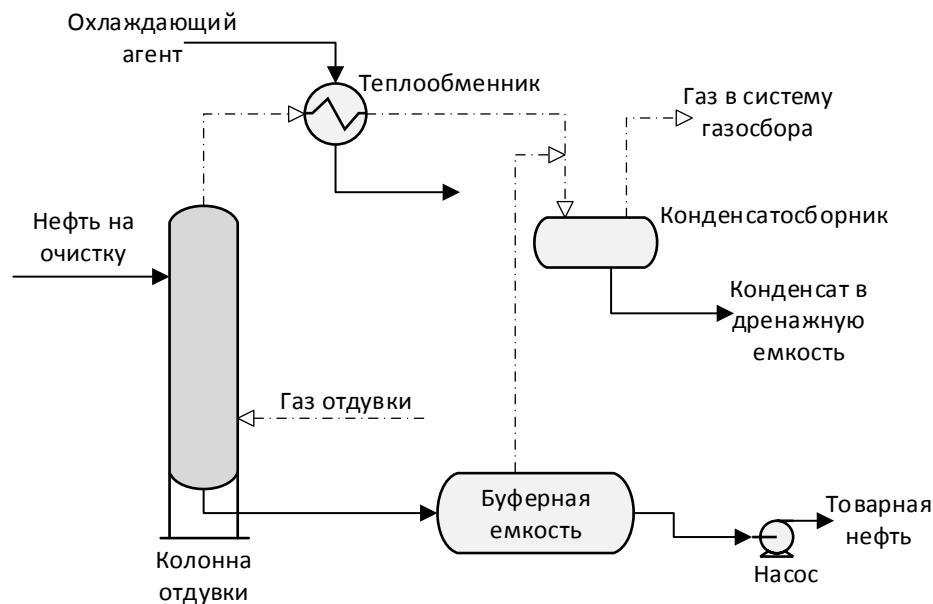


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема десорбционной очистки нефти от сероводорода

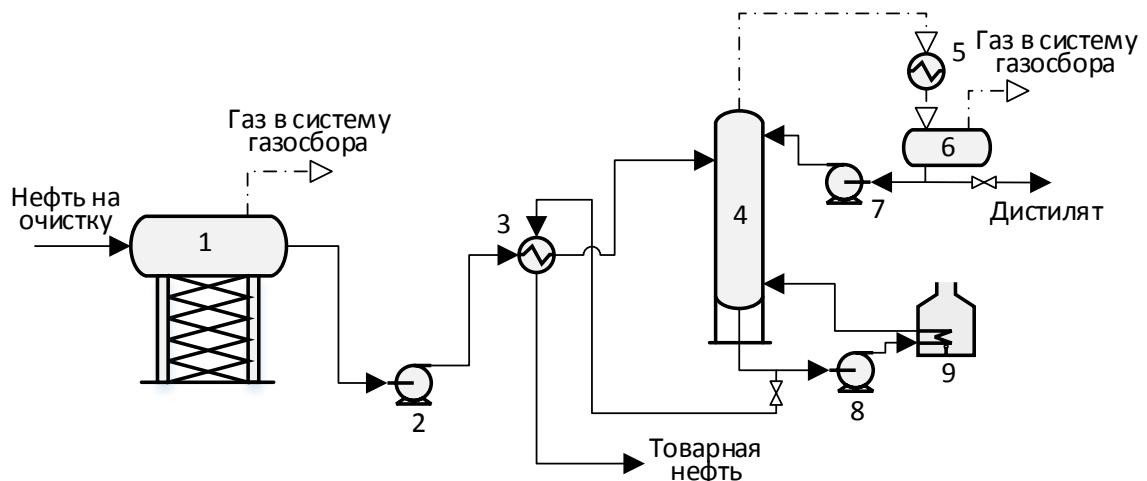
Нефть после ступени обезвоживания и обессоливания подается в верхнюю часть десорбционной колонны, далее поступает в буферную емкость и насосом откачивается в систему сбора товарной нефти. В нижнюю часть колонны поступает газ отдувки, в котором не содержится сероводород. В результате массообмена сероводород из нефти переходит в газовую фазу. С верхней части

колонного аппарата газ направляется в теплообменник и далее, пройдя через конденсатосборник, поступает в систему газосбора.

В качестве устройства для массообмена используют кольца Рашига или аппараты с вертикальными контактными решетками АВР [14-17], разработанная в институте «Гипровостокнефть».

Одним из критериев области эффективного использования технологии десорбционной очистки является наличие вблизи расположенного объекта сероочистки. Тогда становится возможным использовать в качестве газа отдувки очищенный от кислых компонентов газ и направлять ПНГ с верхней части колонного аппарата на установку очистки газа [18-41]. Из кислых компонентов на установке сероочистки производится элементная сера, а очищенный от них газ направляется на переработку [42, 43].

При ректификации нефти происходит совместно его стабилизация, очистка от сероводорода и подготовка ПНГ к транспортированию [44-46]. На рисунке 1.3 представлена принципиальная схема ректификации нефти.



1 – концевая сепарационная установка; 2, 7, 8 – насос; 3 – теплообменник; 4 – ректификационная колонна; 5 – холодильник; 6 – рефлюксная емкость; 9 – печь

Рисунок 1.3 – Принципиальная схема ректификации нефти

Сероводородсодержащая нефть после обессоливания поступает на концевую ступень сепарации 1, далее, пройдя через насос 2 и теплообменник 3 направляется в ректификационную колонну 4. С кубовой части

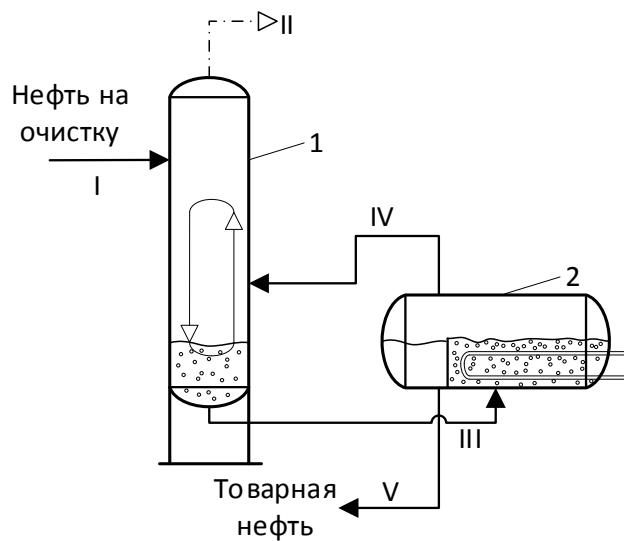
ректификационной колонны 4 одна часть потока нефти, очищенная от сероводорода, охлаждается в теплообменнике 3 и направляется потребителю. Вторая часть потока нефти насосом 8 поступает в печь 9 и далее направляется в нижнюю часть ректификационной колонны [5]. Газ с верху колонны 4 подается в рефлюксную емкость 6, предварительно пройдя через холодильник 5. В емкости 6 образуется конденсат из газа (дистиллят). Часть дистиллята через насос 7 поступает в верхнюю часть колонны 4, вторая часть выводится из установки. Газ из емкости 6 направляется в систему сбора.

Для усиления процесса сепарации нефти с выделением сероводорода из неё используют ультразвуковые устройства [47-51]. В результате ультразвукового воздействия образуются участки пониженного давления, ощутимо ускоряются диффузионные процессы и происходит отделение газа под влиянием акустического поля. В процессе сепарации нефти происходит переход в газовую фазу низкомолекулярных компонентов, в т.ч. сероводорода. В особых случаях возможно полностью извлечь сероводород из жидкости [52].

Также для удаления сероводорода из нефти возможно использовать технологию «мягкой отпарки», где в качестве отпаривающего агента применяется остаточная вода, содержащаяся в нефти, после блока обезвоживания и обессоливания [53-62]. Схематично данная технология представлена на рисунке 1.4.

С верху отпарной колонны 1 поступает сероводородсодержащая нефть, в которой содержится 0,2-0,5 % воды, при температуре 35-60 °C (поток I), нефть проходит через насадку, затем снизу колонны направляется в ребайлер 2 (поток III). В ребайлере нефть нагревается до 90-120 °C. Далее часть нефти в виде паров возвращается в колонну (поток IV), вторая часть подается на узел рекуперации тепла (поток V) и затем в емкости для хранения и дальнейшей транспортировки.

В колонне 1 противотоком к нефти поднимаются пары, при этом происходит его разогрев и извлечение сероводорода и низкокипящих компонентов. Вода конденсируется, а поток газа II, в.ч. сероводород, направляется на переработку.



1 – отпарная колонна; 2 – ребойлер

I – сероводородсодержащая нефть; II – газ; III – нефть с кубовой части; IV – пары нефти; V – очищенная нефть

Рисунок 1.4 – Схема технологии «мягкой отпарки»

На основании вышесказанного можно резюмировать, что недостатками физических методов являются низкая эффективность удаления сероводорода из нефти в процессе многоступенчатой сепарации, необходимость наличия вблизи объекта, на котором осуществляется десорбционная очистка или «мягкая отпарка», установки сероочистки. В этом случае для отдувки нефти необходимо очищенный от сероводорода газ, а газ с десорбционной колонны подавать на установку очистки газа. Очищенный от сероводорода газ поступает на переработку, а из кислых газов получают элементную серу, таким образом процесс является металлоемким.

1.2 Химические методы очистки нефти от сероводорода

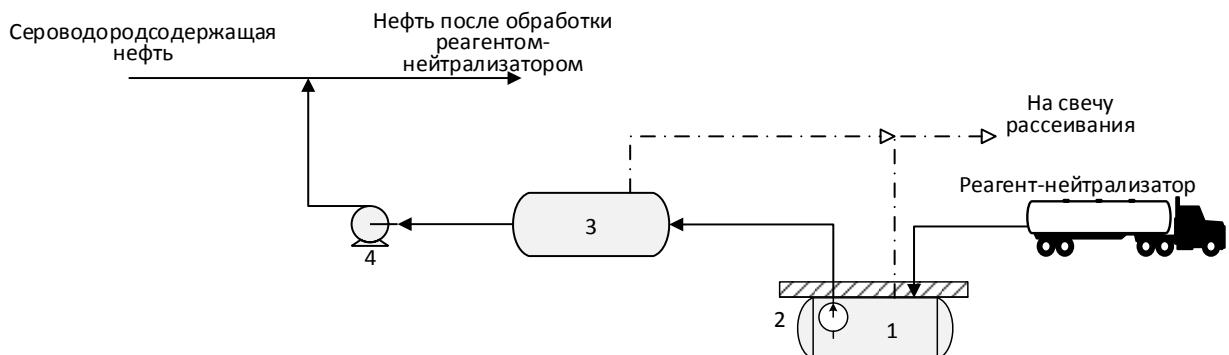
Химический способ очистки нефти от сероводорода заключается во взаимодействии его веществами при котором получаются менее агрессивные соединения [63-70]. Химические методы подразделяются на [71]:

- реагентные, при применении которых протекает химическая реакция нейтрализации сероводорода с образованием менее вредных веществ [72, 73];

- экстракционные, которые основываются на использовании избирательного растворителя в растворе. При осуществлении контакта сероводород и легкие меркаптаны переходят в состав растворителя [74-77];

- окислительные, при которых сероводород окисляется до элементной серы при использовании кислородсодержащих газообразных или жидких агентов [78-81].

Принципиальная технологическая схема реагентного способа очистки нефти от сероводорода представлена на рисунке 1.5 [82].



1 – подземная емкость для приема реагентов-нейтрализаторов; 2 – полупогружной насос; 3 – емкость для хранения реагентов; 4 – насос-дозатор

Рисунок 1.5 – Принципиальная схема узла дозирования реагентов

Химический реагент поступает из автоцистерны в подземную емкость 1, далее с помощью полупогружного насоса 2 направляется в емкость 3, и затем насосом 4 дозируется в поток сероводородсодержащей нефти. Для лучшего диспергирования рекомендуется нейтрализатор подавать на прием нефтяных насосов [83, 84] или через форсунку [85].

Возможно использовать реагенты для очистки нефти от сероводорода, в составе которых имеется смесь азотной кислоты и железа [86]. Сначала очищаемое сырье нагревают до 30-100 °C, после чего дозируют реагент и выдерживают в течение 10-180 минут.

Распространены реагенты для удаления сероводорода из нефти, одним из активным компонентом в которых является формальдегид и продукты его

взаимодействия с другими веществами [87-94]. Вследствие возникновения осложнений в результате образования трудноудаляемых отложений в трубопроводах и оборудовании установок переработки нефти в перспективе возможно введение запрета на использование реагентов-нейтрализаторов, в которых содержится формальдегид или его производные [95-100].

Имеются несколько методов обнаружения формальдегида [101-103]. В институте «ТатНИПИнефть» на основе этих методов исследованы и адаптированы к качественному анализу реагентов три способа идентификации формальдегида: на основе реакций с фуксинсернистой кислотой, обесцвеченной формой красителя метилового фиолетового и хромотроповой кислотой. Высокую селективность по отношению к формальдегиду представляется в способе с использованием хромотроповой кислоты, при этом возможно обнаружить 1 мкг формальдегида в пробе [104].

Использование защелачивания позволяет удалить из нефти кислые соединения, сероводород и легкие меркаптаны. При промывке данные компоненты с щелочью образуют растворимые в воде соли, которые выводятся с промывочной водой [105-108].

Известен состав реагента для очистки нефти от сероводорода и низкокипящих меркаптанов на основе 16-35 % нитрита натрия, 3-30 % алконоламина, гидроксида натрия и воды [109]. Главным недостатком реагента является низкая скорость нейтрализации, что ограничивает его использование в промышленности.

Сероводород в нефти возможно окислить жидким или газообразным диоксидом серы, взятым в количестве 1-10 моль на 1 моль сероводорода при слабокислой среде. При этом используют гидроксид, карбонат щелочного металла или аммиак в качестве щелочного агента. Процесс проходит в реакторе трубчатого типа [110, 111]. Ввиду ведения процесса в кислой среде при pH водной фазы менее 6 образуется коррозия на оборудовании, поэтому данный способ широко не используется.

Известен способ удаления сероводорода и легких меркаптанов из нефти и газоконденсата введением добавки, в котором содержится 25-100 % масс. акрилонитрил или его производные, основание и один углеводород или фракции углеводородов с температурой кипения в интервале от 30 до 380 °C. Использование реагента, по мнению авторов, позволяют увеличить чистоту сырья для дальнейшей переработки, обеспечить требования защиты окружающей среды и безопасности условий труда [112].

Основным недостатком, ограничивающим область эффективного применения реагентов-нейтрализаторов, являются продолжительное время реакции, большой расход, необходимость обеспечения эффективного диспергирования реагентов с нефтью и высокие эксплуатационные расходы из-за дороговизны нейтрализаторов [113-115].

Для очистки нефти от сероводорода в институте «ТатНИПИнефть» разработана технология, при которой осуществляется совместный сбор нефти каменноугольных отложений и продукции скважин девонских горизонтов. Сероводород связывается с ионами железа, которые содержатся в пластовой воде девонской жидкости, с образованием сульфида железа. Для исключения образований стойких эмульсий концентрация сульфида железа не должна быть больше 100 мг/дм³. Данное условие выполняется при смешении не более 5 % нефти карбонатных отложений. Данную технологию применяют в отдаленных системах сбора нефти каменноугольных отложений, где нецелесообразно строительство отдельных нефтепроводов для его перекачки [116-122].

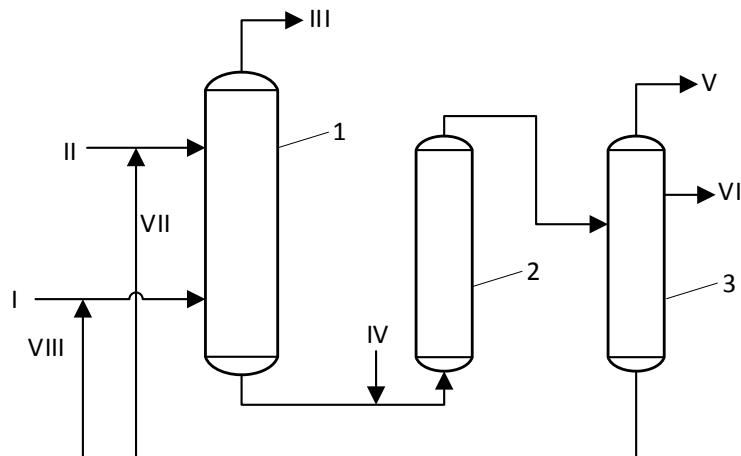
В работе [123] представлен «зеленый» способ уменьшения содержания сероводорода и меркаптанов в жидком, в т.ч. сырой нефти, и газообразном потоке. Метод включает приведение потока в контакт с каталитически эффективным количеством фермента сульфидхинонредуктазы (SQR). Фермент SQR катализирует окислительное расщепление сероводорода и меркаптанов до серосодержащих продуктов окисления. Продуктом окисления может быть элементная сера, сульфит, полисульфид и т. д. Фермент SQR можно добавлять

через наземное или скважинное оборудование, или в любой момент в технологический поток при добыче сырой нефти.

Снизить содержание сероводорода возможно микробиологическим способом в пластовых анаэробных условиях контактированием водной суспензии бактерий с нефтью [124]. В качестве бактерий можно использовать *Thiobacillus denitrificans*, *Thiobacillus aquaesulnis*, *Thisphacra pantotropha*, и их сочетания друг с другом. Сначала происходит адаптация бактерий к углеводородам, выращиванием их в нефтяных средах. Закачку в пласт осуществляют с концентрацией бактерий в суспензии не ниже 10^4 кл/мл, процесс ведут при температуре 25-50 °C и рН среды 6-9. Данный метод также применим для очистки попутных газов и пластовых вод.

Известна технология очистки нефтепродуктов, разработанная компанией UOP и широко используемая за рубежом – «Мерокс-процесс» [125], заключающаяся в экстракции сернистых соединений щелочным раствором гидроксида натрия с последующей продувкой раствора после отделения от нефтепродукта и окислением их кислородом воздуха. Данная технология внедрена в 1960 г., а в 2004 г. в США и других странах работало уже более 1600 таких установок. Процесс многостадийный, в основном применяется для очистки бензина от сероводорода и меркаптанов. Бензин (поток I) сначала подвергают предварительной промывке 1-3 % водным раствором щелочи (поток VIII) для удаления основной массы сероводорода (рисунок 1.6), затем в экстракторе 1 смешивают с 10-12 % водным раствором щелочи, содержащим фталоцианиновый катализатор (поток II). При этом меркаптаны и оставшаяся часть сероводорода превращаются в меркаптиды и сульфины натрия соответственно, которые переходят в водную фазу. Очищенный бензин (поток III) отделяют от отработанного водно-щелочного раствора катализатора (ЩРК), меркаптиды натрия, растворенные в этом растворе, окисляют до дисульфидов кислородом воздуха (поток IV), сульфид натрия окисляется до тиосульфата натрия в реакторе 2. Отработанный ЩРК (поток VII) отделяют от дисульфидов (поток VI) в сепараторе 3, укрепляют свежим ЩРК и возвращают в процесс. Часть

отработанного ЩРК (поток VIII) используют для приготовления 1-3 % раствора гидроксида натрия, применяемого на стадии предварительной промывки.



1 – экстрактор; 2 – реактор-окислитель; 3 – сепаратор

I – бензин на очистку; II – 10-12 % раствор щелочи с катализатором; III – очищенный бензин; IV – воздух; V – сброс; VI – дисульфид на утилизацию; VII – отработанный ЩРК; VIII – ЩРК на стадию предварительной промывки

Рисунок 1.6 – Схема процесса мерокс

Промывные воды – сернисто-щелочные стоки обезвреживают на специальных установках, где сульфиды окисляют кислородом воздуха в присутствии катализаторов до менее токсичных сульфатов.

Для предварительной промывки от сероводорода на одну часть нефтепродукта берут 0,1-0,25 частей водного раствора щелочи. По уравнению реакции:



для нейтрализации 1 массовой части сероводорода требуется 2,35 массовой части щелочи. На самом деле щелочи расходуется больше, так как сероводород полностью связывается с ней только при $\text{pH}>10$, а часть щелочи расходуется на нейтрализацию кислот и фенолов.

Недостатком данного способа очистки от сероводорода путем промывки нефти и конденсатов щелочными растворами является большой расход щелочи, многостадийность процесса и большое количество сточных вод. Кроме того, этот способ не может быть применен для очистки тяжелой нефти от сероводорода из-

за образования трудноразделяющихся эмульсий нефти с водным раствором щелочи.

В АО «ВНИИУС» разработан способ очистки нефти и газоконденсата от сероводорода путём его окисления кислородом воздуха до элементной серы в присутствии водно-щелочного раствора фталоцианинового катализатора [126]. Раствор катализатора вводят в исходное сырьё в количестве 0,05-1,0 %. В качестве щелочного агента применяют NaOH или Na₂CO₃, катализатора – дисульфо-, тетрасульфо-, дихлордиоксидисульфо- и полифталоцианины кобальта. Расход NaOH 0,3-1,6 моль, катализатора – 0,05-0,2 г на 1 моль сероводорода. Процесс окисления проводят под давлением 0,3-1,5 МПа при 20-70 °C в течение 5-180 мин. Отличительным признаком от процесса «Мерокс» [125] является проведение процессов щелочной обработки и окисления сероводорода в одну стадию в углеводородной среде. При расходе NaOH, равном 0,51-1,0 моль, происходит только частичная нейтрализация сероводорода с образованием гидросульфида натрия:



Гидросульфид натрия в присутствии катализатора окисляется кислородом воздуха с образованием элементной серы (регенерация):



Для очистки тяжелой нефти от сероводорода, особенно в случае его высокого содержания, предлагается процесс, также разработанный в АО «ВНИИУС» [127]. В этом процессе в качестве катализаторного раствора используются 0,01–0,05 % растворы аммониевых солей сульфофталоцианинов кобальта в 25 % водном растворе амиака. В поток нефти катализаторный раствор вводят в количестве 0,02–0,1 %.

При использовании амиачных растворов процесс окисления сероводорода в основном происходит в органической фазе с образованием элементной серы с высокой скоростью по необратимой реакции:



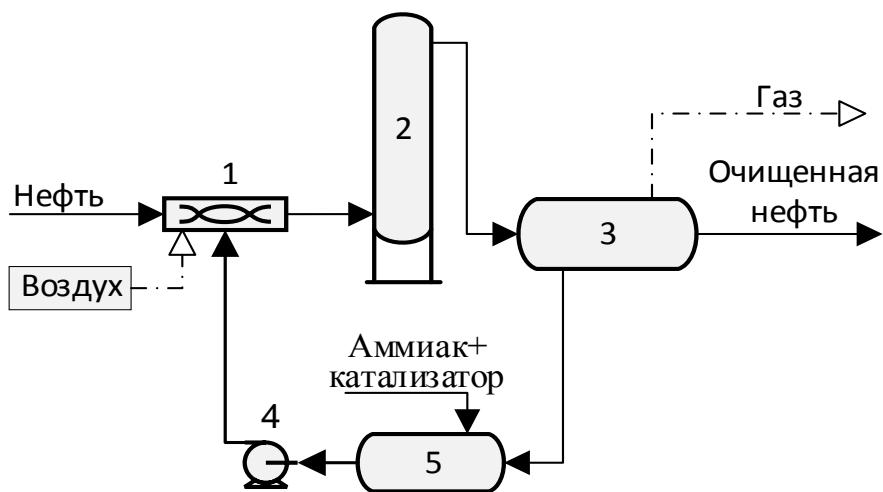
В присутствии аммиака элементная сера окисляет меркаптаны до дисульфидов по реакции:



Часть H_2S (до 15 %) окисляется до тиосульфата аммония по реакции:



Принципиальная технологическая схема предлагаемого процесса представлена на рисунке 1.7. В емкости 5 готовится водно-аммиачный раствор катализаторного комплекса (КТК). Стабилизированная нефть подается насосами через смеситель 1 в реактор окисления 2. Сжатый воздух из компрессора и КТК насосом-дозатором 4 подаются в смеситель 1. Расход КТК и технологического воздуха устанавливается пропорционально расходу нефти и содержанию сероводорода в нефти.



1 – смеситель; 2 – реактор; 3 – сепаратор; 4 – насос; 5 – емкость

Рисунок 1.7 – Принципиальная технологическая схема процесса

Смесь нефти и КТК с растворенным в ней воздухом поступает в реактор 2. В реакторе происходит окисление H_2S до элементной серы. Затем смесь нефти и

КТК с растворенным отработанным воздухом направляется в сепаратор-отстойник 3. При снижении давления в 3 выделяющийся отработанный воздух с примесью легких углеводородных газов направляется на факел. Очищенная нефть поступает в нефтяные резервуары. Отделенный КТК из 2 возвращается в виде рецикла в реактор окисления. Существенными недостатками данной технологии являются высокие капитальные вложения, необходимость точного регулирования процесса и повышенные энергетические затраты, в т.ч. из-за высокого расхода воздуха.

Подобный процесс запатентован АО «ВНИИУС» в США [128]. Предложенный способ извлечения низкомолекулярных меркаптанов из нефтяного или газового конденсата предусматривает контактирование меркаптанов с кислородом в водном растворе гидроксида металла в присутствие кобальтового дигалогенгидроксидсульфофтaloцианинового катализатора, причем катализатор используется в количественном диапазоне примерно от $0,5 \cdot 10^{-5}$ до $2,5 \cdot 10^{-5}$ весовых % в расчете на массу нефти или газового конденсата. Катализатор непрерывно вводят в нефть или газовый конденсат в форме каталитического комплекса в виде водного раствора гидроксида металла, способ экстракции проводят при температуре в диапазоне от около 40 °C до около 60 °C и давлении в диапазоне от около 1,0 до 1,4 МПа и отделение нефти или газового конденсата от водного раствора гидроксида металла.

Аналогичный процесс широко используется при очистке от меркаптанов ШФЛУ, бензинов и керосина на нефтеперерабатывающих заводах [129]. Бензин термического крекинга, предварительно прошедший через щелочную промывку от следов сероводорода и ингибирирование, смешивают с воздухом и направляют в реактор сверху вниз, где он контактирует с катализатором на носителе, насыщенном едким натром. В процессе реакции поддерживается давление 1,8-2,0 МПа для полного растворения воздуха в бензине. При очистке керосина его из колонны атмосферной перегонки подают в расходную емкость сырья, из которой он откачивается на предварительную щелочную промывку 1,1 % по массе раствором едкого натра для удаления сероводорода и нафтеновых кислот. Далее

керосин проходит песчаный фильтр для удаления частиц нафтената натрия. На этой стадии в него с помощью специального устройства впрыскивают воздух, поддерживая в системе давление для полного растворения в керосине для предотвращения образования двухфазного потока.

Согласно одному из последних исследований в присутствии водно-аммиачного раствора катализатора сероочистки сероводород практически полностью окисляется до элементной серы [130]:



Сероводород сначала поглощается аммиаком с образованием гидросульфида аммония (1.7), который затем окисляется до элементной серы (1.8), при этом регенерируется аммиак.

Для повышения активности и стабильности каталитических композиций предлагаются водно-щелочные растворы, содержащие полярные органические добавки – первичные и вторичные водорастворимые амины, алкиламиды и их смеси [131].

Для упрощения способов каталитического окисления меркаптанов в нефти, газовом конденсате и нефтяных фракциях и уменьшения коррозии оборудования предлагается способ бесщелочной жидкофазной окислительной демеркаптанизации с использованием в качестве катализатора гомогенной жидкой композиции, содержащей 15-20 % весовых двухвалентных хлорида или бромида меди, 30-50 % весовых спирта С1-С3 или смеси указанных спиртов, 15-45 вес. % сольватирующей органической добавки из ряда алкилсульфоксидов и алкиламидов линейного или циклического строения и воду с доведением композиции до 100 % [132]. В качестве окислительного агента используется кислород воздуха при температуре 20-50 °C и атмосферном давлении.

Предложен способ окислительной демеркаптанизации путем окисления меркаптанов кислородом воздуха в присутствии хелатных комплексов переходных металлов (cobальта, железа, меди, никеля, марганца) с полидентатным лигандом из класса амидов, в частности из числа

аминокарбоксиридинов [133]. Недостатком метода является высокая стоимость компонентов катализатора.

В способе очистки нефти от сероводорода путем окисления кислородом воздуха при температуре от 20 до 70 °С и давлении от 0,3 до 3,5 МПа очистку нефти предлагается осуществлять в присутствии азотсодержащего основного и/или щелочного реагента, взятого из расчета не менее 0,2 моль на 1 моль сероводорода и водорастворимой соли металла переменной валентности или его комплекса с пирофосфатом или с аммиаком в качестве катализатора [134]. Соль или комплекс металла используют в виде водного или водно-щелочного раствора, взятого из расчета от 0,1 до 2 г ионов металла на 1 т сырья. В качестве соли металла переменной валентности преимущественно используют сульфат, хлорид или нитрат двухвалентного никеля, марганца, кобальта, меди или трехвалентного железа, а в качестве комплекса металла – комплекс двухвалентного кобальта, меди, никеля с пирофосфатом щелочного металла или с аммиаком. При очистке сырья, содержащего сероводород и меркаптаны, в качестве азотсодержащего основного реагента преимущественно используют аминосоединение, предпочтительно третичный и/или вторичный алкиламин, алканоламин. Достоинства способа, по мнению авторов, заключаются в том, что он позволяет расширить ассортимент доступных и дешевых катализаторов процесса окислительной очистки жидких углеводородов, упростить технологию и значительно повысить степень демеркаптанизации сероводород- и меркаптансодержащего сырья (до 40 - 60 %) при сохранении высокой степени очистки от сероводорода.

Существует способ очистки нефтяного сырья, преимущественно сернистой сырой нефти, от сероводорода путем окисления кислородсодержащим газом в присутствии эффективного количества аммиака, предпочтительно взятых из расчета 0,5-7 моль кислорода и 0,2-2 моль аммиака на 1 моль сероводорода. При этом аммиак вводят в исходное сырье в виде жидкости или в газообразном виде. Процесс очистки проводят при обычных или повышенных температурах и давлениях, а в качестве реактора окисления используют насадочную, тарельчатую

колонну, емкостное оборудование и/или трубопровод, т.е. трубчатый реактор [135]. Достоинства: простота и относительная дешевизна применяемых реагентов. Недостатками данного способа являются длительность проведения процесса и недостаточно высокая степень очистки сырья (69,8-81 %) из-за сравнительно низкой скорости окисления сероводорода.

Процесс «Бендер» используется для очистки сжиженных газов и прямогонного бензина от меркаптанов при его низкой концентрации в сырье [136]. Процесс заключается в превращении меркаптанов в менее активные дисульфиды в присутствии сульфида свинца. В сырье для очистки подается воздух и раствор щелочи, смесь нагревается до температуры 30-60 °С и проходит через слой катализатора. Отработанный воздух и раствор щелочи отделяются от очищенного сырья в сепараторе и отстойнике соответственно. По качеству очищенное топливо по процессу «Бендер» в некоторых случаях не уступает гидроочистке.

Очистку нефти и/или газоконденсата от сероводорода предлагается также осуществлять путём обработки исходного сырья 20-50 %-ным водным раствором пероксида водорода в присутствии азотсодержащего основного и/или щелочного реагента, взятого из расчёта 0,5-5,0 моль на 1 моль сероводорода [137]. Необходимость и целесообразность обработки нефти, газоконденсата раствором пероксида водорода в присутствии именно азотсодержащего основного или щелочного реагентов обусловлены их высокой каталитической активностью в реакциях окисления сероводорода пероксидом водорода и их способностью снижать образование элементной серы. В их присутствии содержащийся сероводород быстро реагирует с применяемым реагентом с образованием сульфида аммония, амина или натрия, которые затем окисляются раствором пероксида водорода с образованием в основном сульфитов и тиосульфатов.

В промышленном производстве для ряда технологических процессов, помимо очистки от сернистых соединений, известно применение в качестве окислителя углеводородов воздуха или технического кислорода.

Известен процесс прямого каталитического окисления природного газа в метанол или формальдегид [138]. Для осуществления реакции необходимо

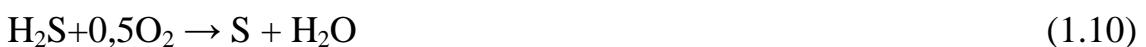
высокое давление 10-13,5 МПа, умеренная температура 400-450 °С и низкая концентрация кислорода в смеси – до 10 %. Для реализации процесса требуется оборудование по производству кислорода с возможностью его компримирования до 7,5-10 МПа.

Парциальное окисление легких углеводородов кислородом воздуха или техническим кислородом осуществляется на первой стадии процесса производства синтетического сжиженного топлива – получении синтез-газа [139]. Способ предусматривает окислении углеводородов при недостатке кислорода:



При этом не требуется подвода тепла для осуществления реакции и использование катализатора при высоких температурах. В случае использования кислорода требуется строительство установки по его производству. Применение же воздуха ведет к необходимости повышения рабочего давления и увеличению объема аппаратов из-за разбавления реакционной смеси балластным азотом.

Институтом катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН предложена технология каталитического окисления газовых потоков от сероводорода кислородом воздуха в среде абсорбента, содержащего железомарганцевые конкреции [140]. При взаимодействии сернистых соединений очищаемого газа с кислородом происходит парциальное окисление сероводорода до элементной серы (1.10) и глубокое окисление легких меркаптанов с образованием диоксида серы (1.11):



Температуру абсорбента на входе поддерживают равной 130-150 °С, на выходе – 100-120 °С.

В литературных источниках имеются примеры практического применения технологий очистки различных сред окислением продукта с использованием технического кислорода и озона.

Известно применение кислорода в процессе конверсии метана путем одноступенчатого взаимодействия его с кислородом для производства водорода [141]. Технология реализована на заводе в Новваре (Италия). Кислород на смешение с метаном подается газодувкой. Процесс конверсии метана осуществляется при температуре 900-950 °С, взаимодействие его с кислородом происходит в гетерогенной фазе на никелевом катализаторе. На 1 м³ метана расходуется примерно 0,6 м³ кислорода. Схема двухступенчатой конверсии метана реализована в Пьерфитте (Франция). Отличие состоит в том, что в установке используется двойное смешение метана с окислителем – сначала с кислородом, а затем с воздухом. В случае использования воздуха, в т.ч. обогащенного кислородом, значительно сокращается расход концентрированного кислорода, однако при этом увеличивается расход электроэнергии на сжатие значительно больших объемов окислителя, а также исключается возможность применения жидкого азота для извлечения CO, образующего в качестве побочного продукта при производстве водорода. Увеличение расхода концентрированного кислорода при давлении порядка 3 МПа компенсируется снижением расхода электроэнергии на сжатие уменьшенного объема окислителя и сокращением расхода углеводородного сырья. Поэтому при получении водорода методом конверсии углеводородных газов предпочтение обычно отдают концентрированному окислителю (95-98 % кислорода).

Известно применение кислорода в процессе парофазного окисления фирмы Celanese в г. Бишоп, штат Техас [125], используемом для получения формальдегида, ацетальдегида, метанола, уксусной кислоты. Кислород концентрации 95 % смешивают с газообразными углеводородами в трубопроводе при помощи смесительного устройства. Величина отверстий смесителя, через которые поступают углеводороды обеспечивает поддержание определенного перепада давления между камерой смешения и линией подачи углеводородов. Как только этот перепад становится ниже допустимой безопасной величины, подача кислорода автоматически прекращается и открываются сбросные и продувочные клапаны.

Фирмой Distillers Co. Ltd. на заводе мощностью 90 тыс. т/год осуществлен процесс производства уксусной кислоты [125], сырьем для производства которой служил прямогонный бензин. Процесс осуществлялся при температуре 175-200 °С и давлении 4,2 МПа. Окислителем является воздух, обогащенный кислородом, или чистый кислород. Его вводят в различные точки по высоте реактора. Подачу кислорода и бензина регулируют таким образом, чтобы весовое соотношение количеств кислорода и прореагированного бензина находилось в пределах 0,5-1.

В процессе фирмы BASF (завод мощностью 40 тыс. т/год в г. Людвигсхафен, Германия) для получения этилена применяют сырью нефть или тяжелые нефтяные остатки. Реакцию проводят в кипящем слое кокса при температуре 700-750 °С. Кислород вводят непосредственно в камеру с кипящим слоем кокса.

Известен способ очистки некондиционного топлива от асфальтенов и сернистых соединений путем смешивания исходной топливной фракции с экстрагентом [142], в качестве которого используют концентрированную серную кислоту, с последующим отделением образовавшейся рафинатной фракции, обработкой ее нейтрализующим реагентом и водой. Данный способ характеризуется тем, что перед смешиванием исходную топливную фракцию подвергают окислению озоном, а очистку топлива проводят одноточно в один цикл.

Известен способ обработки моторного топлива озоновоздушной смесью с целью повышения его качества [143], в соответствии с которым озоновоздушную смесь вводят в топливо с последующим их перемешиванием, затем полученную смесь перемещают по камере смешивания, создавая дополнительные турбулентные потоки посредством пропускания тока по части объема потока смеси. При этом озон используют в качестве окислителя топлива, что позволяет улучшать фракционный состав разных сортов топлив, включая сырью нефть (увеличивая количество более легких фракций без существенной потери общей

массы топлива), снижает количество вредных серосодержащих соединений и повышает октановое число топлива.

Недостатком этого способа является высокое пенообразование и необходимость многократной обработки топлива озоновоздушной смесью. Пропускание же электрического тока через камеру смешения создает угрозу возникновения взрыва при отклонениях от заданных параметров.

Из рассмотренных выше известных способов и методов следует, что для очистки углеводородных сред в окислительных процессах в основном используется воздух, подаваемый в очищаемое сырье после его предварительной экстракции щелочью с катализатором. Применение воздуха, обогащенного кислородом, или технически чистого кислорода, как правило осуществляется при конверсии легких углеводородов в производстве целевых продуктов – синтетического топлива, метанола, органических кислот, этилена и т.п. Использование кислорода позволяет существенно уменьшить габариты оборудования, металлоемкость, расход электроэнергии, площади производственных площадок, выбросы вредных веществ в окружающую среду и зачастую позволяет вести процессы в более «мягком» технологическом режиме.

1.3 Существующая ситуация по удалению сероводорода из нефти в ПАО «Татнефть»

Большинство сернистой нефти, добываемой на территории европейской части России содержит сероводород с массовой долей, превышающей 100 млн^{-1} . Особенno актуальны вопросы подготовки сероводородсодержащей нефти для ПАО «Татнефть» вследствие значительной концентрацией сероводорода в добываемой нефти. Среди нефтяных компаний ПАО «Татнефть» занимает первое место по объему добываемой сероводородсодержащей нефти, которая составляет порядка 16 млн тонн в год, что составляет более 60 % от общего объема добываемой нефти компанией [71]. Учитывая масштабность проблемы, совершенствование технологий очистки нефти от сероводорода, позволяющих

довести её качество до нормативных требований при минимальных затратах, является актуальной задачей.

Для снижения концентрации сероводорода в нефти до требуемого уровня в ПАО «Татнефть» на семи объектах реализована технология его отдувки из нефти углеводородным газом в десорбционной колонне (УПВСН НГДУ «Ямашнефть», СТХУ, МЦПС, Куакбашская УПВСН, Кама-Исмагиловская УПВСН, Акташская УПВСН, Кичуйская УПВСН). На УПН НГДУ «Бавлынефть» реализована технология горячей вакуумной сепарации нефти, на УПВСН «Кутема» - технология прямого окисления сероводорода в нефти кислородом воздуха в присутствии водно-аммиачного раствора с фталоцианиновым катализатором. Технология нейтрализации используется для очистки нефти с УПВСН «Андреевка», УПСВН «Каменка» НГДУ «Нурлатнефть» и доочистки нефти после вакуумной сепарации на УПН НГДУ «Бавлынефть». На объектах, оборудованных колоннами, проведены опытно-промышленные испытания действующих узлов отдувки в режимах максимально допустимых нагрузок с целью снижения массовой доли сероводорода ниже 20 млн^{-1} при минимальных затратах [144].

По результатам испытаний колонн установлено, что достичь снижения концентрации сероводорода до первого вида качества не удалось по причинам недостаточной пропускной способности систем газосбора и низкой эффективности рекуперации тепла товарной нефти, а также охлаждения повышенных расходов газа отдувки в теплообменном оборудовании. Для достижения требуемого качества товарной нефти необходимы реконструкция УПВСН, увеличение пропускной способности систем газосбора, или использование комплексной технологии, включающей отдувку с последующей нейтрализацией реагентом, что влечет за собой дополнительные затраты.

С 1 июля 2019 года были введены в действие требования ТР ЕАЭС 045/2017, ограничивающие сдачу товарной нефти с массовой долей сероводорода более 20 млн^{-1} , что привело к необходимости увеличения дозировок и, соответственно, объема потребления формальдегидсодержащих нейтрализаторов на объектах ПАО

«Татнефть» практически в 5 раз [145]. Однако уже в сентябре были зафиксированы проблемы НПЗ АО «ТАНЕКО», связанные с загрязнением фильтров насосов откачки кислой воды с установки первичной переработки нефти и фильтров на приёме кислой воды установки отпарки кислых стоков отложениями. Подобная проблема с образованием нетипичных отложений обнаружена и на других НПЗ. В связи с указанным негативным влиянием нейтрализаторов на переработку нефти с середины октября 2019 г. было принято решение о смягчении требований по концентрации сероводорода в товарной нефти до уровня ниже 100 млн⁻¹, которое действует до 2025 г.

Для исключения дозирования нейтрализаторов рассмотрена возможность использования на объектах ПАО «Татнефть» технологии прямого окисления сероводорода кислородом воздуха в присутствии водно-аммиачного раствора с фталоцианиновым катализатором (процесс ДМС-1МА). Проведена оценка целесообразности строительства УПО на объектах, оборудованных узлами отдувки для снижения массовой доли сероводорода в нефти ниже 20 млн⁻¹ (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Основные технико-экономические показатели

Объект	Кап. затраты, млн. руб.		Эксплуат. затраты за расч. период, млн. руб./год		ЧДД за расчётный период, млн. руб.	Срок окупаемости с начала финанс., лет
	Отдувка+ нейтрал.	Прямое окисление	Отдувка+ нейтрал.	Прямое окисление		
МЦПС	0	70,1	194,3	49,1	16,8	5,5
Акташская УПВСН		155,9	450,7	88,2	55,3	6,0
Кичуйская УПВСН		104,2	376,3	110,9	53,2	5,1
УПВСН НГДУ «Ямашнефть»		203,9	676,3	179,6	85,5	5,7
СТХУ		164,3	477,6	126,3	45,1	6,2
Куакбашская УПВСН		89,3	217,2	72,2	-0,3	не окупается
Кама-Исмаг. УПВСН		139,5	445,9	68,7	77,7	5,3

Срок окупаемости УПО в сравнении с использованием комплексной технологии, включающей отдувку с последующей нейтрализацией, составляет 5,1-6,2 года за исключением Куакбашской УПВСН, что обусловлено более эффективной отдувкой сероводорода из нефти, чем на других объектах. Данные расчёты проведены по состоянию на 2020 год с учётом снижения объемов

поступления нефти на УПВСН ПАО «Татнефть» в связи с заключением странами ОПЕК+ соглашения о сокращении добычи нефти. Сроки окупаемости технологии прямого окисления будут значительно ниже при увеличении объемов поступления нефти на УПВСН, например, до уровня 2019 года, либо при введении запрета на использование формальдегидсодержащих реагентов.

Применение технологии кислородно-кatalитического окисления сероводорода при транспорте нефти, которая с точки зрения химизма аналогична процессу ДМС-1МА, но уменьшающая капиталоемкость, представляется наиболее предпочтительным способом снижения массовой доли сероводорода до значения ниже 20 млн^{-1} .

1.4 Выводы по главе 1

Окислительные способы очистки применяют в основном для удаления легких меркаптанов из нефтепродуктов, но они с успехом могут быть использованы для очистки нефти от сероводорода. В основе большинства предлагаемых окислительных способов очистки нефти и нефтепродуктов от сероводорода и меркаптанов, использующих катализаторные комплексы и воздух, лежит Мерокс-процесс. Технологии, в основном, отличаются применением разнообразных химических катализаторов, в которых чаще всего в качестве активной основы используется фтaloцианин кобальта. В качестве окислителя используется кислород воздуха.

Таким образом, из приведённых данных следует, что в настоящее время отсутствуют разработанные технологии по удалению сероводорода окислением техническим кислородом непосредственно в нефти после стадии её подготовки в сочетании с признаком совмещения транспорта нефти с очисткой.

Разработка технологии, позволяющая существенно уменьшить затраты на реагенты при нейтрализации сероводорода и снизить капитальные вложения при реализации окислительного процесса очистки нефти за счет использования положительных элементов известных технологий, упрощения и изменения

аппаратурного оформления в результате осуществления контакта нефти с техническим кислородом и катализатором в условиях транспорта по напорному трубопроводу, выполняющему роль реактора идеального вытеснения, является актуальной задачей.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВАРИАНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НЕФТИ ОТ СЕРОВОДОРОДА

2.1 Анализ параметров работы концевых ступеней сепарации, режимов откачки нефти на существующих УПСВН и характеристик напорных трубопроводов с выполнением поверочных гидравлических расчетов

Высокие эксплуатационные расходы (нейтрализация химическими реагентами) и значительные капитальные вложения (строительство десорбционной колонны или установки каталитического прямого окисления кислородом воздуха) на очистку продукции скважин от сероводорода предопределили поиск и выбор альтернативного способа подготовки нефти до 1 вида ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» в отношении объектов, добывающих сверхвязкую нефть (СВН). Аналогичным по химизму и физическим параметрам, но отличающимся по набору оборудования и исполнению от традиционного способа прямого окисления сероводорода, воплощаемого в виде специальной установки, включающей реактор в виде колонны и сепаратор остаточных газов, является метод прямого его окисления непосредственно в нефтепроводе при транспорте подготовленной СВН. Для выбора параметров осуществления данного варианта и выполнения дальнейших расчётов в среде моделирования проведен анализ существующих параметров работы концевых ступеней сепарации, режимов откачки нефти на УПСВН «Каменка», УПСВН «Ашальчи» и УПСВН «Кармалка» ПАО «Татнефть». Принципиальные технологические схемы концевых участков технологии подготовки нефти на данных УПСВН с указанием физико-химических параметров представлены на рисунке 2.1. Физико-химические свойства нефти, подготовленной к транспорту по нефтепроводам, представлены в таблице 2.1. Фракционные составы нефти, отобранный на СИКН, представлены в таблице 2.2.

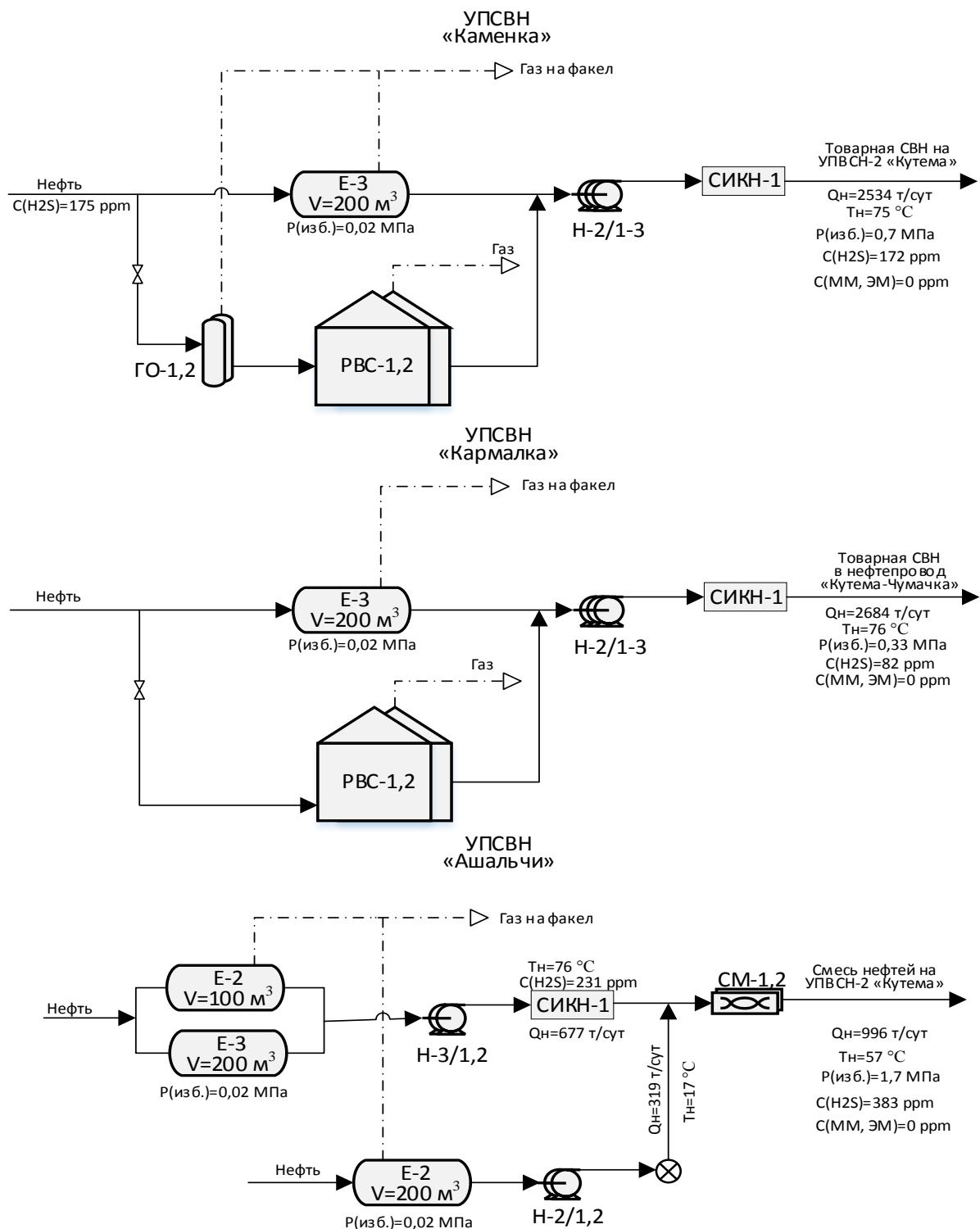


Рисунок 2.1 – Принципиальная технологическая схема концевого участка подготовки СВН

Как известно, в традиционном классическом варианте технологии эффективному протеканию химической реакции между кислородом и сероводородом, содержащимся в нефти, в присутствии катализатора

благоприятствуют повышенные значения температуры и давления, которые желательно поддерживать такими, чтобы обеспечить полное растворение кислорода и азота воздуха в нефти для проведения реакции в гомогенной среде. Эти параметры в целом определяются параметрами откачки СВН: высокая температура обусловливается особенностью добычи и подготовки СВН, а давление в целом определяется сопротивлением нефтепровода при определённых расходах откачиваемой нефти. Марки насосных агрегатов, откачивающих товарную нефть с объектов подготовки СВН, представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.1 – Физико-химические свойства нефти

Наименование показателя	Место отбора			
	УПСВН «Каменка», узел учета нефти	УПСВН «Кармалка», узел учета нефти	УПСВН «Ашальчи», узел учета нефти	Смесь УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7
Значение показателя				
Вязкость динамическая при 15,6 °C, мПа·с	530	600	5420	880
при 20 °C, мПа·с	380	430	3450	620
при 75 °C, мПа·с	20	24	80	34
Плотность при 15,6 °C, кг/m ³	940	944	967	948
при 20 °C, кг/m ³	935	940	964	945
при 75 °C, кг/m ³	900	904	932	910
Массовая доля воды, % масс	0,2	0,28	0,30	0,15
Массовая доля серы, %	3,9	4,5	4,5	-
Массовая доля смол, %	20	28	28	-
Массовая доля асфальтенов, %	4	5,6	5,5	-
Массовая доля парафина, %	4	3,1	1,6	-

Таблица 2.2 – Фракционный состав нефти

Наименование пробы	Температура начала кипения, °C	Выход фракций, % об., до температуры, °C									
		80	100	120	140	160	180	200	220	240	260
УПСВН «Каменка» СИКН	127	-	-	-	-	2,0	4,0	5,0	7,5	9,5	13,0
УПСВН «Кармалка» СИКН	121	-	-	-	2,0	3,0	5,0	7,0	10,0	12,5	15,0
Смесь УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7	82	-	-	2	2,5	4,5	5,0	7,0	9,0	12,0	14,0
УПСВН «Ашальчи» СИКН	124	-	-	-	-	1	2	2,5	4,5	7,0	9,0
										14,0	25,0

Таблица 2.3 – Марки товарных насосов

Установки подготовки нефти	Позиция на схеме	Марка насосов
УПСВН «Каменка»	H-2/1	УВВ34,2/6,3-123,8/1,6
	H-2/2	УВВ34,2/6,3-123,8/1,6
	H-2/3	ЦНС180×255
УПСВН «Кармалка»	H-2/1	2BB34,2/6,3-123,8/1,6
	H-2/2	2BB34,2/6,3-123,8/1,6
	H-2/3	2BB34,2/6,3-123,8/1,6
УПСВН «Ашальчи»	H-3/1	ЦНС105×294
	H-3/2	ЦНС60×330
УПСВ-7 «Ашальчи»	H-2/1	ЦНСАнт-60-330
	H-2/2	УВН55/25

Общая схема сбора нефти с рассматриваемых промысловых установок представлена на рисунке 2.2. Товарная СВН с УПСВН «Каменка» откачивается по существующему напорному теплоизолированному нефтепроводу $\varnothing 219\times8$ и $L=10$ км в буферные резервуары УПВСН-2 «Кутема». При расходе СВН 2534 т/сут давление откачки на УПСВН «Каменка» составляет 0,7 МПа (изб.). Среднее расчётное время пребывания СВН в нефтепроводе составляет 2,76 часа. Результаты поверочного гидравлического расчёта приведены в таблице 2.4.

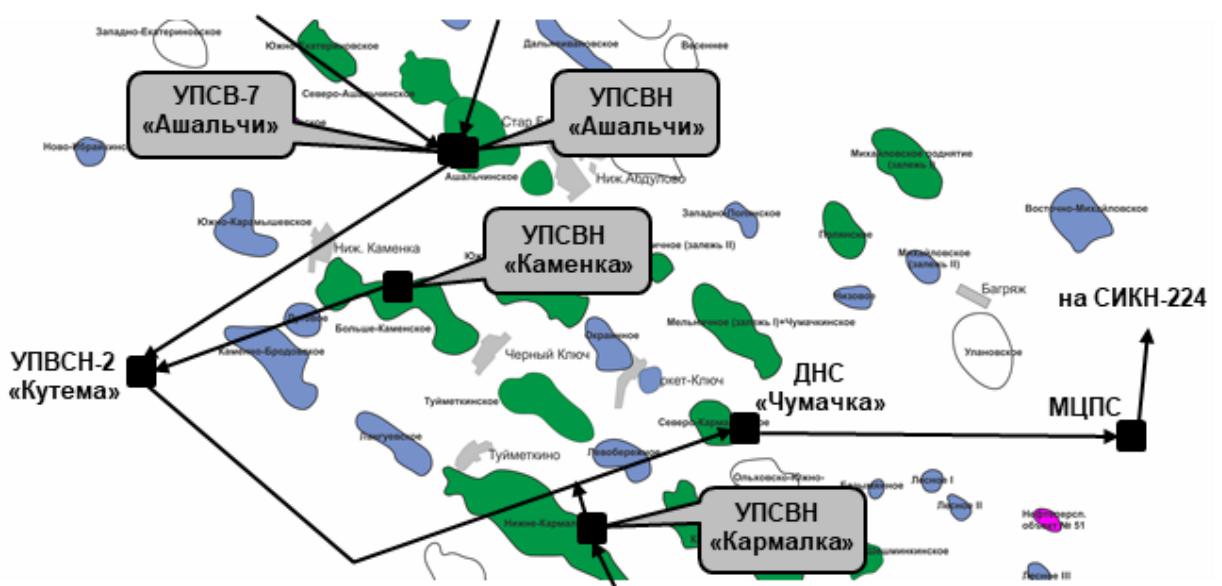


Рисунок 2.2 – Общая схема сбора СВН

Таблица 2.4 – Результаты гидравлического расчёта напорного нефтепровода «УПСВН «Каменка» – УПВСН-2 «Кутема»

Наименование показателя	Значение показателя
Длина трубопровода, км	10
Диаметр и толщина стенки трубопровода	219×8
Исполнение	подземное - теплоизоляция
Отметки по высоте, м:	
- начальная отметка	158
- максимальная отметка	158
- конечная отметка	141
Расход СВН, т/сут	2534
Начальная температура СВН, °C	75
Конечная температура СВН, °C	71
Давление на входе в резервуары УПВСН-2 «Кутема» (изб.), МПа	0,1
Давление откачки на УПСВН «Каменка» (изб.), МПа	0,7

Товарная СВН с УПСВН «Кармалка» откачивается по существующему напорному теплоизолированному нефтепроводу $\varnothing 219 \times 8$ и $L = 0,7$ км в нефтепровод «Кутема – Чумачка». При расходе СВН 2684 т/год давление откачки на УПСВН «Кармалка» составляет 0,33 МПа (изб.). Среднее расчётное время пребывания СВН в нефтепроводе составляет 11 минут. Результаты поверочного гидравлического расчёта приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Результаты гидравлического расчёта напорного нефтепровода «УПСВН «Кармалка» – нефтепровод «Кутема – Чумачка»

Наименование показателя	Значение показателя
Длина трубопровода, км	0,7
Диаметр и толщина стенки трубопровода	219×8
Исполнение	подземное - теплоизоляция
Отметки по высоте, м:	
начальная отметка	121
максимальная отметка	121
конечная отметка	104
Расход СВН, т/сут	2684
Начальная температура СВН, °C	76
Конечная температура СВН, °C	75
Потери давления в нефтепроводе, МПа	0,05
Давление откачки на УПСВН «Кармалка» (изб.), МПа	0,33

Товарная нефть по подземному нефтепроводу «Ашальчи-Кутема» протяжённостью 16 км (1-ый участок трубопровода - 219x8 длиной 9 км, 2-ой участок – 325x8 длиной 7 км) без теплоизоляции и внутреннего покрытия поступает на УПСВН-2 «Кутема». Среднее расчётное время пребывания нефти в нефтепроводе составляет 18,24 часа. Результаты поверочного гидравлического расчёта приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Результаты гидравлического расчёта напорного нефтепровода «УПСВН «Ашальчи» – УПСВН-2 «Кутема»

Наименование показателя	Значение показателя	
Длина трубопровода, км	9	7
Диаметр и толщина стенки трубопровода	219×8	325×8
Исполнение	подземное - без теплоизоляции	
Отметки по высоте, м:		
начальная отметка		108
максимальная отметка		148
конечная отметка		138
Расход нефти, т/сут		996
Начальная температура нефти, °С		57
Конечная температура нефти, °С		28
Потери давления в нефтепроводе, МПа		0,7
Давление откачки на УПСВН «Ашальчи» (изб.), МПа		1,7

Таким образом, оценивая существующие параметры откачки нефти на данных объектах с точки зрения применения технологии каталитической очистки нефти в трубопроводах можно констатировать, что на УПСВН «Каменка» и УПСВН «Ашальчи» существующее давление на начальном участке нефтепровода является достаточно высоким, что благоприятствует растворению в нефти кислорода при использовании его в качестве окислителя сероводорода. На УПСВН «Кармалка» давление откачки СВН довольно низкое, однако на данном объекте массовая доля сероводорода в нефти относительно мала, что потребует также относительно небольшого количества кислорода для проведения процесса окисления. Для данного объекта также характерно то, что откачка нефти осуществляется в трубопровод до ДНС «Чумачка». Поэтому с целью исключения

там газовых выбросов, обусловленных сепарацией остаточных газов, в основном азота с извлечёнными из нефти углеводородами, возможна подача в трубопровод для окисления сероводорода обогащённого кислородом воздуха. Для компенсации малого времени пребывания нефти в трубопроводе, характерного для УПСВН «Кармалка», использование обогащенного кислородом воздуха также может оказаться полезным.

Следует также отметить, что имеющееся на объектах насосное оборудование может обеспечить, в случае возникновения необходимости, дополнительное повышение давления для возможности осуществления процесса каталитической очистки нефти от сероводорода в трубопроводах.

Имеющиеся повышенные температуры откачиваемой нефти также благоприятствуют проведению процесса каталитической очистки нефти в трубопроводах. Самая низкая температура нефти (57°C) наблюдается на УПСВН «Ашальчи» вследствие смешения СВН с холодной угленосной нефтью, там же фиксируется максимальная для данных объектов массовая доля сероводорода в продукции. Однако там же имеется наибольший запас времени на осуществление процесса.

Таким образом, в целом можно утверждать, что для рассмотренных объектов одни параметры в определённой мере компенсирует не совсем благоприятное влияние других.

2.2 Проведение лабораторных исследований вариантов каталитической очистки СВН от сероводорода, оценка влияния на свойства нефти

Были проведены исследования эффективности двух катализаторов сероочистки, предоставленных ООО «Заволжский химический завод органического синтеза»: динатриевая соль дисульфокислоты фталоцианина кобальта (ТУ 6-09-5508-80) и катализатор сероочистки КС-ФК в виде раствора (ТУ 20.59.56-002-13216670-2019). В качестве сравнения была использована каталитическая композиция сероочистки «ИВКАЗ марки «ИВКАЗ-ВАР».

Исследования эффективности катализаторов на первом этапе проводились с пробой товарной нефти, отобранной на УПВСН «Андреевка» НГДУ «Нурлатнефть», с исходной массовой долей сероводорода 311 млн^{-1} .

Исследования проводились следующим образом: в бутылку объёмом 500 см^3 наливали 200 г нефти, после чего дозировали расчетное количество катализитического комплекса, представляющего собой водный раствор катализатора в 25 % растворе аммиака. Закрыв плотно бутылку, пробу интенсивно встряхивали вручную в течение 1-2 минут и помещали на лабораторный встряхиватель (например, шейкер Promax 2020) для перемешивания нефти с КТК и воздушной средой в объеме бутылки. Перемешивание осуществляли при комнатной температуре. Частота качаний шейкера составляла 200 качаний в минуту. Через 30 минут от начала перемешивания определяли массовую долю сероводорода в нефти по методике выполнения измерений [146], разработанной в институте «ТатНИПИнефть». Следует отметить, что количество кислорода, содержащийся в бутылке, способно снизить концентрацию сероводорода в нефти примерно на 950 млн^{-1} по стехиометрии реакции.

Результаты исследований представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Результаты исследований каталитической очистки нефти

Наименование катализатора	Массовая доля катализатора, % масс.	Удельный расход КТК, $\text{дм}^3/\text{т}$	Массовая доля сероводорода в нефти, млн^{-1}	
			исходная	конечная
1	2	3	4	5
Динатриевая соль дисульфокислоты фталоцианина кобальта				32
Катализатор сероочистки КС-ФК в виде раствора	1,0	1,0	311	22
Каталитическая композиция сероочистки «ИВКАЗ марки «ИВКАЗ-ВАР»				12

Из данных, представленных в таблице 2.7, видно, что катализаторы динатриевая соль дисульфокислоты фталоцианина кобальта и КС-ФК в виде

раствора показали чуть меньшую эффективность по сравнению с катализитической композицией сероочистки ИВКАЗ марки «ИВКАЗ-ВАР».

На следующем этапе эксперименты проводились на товарной нефти, отобранный на СИКН УПСВН «Каменка». Исследования осуществлялись методом, описанным выше за исключением времени перемешивания и удельного расхода КТК [147]. Результаты приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Результаты исследований нефти с УПСВН «Каменка»

Наименование катализатора	Время перемешивания, час	Удельный расход КТК, дм ³ /т	Массовая доля сероводорода в нефти, млн ⁻¹	
			исходная	конечная
Динатриевая соль дисульфокислоты фталоцианина кобальта	0,5	0,3	189	108
	1,5	0,3	171	91
	0,5	1,0	158	32
Катализатор сероочистки КС-ФК в виде раствора	0,5	0,3	189	66
	1,5	0,3	171	71
	0,5	1,0	158	2
Катализитическая композиция сероочистки «ИВКАЗ марки «ИВКАЗ-ВАР»	0,5	0,3	189	96
	1,5	0,3	171	77
	0,5	0,5	145	25
	0,5	1,0	158	6

Увеличение времени перемешивания при одном и том же удельном расходе катализатора не дает достаточного эффекта для снижения массовой доли сероводорода. Связано это, скорее всего, с дезактивацией катализатора под воздействием сероводорода или из-за взаимодействия его с другими веществами, содержащимися в нефти. Поэтому проведение экспериментов при более длительном времени перемешивания являлось нецелесообразным.

Исследования смеси нефти УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи», а также товарной нефти, отобранный на СИКН УПСВН «Кармалка», проводились с использованием катализитической композиции сероочистки «ИВКАЗ марки

«ИВКАЗ-ВАР» ввиду его достаточно высокой эффективности, доступности и производства в промышленном объеме.

Результаты анализа смеси нефти с Ашальчинского месторождения и УПСВ-7 приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Результаты исследований смеси нефти УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи»

Наименование катализатора	Время перемешивания, час	Удельный расход КТК, дм ³ /т	Массовая доля сероводорода в нефти, млн ⁻¹	
			исходная	конечная
Каталитическая композиция сероочистки «ИВКАЗ марки «ИВКАЗ-ВАР»	0,5	1,0	300	85
	0,5	2,0	306	15

При удельном расходе КТК равном 2,0 дм³/т достигнуто снижение массовой доли сероводорода ниже 20 млн⁻¹. Высокий объём дозирования каталитического комплекса обусловлен проведением исследований при атмосферном давлении (справедливо для всех нефтей, анализируемых в данных экспериментах). Увеличение давления способствует повышению абсорбции кислорода воздуха в объеме нефти и соответственно более глубокому каталитическому окислению сероводорода.

Результаты исследований сверхвязкой нефти, отобранный на СИКН УПСВН «Кармалка», приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Результаты исследований товарной нефти УПСВН «Кармалка»

Наименование катализатора	Время перемешивания, час	Удельный расход КТК, дм ³ /т	Массовая доля сероводорода в нефти, млн ⁻¹	
			исходная	конечная
Каталитическая композиция сероочистки «ИВКАЗ марки «ИВКАЗ-ВАР»	0,17	0,3	51	22

Среднее расчётное время пребывания товарной нефти УПСВН «Кармалка» в выкидном нефтепроводе составляет порядка 10 минут до его смешения с потоком нефти «Кутема-Чумачка». Следовательно, время перемешивания в ёмкости нефти и катализатора в лабораторных экспериментах было принято равным 10 минутам.

В целом, катализаторы сероочистки КС-ФК и «ИВКАЗ-ВАР» показали хорошую эффективность. Для более точного моделирования в лабораторных условиях процесса каталитического окисления сероводорода в сверхвязких нефтях необходимы дальнейшие исследования, которые рассмотрены далее.

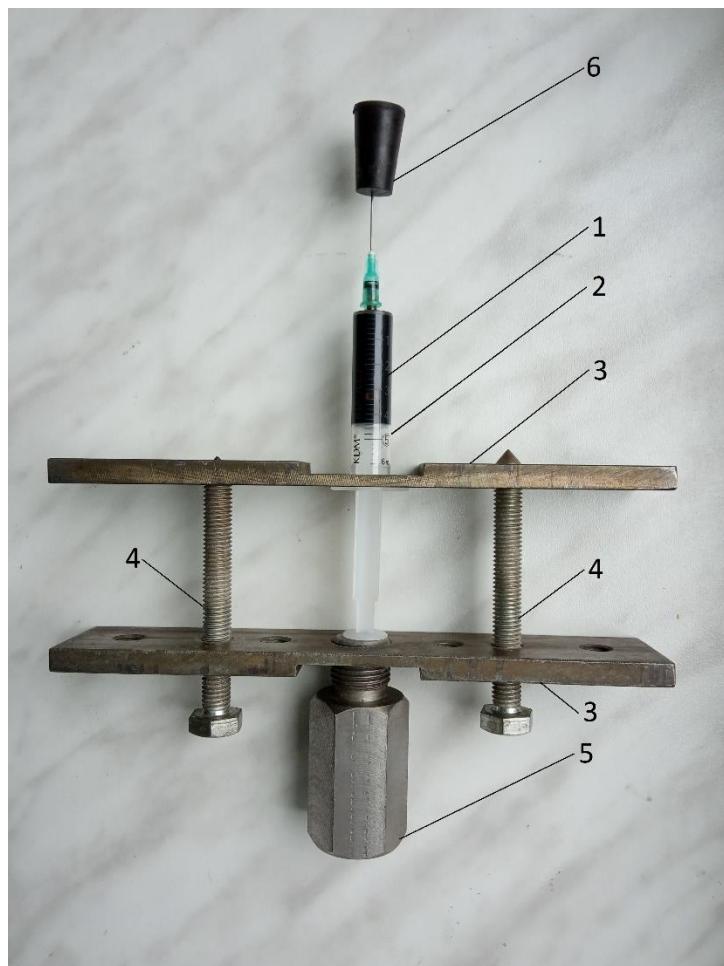
Каталитическая очистка СВН, как предусматривается, сводится к окислению сероводорода в присутствии жидкофазного катализатора непосредственно в нефтепроводе. Окислительным агентом является кислород. В экспериментах его получали с помощью лабораторного генератора водорода типа «ГВ16.600осч». Кислород на данном приборе образуется как побочный продукт и сбрасывается в воздух. Чистота его определена с помощью хроматографа и составляет порядка 93 %. Результаты экспериментов с нефтью, отобранной на СИКН УПСВН «Каменка», приведены в таблице 2.11. В качестве вещества, ускоряющего химическую реакцию, использован катализатор сероочистки марки «ИВКАЗ-ВАР».

Исследования вида I проводились следующим образом: в шприц 2 (рисунок 2.3) помещали для интенсификации последующего перемешивания стеклянные шарики диаметром 3 мм. в количестве 10 шт., отбирали сверхвязкую нефть 1, по разнице до и после отбора фиксировали массу пробы и в зависимости от её величины дозировали микрошприцем требуемое количество КТК. Затем в этот же шприц принимали требуемый объём кислорода, после чего герметизировали систему, надевая на кончик иглы резиновую пробку 6. Шприц устанавливали между двумя пластинами 3 и фиксировали с помощью винтов 4. Давление в шприце создавали перемещением по резьбе штока 5, всю сборку встряхивали вручную в течение 1-2 минут, помещали для перемешивания в баню-шайкер и терmostатировали при 40 °C.

Таблица 2.11 – Результаты исследования нефти УПСВН «Каменка»

Вид экспери-ментов	Удельный расход катализатора, дм ³ /т	Расход кислорода (избыток), %	Время перемешивания, мин	Массовая доля сироводорода в нефти, млн ⁻¹		Эффективность, %	Примечание
				исходная	конечная		
I	0,3	20	10	168	122	27	Перемешивание осуществлялось под давлением в шприце в бане-шайкере при температуре 40 °C (средство, интенсифицирующее перемешивание – стеклянные шарики диаметром 3 мм., 10 шт.)
	0,3	20	20		77	54	
	0,3	20	30		74	56	
	1,0	20	10		64	62	
	1,0	20	20		35	87	
	1,0	20	30		22	79	
	1,0	100	10		58	65	
	1,0	100	20		52	69	
	1,0	100	30		0	100	
II	1,0	20	10	167	55	67	Перемешивание осуществлялось при атмосферном давлении и комнатной температуре на шайкере Promax 2020 (средство, интенсифицирующее перемешивание – стеклянные шарики диаметром 3 мм., 10 шт.)
	1,0	20	20		28	83	
	1,0	20	30		19	89	
III	1,0	70	10	175	16	91	Перемешивание осуществлялось при атмосферном давлении и комнатной температуре на шайкере Promax 2020 (средство, интенсифицирующее перемешивание – свинцовые шарики массой 2 г., 5 шт.)
	1,0	70	20		8	95	
	1,0	70	30		0	100	
	1,0	20	10	164	31	81	
	1,0	20	20		21	87	
	1,0	20	30		13	92	
IV	1,0	20	10	174	26	85	Перемешивание осуществлялось под давлением в шприце в бане-шайкере при температуре 40 °C (средство, интенсифицирующее перемешивание – свинцовые шарики массой 2 г., 5 шт.)
	1,0	20	20		18	90	
	1,0	20	30		17	90	

Через определенный промежуток времени от начала перемешивания определяли массовую долю сероводорода в нефти по методике выполнения измерений [146], разработанной в институте «ТатНИПИнефть». Давление, создаваемое при ручном сдавливании поршня в шприце, рассчитали по уравнению Клайперона – оно составило порядка 0,5 МПа (изб.). В эксперименте с помощью штока 5 создавалось предположительно большее давление. Достигнуто снижение массовой доли сероводорода ниже 20 млн^{-1} только после перемешивания в течение 30 минут и при большом избытке кислорода.



1 – нефть; 2 – шприц; 3 – пластины; 4 – винты; 5 – поршень; 6 – резиновая пробка.

Рисунок 2.3 – Приспособление для создания давления

Вид II экспериментов проводился по аналогии с вышеописанным, за исключением того, что перемешивание на шейкере осуществлялось при атмосферном давлении, а не избыточном. Вследствие этого в шприце сохраняется

свободное газовое пространство, за счет чего перемешивание жидкости происходит интенсивнее и, несмотря на пониженное давление, кислород эффективнее распределяется в нефти и расходуется на реакцию. Также достигнуто снижение массовой доли сероводорода ниже 20 млн^{-1} после 30 минут встряхивания при 20 % избытке кислорода по отношению к стехиометрии.

Эксперимент по виду III аналогичен предыдущему с тем отличием, что в качестве вспомогательного средства для перемешивания вместо стеклянных использованы свинцовые шарики, покрытые пленкой. Применение их способствовало более глубокой очистке нефти от сероводорода. Связано это с более интенсивным перемещением свинцовых шариков в объеме сверхвязкой нефти при встряхивании проб и качании на шейкере, обусловленным большей разностью плотностей сред по сравнению со стеклянными шариками, и, как следствие, усиливалось как перемешивание жидкости, так и дробление кислорода с образованием мелких пузырьков в её толще. Таким образом, дополнительно увеличивалась площадь контакта и, соответственно, скорость окисления сероводорода.

Вид IV экспериментов проводился аналогично виду I, только в качестве средства для перемешивания использовались свинцовые шарики. По истечении 20 минут после начала встряхивания массовая доля сероводорода снизилась до значения ниже 20 млн^{-1} .

Основным лимитирующим фактором процесса окисления сероводорода во всех видах экспериментов являются ограничения по массообмену, т.е. возможности «доставки» требуемых для окисления молекул кислорода к молекулам сероводорода. Данная проблема решается путём применения средств, способствующих более качественному перемешиванию.

Результаты исследований нефти, отобранный на СИКН УПСВН «Кармалка», приведены в таблице 2.12. Достигнуто снижение массовой доли сероводорода с 53 до 26 млн^{-1} . Для снижения менее 20 млн^{-1} следует незначительно увеличить удельный расход катализатора или кислорода.

Таблица 2.12 – Результаты исследования нефти УПСВН «Кармалка»

Удельный расход катализатора, дм ³ /т	Расход кислорода (избыток), %	Время перемешивания, мин	Массовая доля сероводорода в нефти, млн ⁻¹		Примечание
			исходная	конечная	
0,3	20	10	53	26	Перемешивание осуществлялось под давлением в шприце в бане-шайкере при температуре 40 °C (средство, интенсифицирующее перемешивание – свинцовые шарики массой 2 г., 5 шт.)

Результаты исследований, проведённых на смеси нефти с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» приведены в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Результаты исследования смеси нефти

Удельный расход катализатора, дм ³ /т	Расход кислорода (избыток), %	Время перемешивания, мин	Массовая доля сероводорода в нефти, млн ⁻¹		Примечание
			исходная	конечная	
1	2	3	4	5	6
1,0	20	30	328	33	Перемешивание осуществлялось при атмосферном давлении и комнатной температуре в шайкере Promax 2020 (средство, интенсифицирующее перемешивание – свинцовые шарики массой 2 г., 5 шт.)
2,0	20	30	328	9	

При удельном расходе катализитической композиции 2,0 дм³/т массовая доля сероводорода снизилась с 328 до 9 млн⁻¹. Относительно большая дозировка КТК обусловлена, по всей видимости, физико-химическими свойствами нефти, добываемой на Ашальчинском поднятии СВН. Так, вязкость смеси нефти с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» выше, чем нефти, отобранный на УПСВН

«Каменка» или УПСВН «Кармалка». Поэтому для полного распределения катализатора в объеме СВН необходимо более эффективное перемешивание, что может быть достигнуто в условиях установок подготовки нефти.

Проведены лабораторные исследования по влиянию добавления кислорода и КТК на показатели качества товарной СВН. Эксперименты проведены с пробой нефти, отобранной на СИКН УПСВН «Каменка». В таблице 2.14 показаны изменения массовой доли воды и массовой концентрации хлористых солей до и после дозирования раствора катализатора и кислорода.

Таблица 2.14 – Результаты лабораторных исследований

Место отбора	Массовая доля воды, %		Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	
	до	после	до	после
УПСВН «Каменка»	0,1	0,1	13,5	13,5

По результатам лабораторных анализов установлено, что добавление кислорода и КТК практически не влияет на показатели массовой доли воды и массовой концентрации хлористых солей. Также отсутствует значительного влияния на показатель давления насыщенных паров, что было подтверждено расчётами в специализированной программе для моделирования технологических процессов.

2.3 Проработка вариантов каталитической очистки СВН от сероводорода при транспорте по трубопроводам: расчет и подбор параметров очистки

В качестве доступного и относительно дешёвого окисляющего агента можно использовать воздух, вернее содержащийся в нём кислород, или же технический кислород с незначительным количеством примесей, полученный на специальных установках. Вариант с применением воздуха приведен на рисунке 2.4.

На всех рассматриваемых УПСВН процесс очистки нефти от сероводорода может быть осуществлен аналогичным образом. В поток нефти подается расчетное количество КТК, затем они перемешиваются в товарном насосе и, пройдя через СИКН, поступают в смеситель, куда также подается воздух. Далее подготовленная нефть идет в систему нефтесбора. По мере прохождения нефтепровода протекает реакция окисления сероводорода.

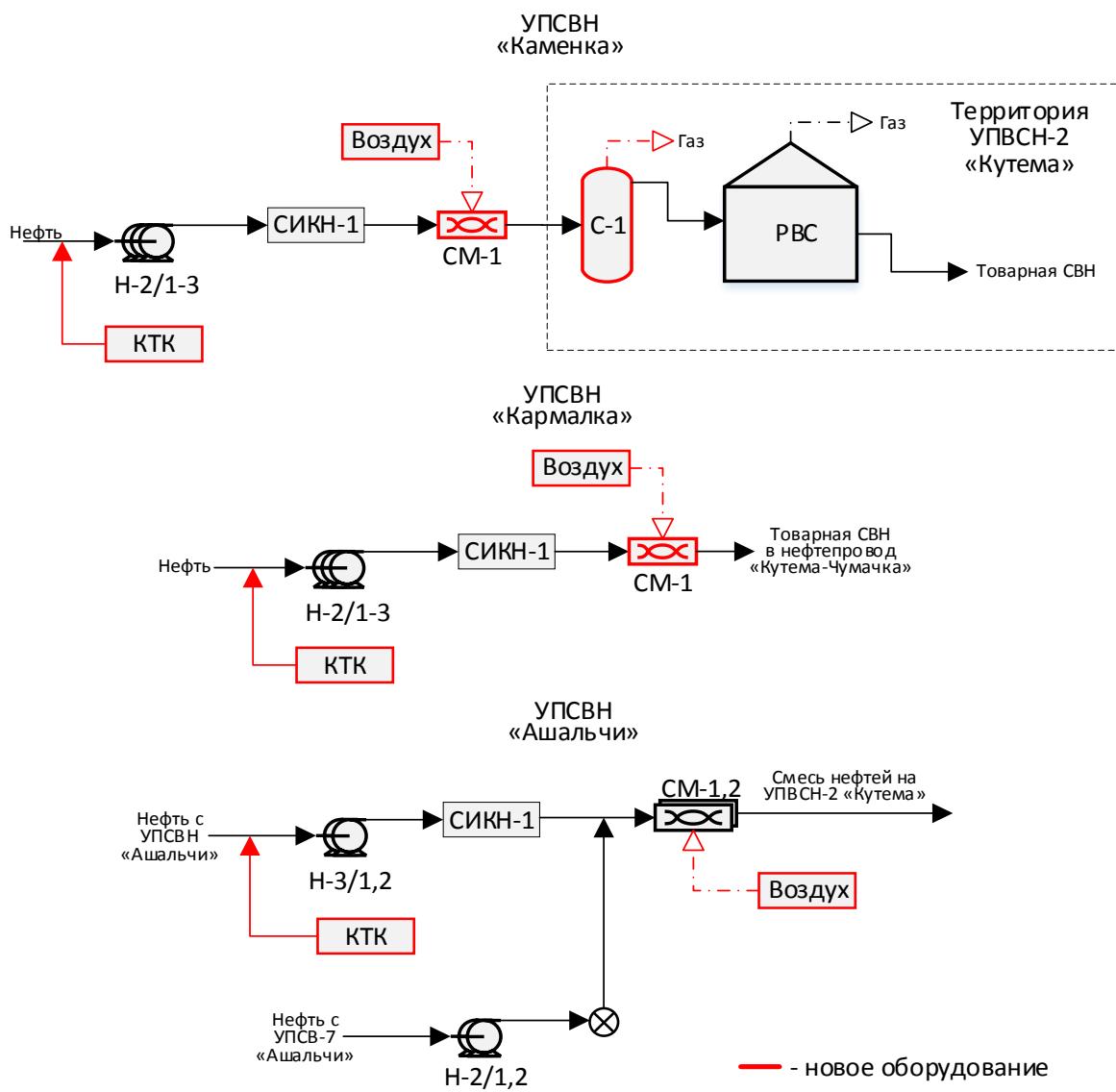
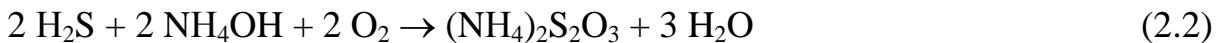


Рисунок 2.4 – Принципиальная технологическая схема окисления сероводорода с применением воздуха

Данный процесс в основном происходит с высокой скоростью в органической фазе с образованием элементной серы по необратимой реакции [127]:



Часть сероводорода (до 15 %) окисляется до тиосульфата аммония по реакции:



Объем кислорода для окисления сероводорода определяется по формуле:

$$V = n \times V_m, \quad (2.3)$$

где n – количество вещества, моль; V_m – молярный объём, л/моль.

Количество вещества определяется по формуле:

$$n = \frac{m}{M}, \quad (2.4)$$

где m – масса вещества, г; M – молярная масса, г/моль.

Используя вышеописанные реакции и формулы, рассчитан расход воздуха для условия работы установки прямого окисления на УПВСН-2 «Кутема», который составляет порядка $165 \text{ м}^3/\text{ч}$ для снижения массовой доли сероводорода с 350 до 15 млн⁻¹. Однако, на УПВСН-2 «Кутема» воздух подается с расходом до $350 \text{ м}^3/\text{ч}$. Данный перерасход воздуха обусловлен, по всей видимости, кинетическими факторами для необходимости завершения процесса за ограниченный промежуток времени. Учитывая этот факт, ожидаемый расход воздуха для условий УПВСН «Каменка» составит $100 \text{ м}^3/\text{ч}$, УПСВН «Кармалка» – $40 \text{ м}^3/\text{ч}$, УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» – $120 \text{ м}^3/\text{ч}$.

На УПСВН дополнительно потребуется использование компрессорного оборудования, узла приёма и хранения раствора каталитического комплекса, смесителя (кроме УПСВН «Ашальчи»), а на УПСВН «Каменка» также сепаратора. Монтаж сепаратора обусловлен наличием свободного газа на конечном участке нефтепровода (перед РВС), составляющего, согласно расчётам, до $110 \text{ м}^3/\text{ч}$. Выделившийся газ возможно направить на факел, при этом возникает потеря легких углеводородов. Также будет выделяться газ из нефти по мере снижения давления в напорном нефтепроводе от УПСВН «Кармалка» в

количестве до 70 м³/ч, от УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» – 150 м³/ч. Товарная нефть от УПСВН «Кармалка» поступает на ДНС «Чумачка», где сепарация не осуществляется, поэтому недопустимо содержание в ней свободного газа. Смесь нефти с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» поступает в буферные емкости на УПСВН-2 «Кутема», в результате чего возникает проблема с потерей легких углеводородов и с утилизацией выделяющегося газа.

Применение воздуха также приведет к росту гидравлических сопротивлений в напорном нефтепроводе, в результате чего возрастет нагрузка на товарные насосы.

Для исключения вышеописанных проблем целесообразно применить кислород высокой чистоты, получаемый на специальных установках или поставляемый в жидком виде как товарный продукт. Используя реакции 2.1, 2.2 и формулы 2.3, 2.4, рассчитан расход кислорода для каждого объекта. Так, для окисления сероводорода на УПСВН «Каменка» потребуется до 10 нм³/ч кислорода, на УПСВН «Ашальчи» – до 12 нм³/ч, на УПСВН «Кармалка» – до 4 нм³/ч (с учётом 20% избытка кислорода). Данные расходы приведены на год максимальной добычи нефти на каждой УПСВН. Достаточность этих относительно невысоких расходов кислорода подтверждается лабораторными исследованиями.

Вариант с использованием кислорода высокой чистоты приведен на рисунке 2.5. Подготовленная нефть, пройдя через товарные насосы и СИКН, поступает в статический смеситель. Необходимо предусмотреть обвязку смесителей на поочередную (один в работе, другой – резервный) или параллельную работу.

В смеситель также подается кислород чистотой не менее 90 %. Расход кислорода устанавливается и регулируется пропорционально расходу нефти и содержанию в ней сероводорода. В условиях допустимой работы товарных насосов по перекачки нефти с небольшой долей свободной газовой фазы предусматривается возможность подачи кислорода на их прием, что позволяет исключить из технологии дожимной компрессор (на схеме не показан). Кислород возможно получать на специальных установках, например, по технологии

короткоцикловой адсорбции или привозить автоцистернами и хранить в сжиженном виде.

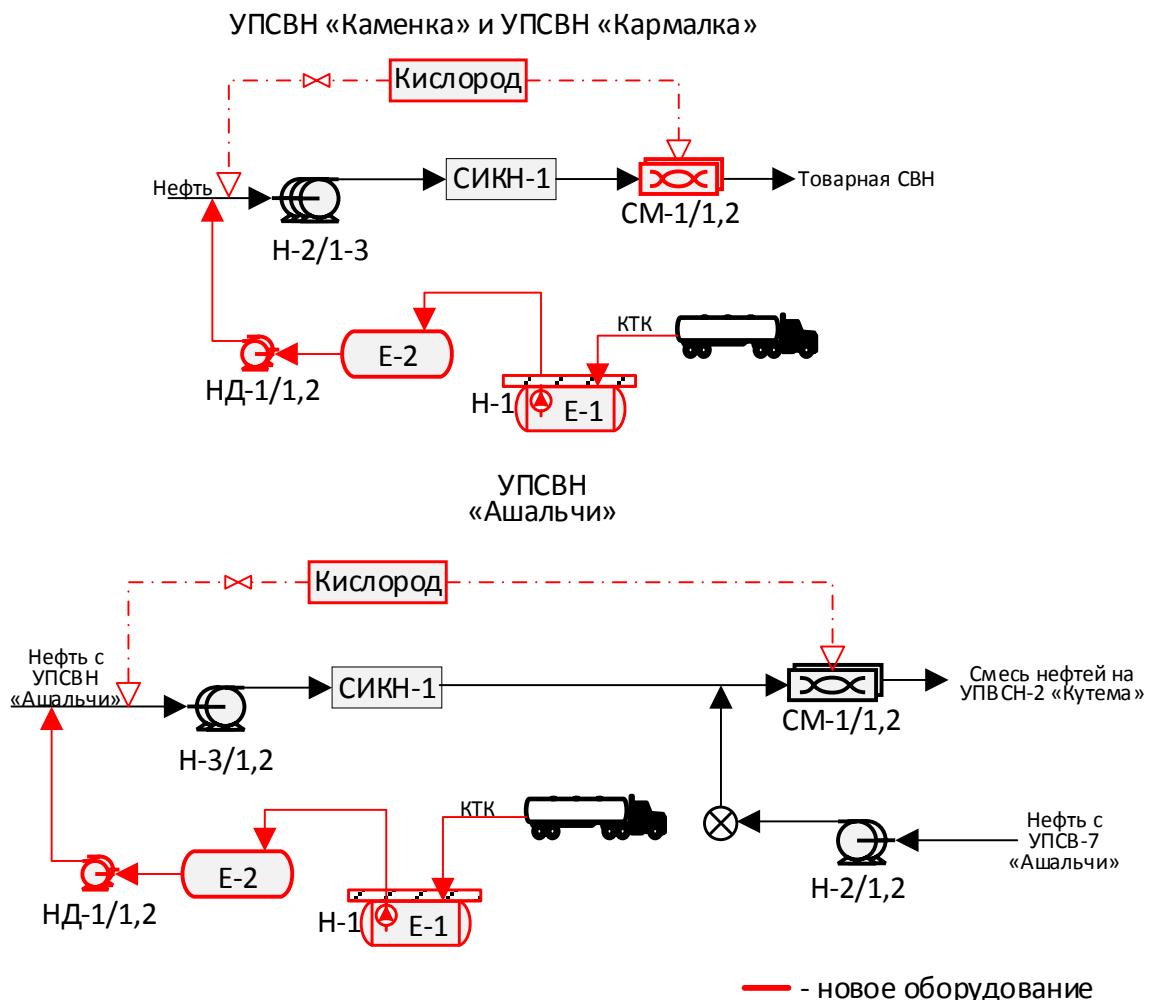


Рисунок 2.5 – Принципиальная технологическая схема окисления сероводорода с применением кислорода

Раствор КТК, приготовленный в условиях УПСВН и хранящийся в подземной емкости Е-1 (либо в целях экономии оборудования приготавляемый предположительно на УПВСН-2 «Кутема» или объектах ООО «Татнефть-Нефтехимсервис», доставляемый автоцистернами) полупогружным насосом откачивается в буферную емкость Е-2. Для эффективного перемешивания на прием товарных насосов из буферной емкости дозировочным насосом типа НД

вводится раствор КТК из расчета 0,3–2,0 дм³ на 1 т нефти. Дозировка корректируется в процессе эксплуатации. После смесителей нефть направляется в систему нефтесбора.

2.4 Моделирование процессов растворения и сепарации кислорода, определение интервалов допустимых параметров технологии (температура, давление, концентрация кислорода и т.д.)

Определение оптимальных технологических параметров процесса окисления кислородом сероводорода, содержащегося в подготовленной нефти, обусловлено необходимостью создания условий для максимального растворения кислорода в нефти, исключающих возможность формирования и длительного присутствия газовых зон со свободным кислородом в нефтяном потоке и образования взрывоопасных сред, и обеспечения качественной нейтрализации сероводорода. В качестве объектов моделирования выбраны УПСВН «Каменка», где имеются наиболее благоприятные условия для реализации технологической операции по очистке нефти от сероводорода каталитическим окислением с использованием технического кислорода, и, как вариант, УПСВН «Ашальчи». В настоящее время нефть с УПСВН «Ашальчи» смешивается с потоком нефти УПСВ-7 «Ашальчи» и направляется на окончательную подготовку на УПВСН «Кутема». Однако предполагается реконструкция УПСВ-7 «Ашальчи» до УПН, а на УПСВН «Ашальчи» возможно использование технологии очистки нефти от сероводорода с применением кислорода высокой чистоты, что позволяет направить смесь нефти в напорный нефтепровод УПВСН «Кутема»-ДНС «Чумачка». Данное техническое решение позволит дополнительно загрузить установку прямого окисления на УПВСН «Кутема» нефтью, откачиваемой с УПВСН «Андреевка», что приведет к снижению подачи нейтрализатора сероводорода на УПВСН «Кутема» в поток нефти с УПВСН «Андреевка».

Использование технологии отдувки нефти в десорбционной колонне на УПСВН «Каменка» и УПСВН «Ашальчи» имеет ограничения ввиду отсутствия

системы газосбора. Применение технологии очистки нефти реагентами-нейтрализаторами по экономическим показателям уступает прямому окислению и ведет к ухудшению качества нефти в связи с использованием как основного компонента в своем составе формальдегида и его производных, наличие которых вызывает риски образования отложений в технологических узлах установок переработки нефти.

Моделирование процесса растворения кислорода в нефти осуществлялось в программном комплексе Aspen HYSYS. В качестве модельной рассматривалась гипотетическая нефть по своим свойствам и составу соответствующая характеристикам нефти с УПСВН «Каменка», УПСВН «Ашальчи», и смеси УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» (таблицы 2.1 и 2.2).

Известно, что скорость большинства химических реакций увеличивается с повышением температуры. Подготовка СВН осуществляется при температуре порядка 65-85 °C, что обусловлено особенностью её добычи. Однако за счёт смешения СВН с УПСВН «Ашальчи» с более холодной угленосной нефтью с УПСВ-7 «Ашальчи» температура смеси снижается до 58 °C, что приводит к увеличению времени взаимодействия кислорода с сероводородом.

Ниже приведен расчет изменения температуры товарной нефти, подготавливаемой на УПСВН «Каменка» и смеси нефти с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи», в результате протекания химической реакции между кислородом и сероводородом в присутствии водоаммиачного раствора с катализатором.

Согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект реакции ΔH^0 равен разности суммы энталпий образования продуктов реакции ΔH_f^0 прод. и суммы энталпий образования исходных веществ ΔH_f^0 исх. с учетом стехиометрических коэффициентов v_i , то есть:

$$\Delta H^0 = \sum (v_i \Delta H_f^0)_{\text{прод.}} - \sum (v_i \Delta H_f^0)_{\text{исх.}} \quad (2.5)$$

Значения стандартных энталпий образования веществ приведены в таблице 2.15.

Таблица 2.15 – Значения стандартных энталпий образования веществ

Соединение	H ₂ S _(г)	NH _{3(ж)}	O _{2(г)}	S _(к)	NH ₄ OH _(ж)	(NH ₄) ₂ S ₂ O _{3(к)}	H ₂ O _(ж)
ΔH _f ⁰ , кДж/моль	-20,9	-69,87	0	0	-366,2	-1117,13*	-285,83

* - определен путём моделирования гипотетического компонента в специализированной программе Aspen HYSYS

Используя формулу 2.5 и значения энталпий образования веществ из таблицы 2.15, определяется тепловой эффект, который составляет для химической реакции 2.1 значение минус 550,86 кДж, а для реакции 2.2 – минус 1200,42 кДж. Далее можно оценить количество тепла, выделившегося в ходе реакции. Так, при полном окислении сероводорода в подготовленной нефти, соответствующий году максимальной добычи продукции скважин на УПСВН «Каменка», образуется 291 МДж теплоты, в нефти УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» – 180 МДж. Данная энергия повысит температуру нефти на УПСВН «Каменка» на 1 °C, с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» на 0,8 °C.

Привнесением тепловой энергии с кислородом, образованной за счёт его сжатия на компрессорной установке в варианте получения его на кислородной станции, пренебрегаем, так как теплоёмкость газа намного ниже теплоемкости жидкости и расход кислорода во много раз ниже расхода нефтяного потока.

Таким образом, температура товарной нефти с УПСВН «Каменка» и УПСВН «Ашальчи» в результате экзотермической реакции окисления сероводорода повысится незначительно, что свидетельствует об отсутствии необходимости предпринимать дополнительные меры по снижению температуры нефти.

Количество подаваемого в поток нефти кислорода зависит от массовой доли сероводорода, которое требуется подвергнуть окислению для снижения его значения до величины ниже 20 или 100 млн⁻¹ в зависимости от требований по очистке нефти. При этом избыток кислорода составляет 20 % от необходимого по стехиометрии количества в реакциях 2.1 и 2.2.

Используя формулы 2.3 и 2.4 определен расход кислорода для снижения массовой доли сероводорода от исходной концентрации в диапазоне

110-600 млн⁻¹ до 85 млн⁻¹ и до 15 млн⁻¹ при различных расходах нефти и рассчитан удельный расход кислорода, который представлен на рисунке 2.6, где указаны зависимости удельного расхода кислорода от концентрации сероводорода в нефти, которые представляют собой линейные функции, описываемые общим уравнением:

$$Q_{уд} = 4,55 \cdot 10^{-4} C_{H_2S} - (0,007 \div 0,039), \text{ м}^3/\text{т} \quad (2.6)$$

где, $Q_{уд}$ – удельный расход кислорода, м³/т;

C_{H_2S} – массовая доля сероводорода, млн⁻¹.

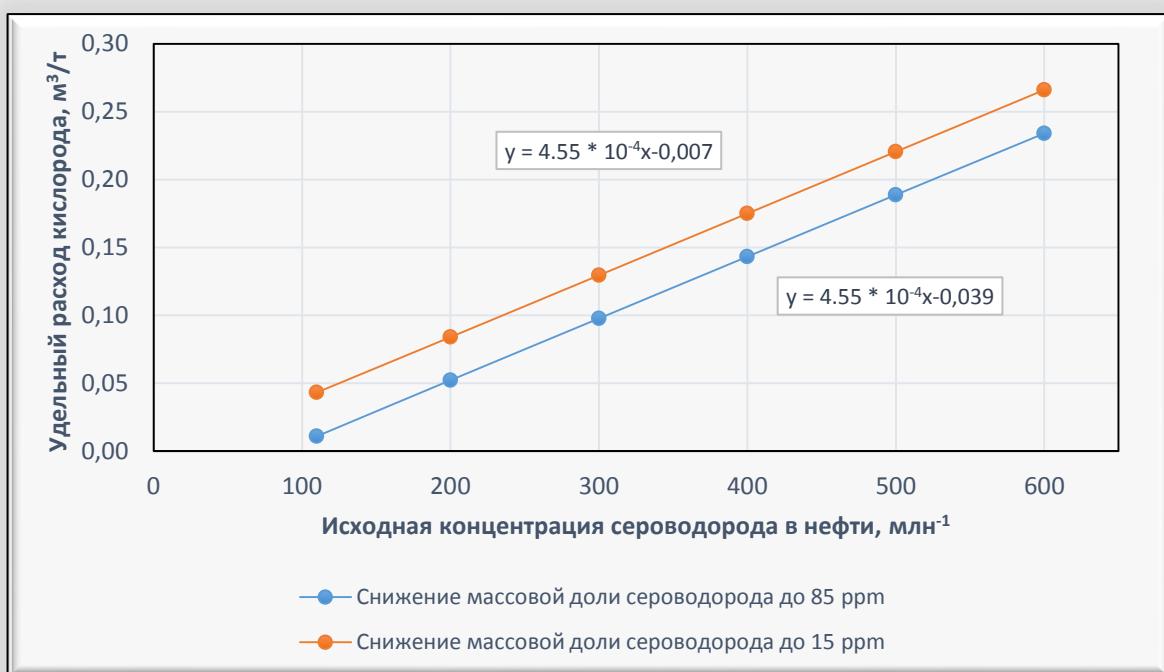


Рисунок 2.6 – Зависимость удельного расхода кислорода от концентрации сероводорода в нефти

В соответствии с представленными зависимостями для очистки нефти от сероводорода до требований вида 2 по ГОСТ Р 51858-2002 на УПСВН «Каменка» при его исходной средней концентрации 200 млн⁻¹ расход кислорода составляет 9,1 м³/ч, на УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» при концентрации сероводорода 340 млн⁻¹ – 6,4 м³/ч. Данные значения соответствуют году

максимальной добычи нефти с учетом введения в эксплуатацию новых поднятий СВН.

При доведении качества товарной нефти до вида 1 расход кислорода на УПСВН «Каменка» составляет $14,7 \text{ м}^3/\text{ч}$, на УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» – $8,2 \text{ м}^3/\text{ч}$. Данные значения соответствуют расходу нефти и исходной концентрации сероводорода, указанным выше. Таким образом, используя формулу 2.6 возможно определить расход кислорода в широком диапазоне значений массовой доли сероводорода и расхода нефти. Необходимо учитывать, что данные результаты определения количества кислорода приведены с учётом его чистоты 100 %.

Для создания необходимых условий протекания химической реакции между кислородом и сероводородом требуется определить давление процесса, при котором кислород в полном объеме растворится в нефти. В свою очередь данное давление зависит от концентрации кислорода в подаваемой газовой смеси, полученной, например, в процессе производства кислорода из воздуха, т.е. от степени чистоты кислорода.

Определены значения давления, при котором газовая смесь, обогащенная кислородом с концентрацией от 21 до 90 % по объему, полностью растворяется в нефти. Результаты расчетов на модельной нефти с УПСВН «Каменка» при снижении массовой доли сероводорода от 200 до 85 млн^{-1} и на модельной смеси нефти с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» при снижении массовой доли сероводорода от 340 до 85 млн^{-1} представлены на рисунке 2.7.

При моделировании растворения кислорода в модельной нефти, аналогичной нефти с УПСВН «Каменка», температура процесса принята равной 75°C . Расход кислорода в составе модельной газовой смеси, состоящей из кислорода и азота, принят неизменным и равным $9,1 \text{ м}^3/\text{ч}$, расход азота меняется от $1,0 \text{ м}^3/\text{ч}$ (10 %) до $34,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ (79 %). При моделировании растворения кислорода в модельной нефти, аналогичной смеси нефти с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи», температура процесса принята равной 58°C . Расход кислорода

остается неизменным и составляет $6,4 \text{ м}^3/\text{ч}$, расход азота, содержащийся в газовой смеси, варьируется от $0,7 \text{ м}^3/\text{ч}$ (10 %) до $24,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ (79 %).

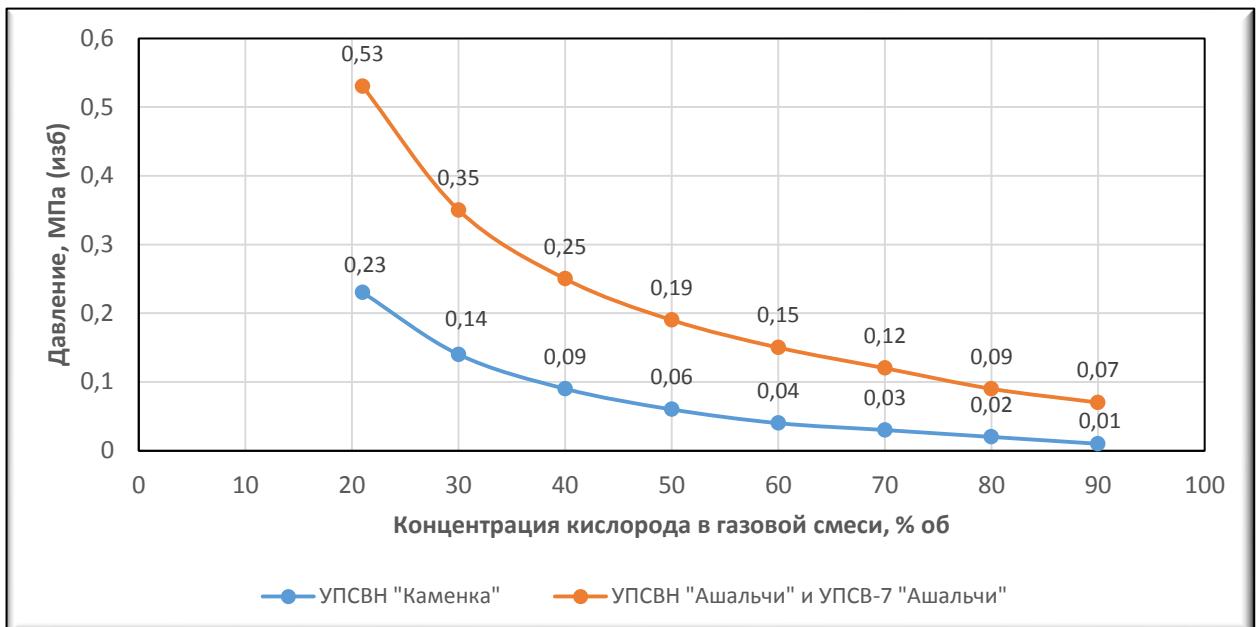


Рисунок 2.7 – Зависимость требуемого давления для растворения кислорода от его концентрации в газовой смеси (подготовка нефти до вида 2)

Из рисунка 2.7 видно, что с увеличением концентрации кислорода в газовой смеси необходимое давление для его растворения снижается. На УПСВН «Каменка» при подаче в нефть газовой смеси, обогащенной кислородом до его концентрации 90 %, с расходом $10,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($9,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ кислорода, $1,0 \text{ м}^3/\text{ч}$ азота) для полного растворения кислорода в нефти достаточным является давление 0,01 Мпа (изб.). Отсутствует свободная газовая фаза на УПСВН «Ашальчи» при подаче обогащенной кислородом смеси с расходом $7,1 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($6,4 \text{ м}^3/\text{ч}$ кислорода, $0,7 \text{ м}^3/\text{ч}$ азота) при давлении 0,07 МПа (изб.).

Результаты расчетов на модельной нефти с УПСВН «Каменка» при снижении массовой доли сероводорода от 200 до 15 млн^{-1} и на модельной смеси нефти с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» при снижении массовой доли сероводорода от 340 до 15 млн^{-1} представлены на рисунке 2.8. При моделировании на модельной нефти с УПСВН «Каменка»: расход кислорода

остается неизменным и составляет $14,7 \text{ м}^3/\text{ч}$, расход азота, содержащийся в газовой смеси, варьируется от 1,6 (10 %) до $55,3 \text{ м}^3/\text{ч}$ (79 %); смеси нефти с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи»: расход кислорода остается неизменным и составляет $8,2 \text{ м}^3/\text{ч}$, расход азота варьируется от $0,9 \text{ м}^3/\text{ч}$ (10 %) до $30,8 \text{ м}^3/\text{ч}$ (79 %).

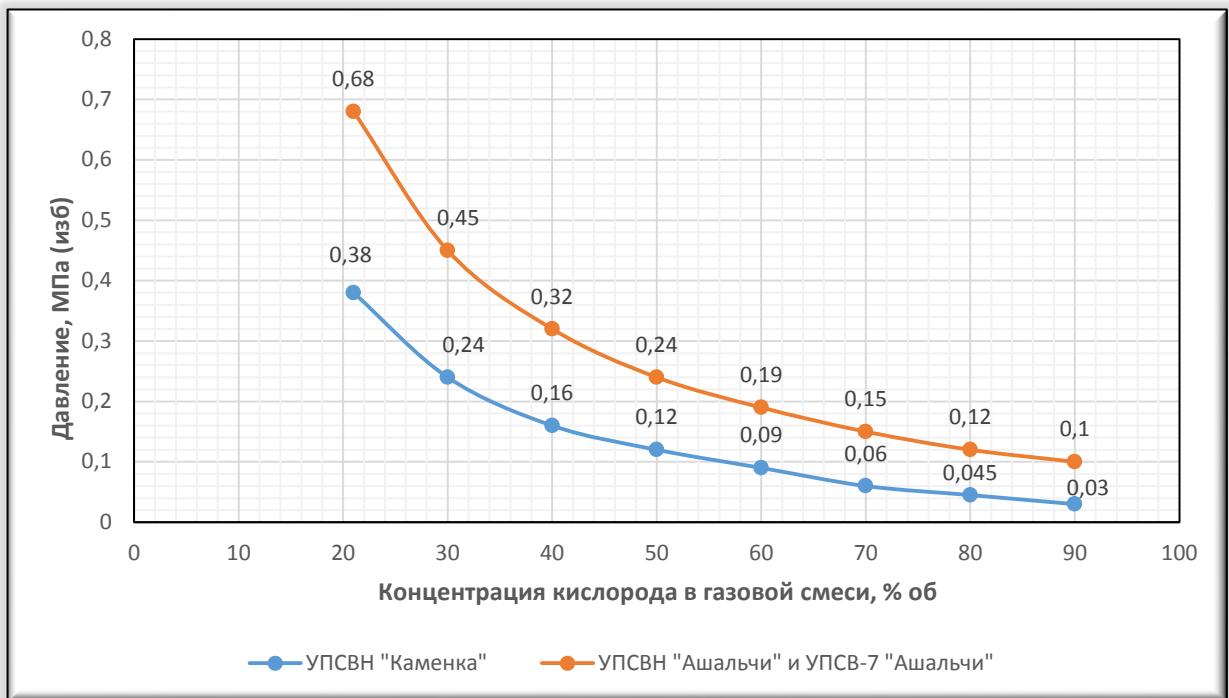


Рисунок 2.8 – Зависимость требуемого давления для растворения кислорода от его концентрации в газовой смеси (подготовка нефти до вида 1)

Анализируя данные из рисунка 2.8, можно отметить, что с увеличением концентрации кислорода в газовой смеси давление, необходимое для его растворения, снижается аналогично полученным результатам из рисунка 2.7. Требуемое давление для растворения смеси при доведения качества нефти до вида 1 выше, чем при условии доведения качества нефти до вида 2 в связи с большим расходом подаваемой газовой смеси, обогащенной кислородом. Давление откачки нефти на УПСВН «Каменка» составляет 0,7 МПа (изб.), на УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» – 1,7 МПа (изб.). Следовательно, существующие давления на объектах подготовки нефти достаточны для растворения обогащенной кислородом газовой смеси в полном объеме, в том числе технического кислорода с концентрацией 90 %.

Следует отметить, что при одинаковых условиях по температуре, расходу, концентрации кислорода, и расходу нефти газовая смесь, обогащенная кислородом, растворяется в нефти с УПСВН «Каменка» при меньшем давлении, чем в смеси нефти с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи». Связано это с различием физико-химических свойств добываемой нефти.

Необходимо также учитывать, что при практическом применении кислородсодержащей газовой смеси часть газа при снижении давления до атмосферного на конечном участке нефтепровода может выделяться из нефти в процессе транспорта по трубопроводу и при сепарации в технологических аппаратах.

В таблице 2.16 представлены результаты расчета количества газа, способного выделяться из нефти, подготовленной на УПСВН «Каменка», при снижении давления от 0,7 МПа (изб.) до атмосферного при подаче в нефть для окисления сероводорода газовой смеси с различной концентрацией кислорода, с оценкой величин давлений насыщенных паров (ДНП) нефти.

Таблица 2.16 – Расход выделившегося газа из нефти в трубопроводе и ДНП товарной нефти на УПСВН «Каменка»

Объемная доля кислорода в газовой смеси, %	Расход подаваемой смеси / выделившегося газа, м ³ /ч*	Расход подаваемой смеси / выделившегося газа, м ³ /ч**	ДНП нефти, кПа		
			до подачи газовой смеси	на конечном участке нефтепровода*	на конечном участке нефтепроводе**
21	43,3 / 29,1	70,0 / 53,1	27,15	248,2	380,8
30	30,3 / 13,2	49,0 / 28,6		164,8	247,3
40	22,8 / 3,6	36,8 / 14,0		116,2	169,5
50	18,2 / 0	29,4 / 4,9		87,0	122,9
60	15,2 / 0	24,5 / 0		67,6	91,8
70	13,0 / 0	21,0 / 0		53,7	69,6
80	11,4 / 0	18,4 / 0		43,5	53,0
90	10,1 / 0	16,3 / 0		35,7	40,0

* – доведение качества нефти до вида 2;
** – доведение качества нефти до вида 1.

При выполнении расчетов принято, что для снижения массовой доли сероводорода в нефти от 200 до 85 млн⁻¹ расход кислорода остается неизменным и составляет 9,1 м³/ч, при этом расход азота в подаваемой обогащенной кислородом смеси изменяется от 1,0 (10 %) до 34,2 м³/ч (79 %). Для снижения массовой доли

сероводорода в нефти от 200 до 15 млн⁻¹ расход кислорода остается неизменным и составляет 14,7 м³/ч, при этом расход азота в подаваемой обогащенной кислородом смеси изменяется от 1,6 (10 %) до 55,3 м³/ч (79 %).

Из таблицы 2.16 видно, что согласно результатам расчетов для условий транспорта нефти с УПСВН «Каменка» при условии подачи обогащенной кислородом смеси в нефть с концентрацией кислорода 70 % в количестве 13 м³/ч (9,1 м³/ч O₂; 3,9 м³/ч N₂) выделение газа наблюдаться не будет по мере движения нефти в трубопроводе и постепенного снижения давления до атмосферного (доведение качества нефти до вида 2). При этом ДНП увеличивается от 27,15 до 53,7 кПа.

При расходе обогащенной кислородом смеси с концентрацией кислорода 80 % в количестве 18,4 м³/ч (14,7 м³/ч O₂; 3,7 м³/ч N₂), также отделение газовой фазы не наблюдается (доведение качества нефти до вида 1). При этом ДНП нефти увеличивается от 27,15 до 53,0 кПа.

Для исключения образования свободной газовой фазы в трубопроводе и с учетом того факта, что чем выше концентрация кислорода в смеси, тем меньшее давление нужно для полного его растворения в нефти (рисунок 2.7 и 2.8), целесообразно использовать обогащенный кислородом газовую смесь с концентрацией кислорода по объему не менее 90 %, т.е. технический кислород.

На рисунке 2.9 представлены зависимости удельного расхода технического кислорода (90 % об.) от массовой доли сероводорода в нефти, которые представляют собой линейные функции, описываемые общим уравнением:

$$Q_{уд} = 5,1 \cdot 10^{-4} C_{H2S} - (0,009 \div 0,044), \text{ м}^3/\text{т} \quad (2.7)$$

где, Q_{уд} – удельный расход кислорода, м³/т;

C_{H2S} – массовая доля сероводорода, млн⁻¹.

Величина свободного члена в уравнении 2.7 меняется от 0,009 до 0,044 в диапазоне значений остаточной концентрации сероводорода в нефти от 15 до 85 млн⁻¹.

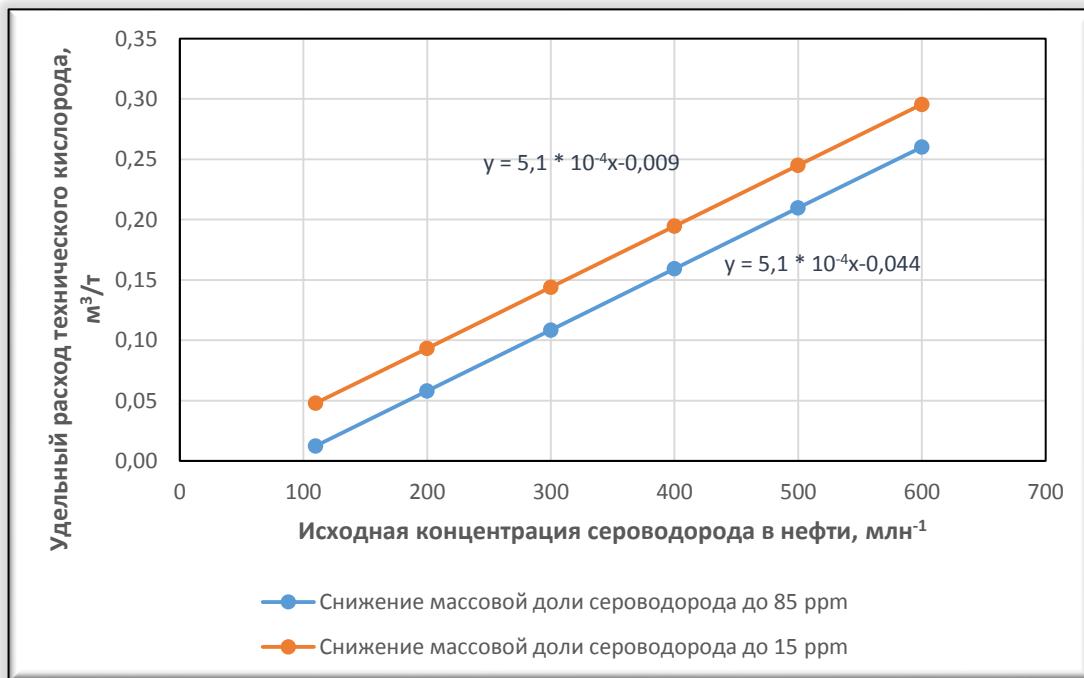


Рисунок 2.9 – Зависимость удельного расхода кислорода от концентрации сероводорода в нефти

По формуле 2.7 можно определить расход технического кислорода, который составляет для условий очистки нефти до требований вида 2 по ГОСТ Р 51858-2002 с УПСВН «Каменка» 10,1 м³/ч, для условий очистки нефти с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» - 7,1 м³/ч. При очистке нефти от сероводорода до требований вида 1 по ГОСТ Р 51858-2002 расход технического кислорода составляет 16,3 м³/ч для нефти с УПСВН «Каменка», 9,1 м³/ч для нефти с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи». Данные значения соответствуют расходу нефти и исходной концентрации сероводорода, указанным выше.

Требуемый расход КТК для снижения массовой доли сероводорода ниже 100 или 20 млн⁻¹ можно определять по следующей формуле:

$$Q_{\text{КТК}} = \frac{k * C_{H_2S} * Q_n}{1000}, \quad (2.8)$$

где $Q_{\text{КТК}}$ – расход КТК, кг/ч

k – расходный коэффициент КТК, г (КТК)/г (H₂S);

C_{H_2S} – исходная концентрация сероводорода в нефти, млн⁻¹;

Q_n – расход нефти, т/ч.

Расходный коэффициент k определяется на основе лабораторных и промысловых исследований и зависит от параметров процесса и требований по очистке нефти от сероводорода.

Для определения минимально-достаточной концентрации кислорода в газовой смеси проведены исследования при идентичных условиях по температуре нефти и расходе окислителя. Давление в системе снижали постепенно, сначала с 1,1 до 0,5 МПа (абс.), затем до 0,1 МПа (абс.). Результаты представлены в таблице 2.17.

По полученным результатам из таблицы 2.17 следует, что подача обогащенного кислородом воздуха с концентрацией не ниже 62 % об. позволяет исключить убыль массы нефти за счет уменьшения поступления в систему большого объема балластного газа – азота, который при снижении давления увлекает с собой углеводородные компоненты нефти.

Таблица 2.17 – Определение минимальной концентрации кислорода, подаваемого в товарную нефть с УПСВН «Каменка»

Номер опыта	Концентрация кислорода в кислородно-воздушной смеси, %	Исходная массовая доля сероводорода, млн^{-1}	Расход выделившегося газа, кг	Количество (выход) товарной нефти, кг/т нефти	Остаточная массовая доля H_2S , млн^{-1}
1	21	300	2,10	997,90	8
2	61	320	0,02	999,98	6
3	62	334	0	1000	7
4	70	310	0	1000	9
5	80	323	0	1000	5
6	90	317	0	1000	8

Следует отметить, что чем ниже вязкость и плотность нефти, тем выше необходимая концентрация кислорода в подаваемой воздушной смеси для обеспечения требуемого качества нефти по показателю ДНП и исключения убыли его массы.

2.5 Определение оптимальной точки подачи технического кислорода для нейтрализации сероводорода на примере УПСВН «Каменка» НГДУ «Нурлатнефть» ПАО «Татнефть»

На рисунке 2.10 представлена принципиальная технологическая схема УПСВН «Каменка». Продукция скважин Больше-Каменского, Южно-Ашальчинского и Туйметкинского поднятий СВН обводнённостью до 90 % с температурой 80-110 °C поступает в нефтегазовые сепараторы со сбросом воды С-1-4, где при давлении 0,2 - 0,3 МПа (изб.) осуществляется отделение попутного газа и предварительный сброс воды. Отделившийся газ из сепараторов С-1-4 поступает в газосепаратор ГС-1 и далее на факел.

Из сепараторов С-1-4 предварительно обезвоженная СВН с массовой долей воды не более 10 % направляется в буферные ёмкости Е-1,2, куда также поступает предварительно обезвоженная СВН с УПСВ «Абдулово». Из буферных ёмкостей Е-1,2 общий поток предварительно обезвоженной СВН откачивается сырьевыми насосами Н-1/1-3 и направляется в печи П-1,2, где нагревается до температуры 85-90 °C. В качестве топлива для печей используется природный газ.

После печи П-1,2 предварительно обезвоженная СВН поступает через коалесцентор К-1 в отстойник О-1 и далее через коалесценторы К-2-4 в электродегидраторы ЭДГ-1-3. Коалесценторы выполнены в виде трубы, заполненной интенсифицирующими элементами, и предназначены для укрупнения капель воды. Каждый коалесцентор установлен перед соответствующим отстойником и электродегидратором. В электродегидраторах ЭДГ-1-3 осуществляется глубокое обезвоживание нефти до массовой доли воды менее 0,5 %.

В случае необходимости, для улучшения процесса отделения воды в сепараторах С-1-4, отстойнике О-1 и электродегидраторах ЭДГ-1-3, на вход сепараторов С-1-4 предусмотрена подача деэмульгатора с помощью блока дозирования реагента БР-1.

Из отстойника О-1 и электродегидраторов ЭДГ-1-3 дренажная вода поступает на вход сепараторов С-1-4.

Товарная СВН поступает в буферную ёмкость Е-3, откуда откачивается насосами Н-2/1,2 через узел учёта нефти СИКН-1 по напорному нефтепроводу.

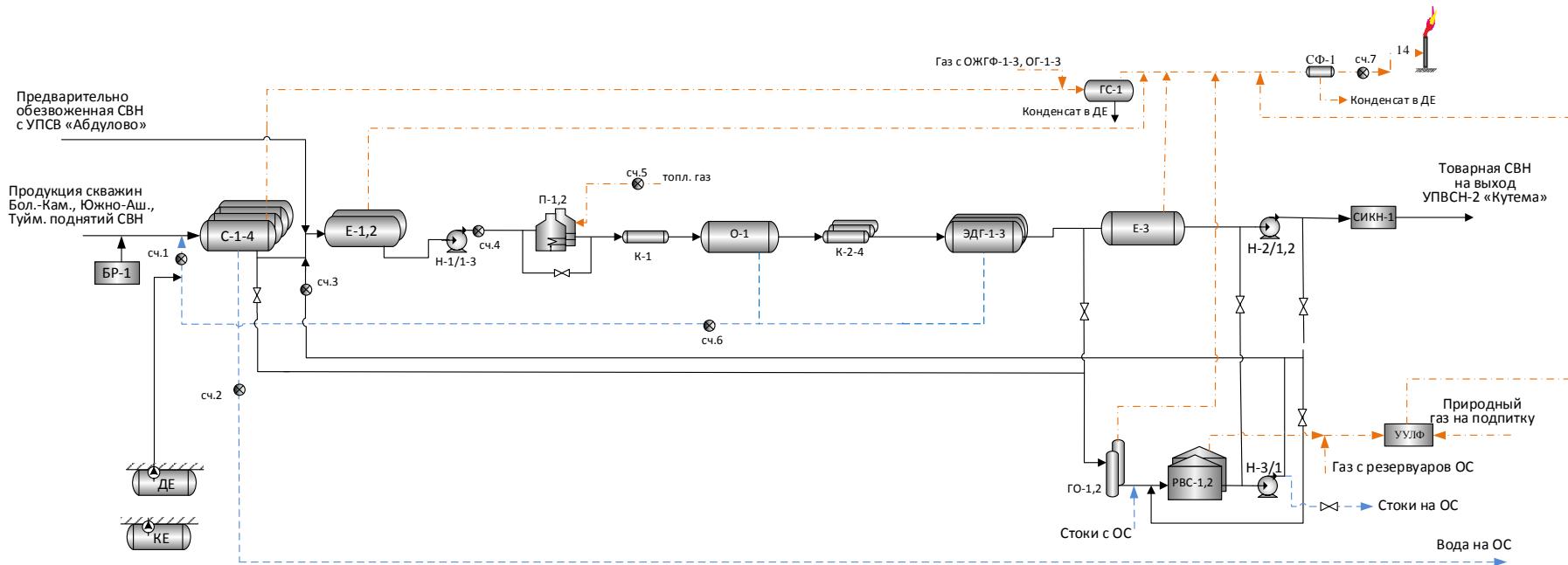
Предусмотрены аварийные резервуары РВС-1,2 для приёма нефти или сырья (водонефтяной эмульсии после сепараторов С-1-4). Насос внутренней перекачки Н-3/1 предназначен для откачки водонефтяной эмульсии из резервуаров РВС-1,2 в сырьевые буферные ёмкости Е-1,2. Для отделения остаточного газа перед резервуарами РВС-1,2 установлены вертикальные газоотделители ГО-1,2. Для исключения застывания СВН резервуары РВС-1,2 должны быть оснащены теплоизоляцией и обеспечены подогревом.

Отделившийся газ из емкостей Е-1-3 и газоотделителей ГО-1,2 направляется на факел.

Предусмотрена линия для направления некондиционной нефти насосами Н-2/1,2 в сырьевые буферные ёмкости Е-1,2 и в резервуары РВС-1,2.

Отделившаяся попутная вода с УПСВН поступает на очистные сооружения.

Принимая во внимание, что при промысловой подготовке нефти основное количество сероводорода переходит в газовую и водную фазу [71] целесообразно проведение процесса окисления на конечной стадии после дегазации на ступенях сепарации и сброса пластовой воды на очистные сооружения, например, после товарных насосов. В связи с этим модельная установка кислородно-кatalитического окисления сероводорода была смонтирована на линии «товарный насос-СИКН-1». Однако, учитывая возможности технологии, в перспективе необходимо проведение исследований целесообразности использования на установке подготовки нефти после ступени обезвоживания и обессоливания до узла накопления и хранения нефти.



С-1-4 - нефтегазовые сепараторы со сбросом воды; Е-1,2 – сырьевые буферные ёмкости; О-1 – отстойник; ЭДГ-1-3 – электродегидраторы; К-1-4 – коалесценты; П-1,2 – печи; Е-3 – товарная буферная ёмкость; ГС-1 – газосепаратор; БР-1 – блок подачи реагента; СИКН-1 – система измерения количества и показателей качества нефти; Н-1/1-3 – сырьевые насосы; Н-2/1-2 – товарные насосы; Н-3/1 – насос внутренней перекачки; РВС-1,2 – аварийные резервуары сырья и товарной нефти; ГО-1,2 – газоотделители; УУЛФ – установка улавливания лёгких фракций; сч.1-7 - счётчики; СФ-1 - факельный сепаратор; ДЕ, КЕ – дренажные и канализационные ёмкости.

Рисунок 2.10 – Принципиальная технологическая схема УПСН «Каменка»

2.7. Обоснование безопасности смешения технического кислорода с нефтью

С учётом вероятности возникновения непредвиденных ситуаций, т.е. аварийной или любой другой непредвиденной ситуации - сбой автоматики, поломка клапана, ошибка оператора, нарушение заземления изолированных трубопроводов и т.д., когда в системе может образоваться большой избыток нерастворенного в нефти кислорода в виде свободной газовой фазы, требуется определить граничные условия безопасного проведения процесса и выявить режимы работы, при которых может произойти самовоспламенение и взрыв. Поэтому совместно с институтом химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук проведены исследования по оценке и обоснованию взрывопожаробезопасности технологии при смешении товарной нефти с техническим кислородом в предполагаемых условиях её применения.

В следствии протекания экзотермической реакции окисления 200 млн^{-1} сероводорода кислородом теоретически разогрев 1 кг нефти должен составлять менее 1 °C. Экспериментальными методами не удалось зарегистрировать увеличение температуры нефти. Таким образом, разогрев нефти не представляет опасности.

Исследована возможность воспламенения нефти в результате резкого добавлении кислорода, при котором происходит мгновенное увеличение давления, что приводит к росту температуры вследствие сжатия, и оценена вероятность воспламенения образовавшейся смеси легких углеводородов с кислородом. В процессе сжатия температура увеличилась от 85 до 150 °C, при этом воспламенение не наблюдалось. При быстром добавлении кислорода к нефти давление в системе выросло с абсолютного до 2,75 МПа, далее выдерживался при давлении 3,5 МПа – воспламенение не произошло.

Определено, что образование взрывопожароопасной ситуации возможно только при наличии источника зажигания внутри нефтепровода, что в условиях нефтепровода маловероятно. При искусственном зажигании смеси нефти с

кислородом возможно диффузионное горение с почти полным выгоранием кислорода и большим ростом давления в замкнутой системе. При отсутствии источника зажигания возникновения вспышки, воспламенения, горения и взрыва не выявлено при любой концентрации кислорода в смеси его с азотом и парами нефти.

При концентрации кислорода в кислородно-азотной смеси ниже 10 % исключается возможность зажигания и диффузионного горения нефти при любых условиях, т.е. нефть способна к воспламенению при ее зажигании при концентрации кислорода в смеси выше 10 %.

Как показывают проведенные оценки, уменьшение объема сгорающей газовой фазы приводит к снижению общего давления. Также к снижению давления приводит наличие других пузырьков газа, в которых нет горения. С целью создания условий минимального соотношения газа к нефти и исключения образования больших объемов газовой фазы технический кислород целесообразно подавать в нефтепровод с малым расходом на нескольких участках и их нужно разнести по нефтепроводу на равноудаленных друг от друга участках для того, чтобы основная часть кислорода успевала раствориться в нефти, а не объединяться в большие пузыри [148].

2.7. Выводы по главе 2

- Существующее давление на начальном участке нефтепровода, повышенные температуры откачиваемой нефти благоприятствуют проведению процесса каталитической очистки нефти в трубопроводах на рассматриваемых объектах.

- Лабораторные исследования показали высокую активность кислорода по удалению сероводорода в присутствии КТК. Требуемый его избыток по отношению к стехиометрии составляет 20 %. Достигнуто снижение массовой доли сероводорода ниже 20 млн^{-1} на нефти УПСВН «Каменка» при дозировке каталитической композиции в количестве $1 \text{ дм}^3/\text{т}$, на УПСВН «Ашальчи» и

УПСВ-7 «Ашальчи» при 2 дм³/т. Для нефти УПСВН «Кармалка» рекомендуемая дозировка КТК составляет 0,5 дм³/т.

3. Оптимальным вариантом каталитической очистки нефти от сероводорода при транспорте по трубопроводам представляется использование в качестве окислителя кислорода высокой чистоты, получаемого на специальных установках или привозимого автоцистернами в сжиженном виде. Применение кислорода не оказывает влияние на гидравлику движения нефти, не возникает проблем с утилизацией выделившегося свободного газа, и отсутствуют потери легких углеводородов.

4. На основе моделирования процессов растворения и сепарации кислородсодержащей газовой смеси, в т.ч. технического кислорода, определены допустимые параметры технологии прямого каталитического окисления сероводорода в нефти кислородом в условиях трубопровода на объектах ПАО «Татнефть». Для очистки нефти от сероводорода от исходной концентрации в диапазоне 170-230 до 85 млн⁻¹ для условий на УПСВН «Каменка» требуемый расход технического кислорода (обогащенная кислородом газовая смесь с концентрацией кислорода по объему 90 %) составляет 7,5-12,8 м³/ч, избыточное давление в нефтепроводе - от 0,01 МПа. Для смеси нефти с УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» для снижения массовой доли сероводорода от исходной концентрации в диапазоне 310-390 до 85 млн⁻¹ необходимо 6,3-8,6 м³/ч технического кислорода, при этом избыточное давление в нефтепроводе составляет не менее 0,07 МПа.

Для очистки нефти от сероводорода от исходной концентрации в диапазоне 170-230 до 15 млн⁻¹ для условий на УПСВН «Каменка» требуется 13,6-19,0 м³/ч технического кислорода, избыточное давление в нефтепроводе должно составлять не менее 0,03 МПа. Для условий на УПСВН «Ашальчи» и УПСВ-7 «Ашальчи» для снижения массовой доли сероводорода от исходной концентрации в диапазоне 310-390 до 85 млн⁻¹ необходимо 8,3-10,5 м³/ч технического кислорода, требуемое избыточное давление в нефтепроводе составляет не менее 0,1 МПа.

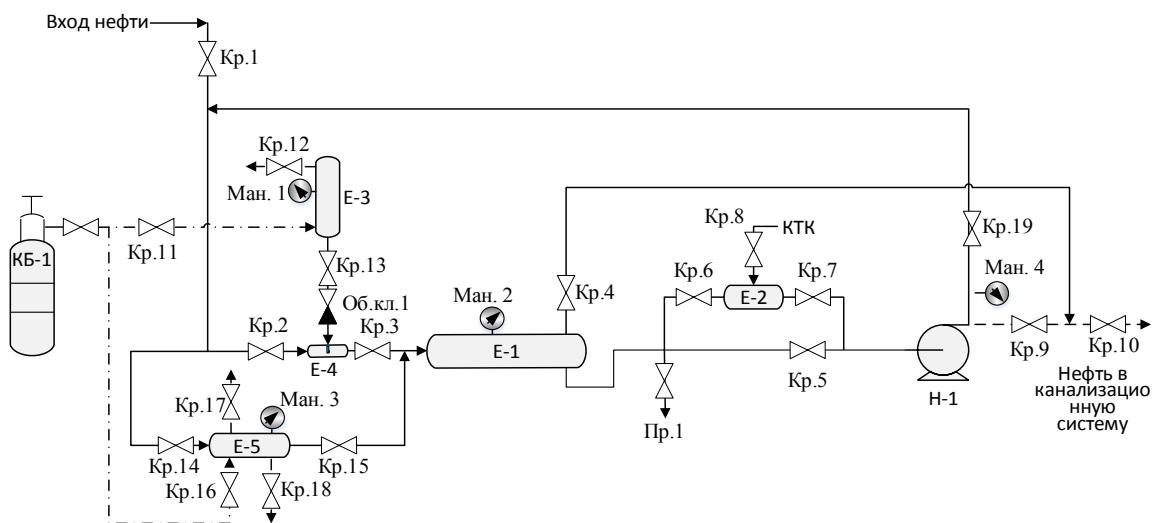
5. Определена минимальная концентрация технического кислорода в газовой смеси при реализации технологии нейтрализации сероводорода кислородом при транспортировке нефти в трубопроводе, которая составляет не ниже 62 % об.

6. Принимая во внимание малую вероятность образования и накопления в трубопроводе смеси кислорода и низкомолекулярных углеводородов, а также возникновения источника зажигания на границе жидкой и газовой фаз, учитывая отсутствие замкнутости системы и применение необходимых предохранительных устройств в зоне подачи кислорода, использование предлагаемой технологии окисления сероводорода техническим кислородом в нефтепроводе в целом является безопасным при строгом соблюдении стандартных требований взрывопожаробезопасности.

ГЛАВА 3. ПРОМЫСЛОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СЕРОВОДОРОДА КИСЛОРОДОМ ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ НЕФТИ В ТРУБОПРОВОДЕ

3.1 Экспериментальные исследования кислородно-катализитической очистки нефти от сероводорода

Для оценки эффективности технологии нейтрализации сероводорода окислением кислородно-воздушной смесью в присутствии раствора катализатора на основе производного фталоцианина кобальта в 25 % водном растворе аммиака разработана, изготовлена и смонтирована пилотная установка на УПСВН «Каменка» НГДУ «Нурлатнефть» перед СИКН. Принципиальная технологическая схема пилотной установки представлена на рисунке 3.1, внешний вид – на рисунке 3.2. Пилотная установка для испытаний состоит из узла дозирования кислорода (кислородный баллон, мерная емкость для кислорода с высокоточным манометром, емкость с устройством для подачи кислорода и резервная емкость для кислорода), модели трубы (модельная емкость), узла дозирования КТК (емкость для подачи катализитического комплекса) и узла перемешивания КТК и растворенного кислорода с нефтью (насос).



КБ-1 – кислородный баллон с редуктором; Е-1 – модельная емкость; Е-2 – емкость для подачи КТК; Н-1 – насос; Е-3 – мерная емкость для кислорода; Е-4 – емкость с устройством подачи кислорода; Е-5 – резервная емкость для кислорода.

Рисунок 3.1 – Принципиальная схема пилотной установки

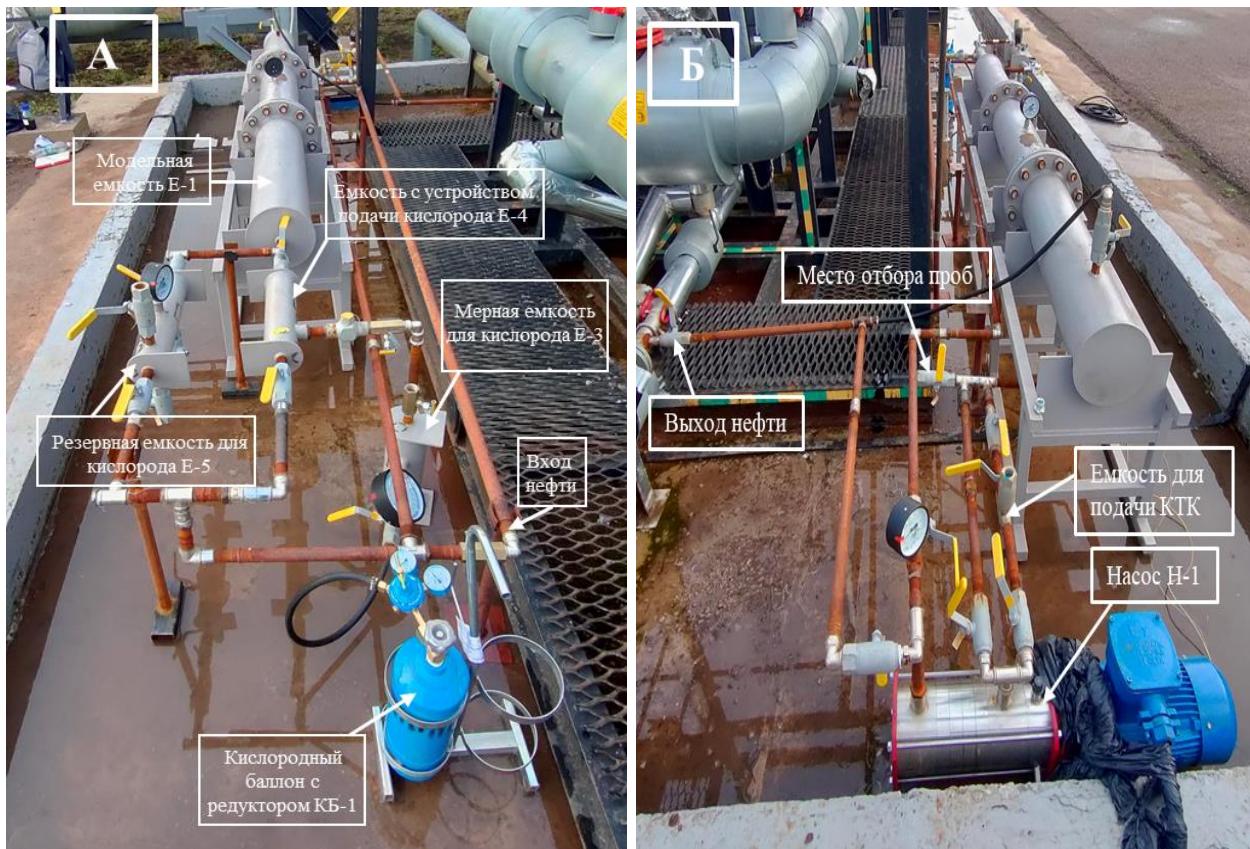


Рисунок 3.2 – Внешний вид пилотной установки для очистки нефти от сероводорода окислением его кислородом в присутствии КТК при СИКН на УПСВН «Каменка» (вид А – слева, вид Б – справа)

Технологические параметры работы пилотной установки представлены в таблице 3.1, состав и характеристики оборудования – в таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Технологические параметры работы пилотной установки

Наименование показателя	Значение
1	2
1 Температура нефти на входе пилотной установки, °C	до 80
2 Избыточное давление в модельной емкости Е-1, МПа	до 0,9
3 Расход кислорода (избыток от необходимого по стехиометрии), %	от 0 до 140
4 Удельный расход КТК, дм ³ /т	от 0 до 1,4
5 Время от начала реакции окисления, мин	до 30
6 Избыточное давление в системе пилотной установки, МПа	до 1,3
7 Концентрация кислорода в баллоне, %	99,6
8 Объем перекачиваемой нефти, дм ³	около 110

Таблица 3.2 – Состав оборудования пилотной установки

Обозначение оборудования	Наименование оборудования	Количество	Характеристика
КБ-1	Кислородный баллон с редуктором	1 шт.	Баллон – 5-150У, редуктор – БКО-50-12,5 мини
E-1	Модельная емкость	1 шт.	D=207 мм, L=3000 мм, V= 100 дм ³
E-2	Емкость для подачи КТК	1 шт.	D=20 мм, L=300 мм, V= 0,09 дм ³
E-3	Мерная емкость для кислорода	1 шт.	D=105 мм, L=350 мм, V= 3,0 дм ³
E-4	Емкость с устройством подачи кислорода	1 шт.	D=81 мм, L=350 мм, V= 1,8 дм ³
E-5	Резервная емкость для кислорода	1 шт.	D=81 мм, L=400 мм, V= 2,0 дм ³
H-1	Насос	1 шт.	ЦНСк 10/50
Ман.1	Манометр	1 шт.	МТИФ 0-1,6 МПа кт. 0,4 д. 160 IP40 M20×1,5 РШ Корп. «0» Кис,
Ман.2, Ман.3, Ман.4	Манометр	3 шт.	МПЗ-У-1,6МПа-1,5 %
Кр.2-Кр.12, Кр.14-Кр.19	Запорная арматура	17 шт.	Кран КШ 10с9пм Ду20 Ру2,5 муфта G3/4, Газ
Кр.1, Кр.13	Запорно-регулирующая арматура	2 шт.	Клапан Ду20 Ру 4,0 МПа 15с54бк муфт вн. G3/4 Газ
Об.кл.1	Клапан обратный	1 шт.	Клапан Ду20 Ру 4,0 МПа 16с48нж муфт. G3/4 Газ

Пилотная установка смонтирована на объекте в течение октября и ноября 2023 г. Опрессовка его осуществлялась технической водой с постепенным увеличением давления с помощью ножного насоса.

Испытания проводились при различном расходе КТК, концентрации катализатора сероочистки в КТК, расходе кислорода и давлении в системе. Массовая доля сероводорода в нефти определялась по [146] в химико-аналитической лаборатории на объекте проведения испытаний. В таблице 3.3 представлена расшифровка режимов работы пилотной установки.

Таблица 3.3 – Условия и характеристика режимов удаления сероводорода из нефти

Номер режима (условное обозначение режима)	Концентрация катализатора в КТК, %	Удельный расход КТК, дм ³ /т	Избыток кислорода к стехиометрическому соотношению, %	Избыточное давление в модельной емкости, МПа
A1.4/40	1,0	1,4	40	0,7-0,9
A1.2/60	1,0	1,2	60	0,7-0,9
A1.0/-	1,0	1,0	- ¹	0,7-0,9
A1.0/0	1,0	1,0	без избытка	0,7-0,9
A1.0/20	1,0	1,0	20	0,7-0,9
A1.0/40	1,0	1,0	40	0,7-0,9
A1.0/60	1,0	1,0	60	0,7-0,9
A1.0/80	1,0	1,0	80	0,7-0,9
A0.9/80	1,0	0,9	80	0,7-0,9
A0.8/80	1,0	0,8	80	0,7-0,9
A0.6/40	1,0	0,6	40	0,7-0,9
A0.6/80	1,0	0,6	80	0,7-0,9
A0.6/100	1,0	0,6	100	0,7-0,9
A0.4/100	1,0	0,4	100	0,7-0,9
A0.2/100	1,0	0,2	100	0,7-0,9
A0.0/140	1,0	0,0	140	0,7-0,9
Б1.2/60	0,5	1,2	60	0,7-0,9
Б0.9/80	0,5	0,9	80	0,7-0,9
Б0.2/100	0,5	0,2	100	0,7-0,9
В0.9/100	-	0,9 ²	100	0,7-0,9
Г0.9/80	1,0	0,9	80	0,2-0,4

Первая буква в обозначении режима означает величину концентрации катализатора в КТК (А и Г – 1,0 %, Б – 0,5 %. В – без катализатора, режим Г, в отличие от режима А, осуществлен при более низком давлении), последующая цифра после буквы означает расход КТК, последняя цифра – избыток технического кислорода к стехиометрическому соотношению. Например, режим А1.4/40 расшифровывается следующим образом: концентрация катализатора в КТК составляет 1,0 %; расход КТК – 1,4 дм³/т; избыток технического кислорода – 40 % к стехиометрическому соотношению; избыточное давление в модельной емкости – 0,7-0,9 МПа. Режим А1.0/-: концентрация катализатора в КТК составляет 1,0 %; расход КТК – 1,0 дм³/т; без добавления кислорода; избыточное

¹ Без дозирования кислорода.

² Используется 25 % раствор аммиака без добавления катализатора.

давление в модельной емкости – 0,7-0,9 МПа. Режим Б1.2/60: концентрация катализатора в КТК составляет 0,5 %; расход КТК – 1,2 дм³/т; избыток технического кислорода – 60 % к стехиометрическому соотношению; избыточное давление в модельной емкости – 0,7-0,9 МПа. В0,9/100: расход 25 % раствора амиака составляет 0,9 дм³/т; избыток технического кислорода – 100 % к стехиометрическому соотношению; избыточное давление в модельной емкости – 0,7-0,9 МПа. Г0,9/80: концентрация катализатора в КТК составляет 1,0 %; расход КТК – 0,9 дм³/т; избыток технического кислорода – 80 % к стехиометрическому соотношению; избыточное давление в модельной емкости – 0,2-0,4 МПа.

Испытания технологии на промысловой установке проводятся следующим образом. Подготовленная нефть с линии «товарный насос-СИКН» поступает в модельную емкость Е-1, пройдя через емкость с устройством подачи кислорода Е-4. При заполнении Е-1 краны Кр.4 и Кр.10 открыты для вытеснения воздуха.

После заполнения Е-1 включается насос Н-1 и нефть циркулирует по замкнутому контуру, при этом остаточный воздух стравливается через краны Кр.4 и Кр.10.

После обновления всей системы кран Кр.1 во входной линии нефти и краны Кр.4 и Кр.10 закрываются. Отбирается исходная проба нефти через пробоотборник Пр.1 для определения концентрации сероводорода. Параллельно при циркуляции нефти через кран Кр.8 вводится необходимое количество КТК в предназначенную для неё емкость Е-2. При открытии кранов Кр.6 и Кр.7 КТК перемешивается с нефтью в насосе Н-1.

Открыванием кранов Кр.11 и Кр.12 продувается кислородом мерная емкость Е-3. Закрытием крана Кр.12 создается необходимое давление кислорода. По изменению давления в Е-3 дозируется расчётное количество кислорода в Е-4. Емкость Е-5 является резервной, например, в случае выхода из строя устройства подачи кислорода в емкости Е-4.

Основным показателем, характеризующим работоспособность предлагаемой технологии, является эффективность очистки нефти от сероводорода, которая определяется по формуле (3.1):

$$X = \frac{H_2S_{\text{исх}} - H_2S_{\text{кон}}}{H_2S_{\text{исх}}} \cdot 100, \quad (3.1)$$

где X – эффективность очистки нефти от сероводорода, %;

$H_2S_{\text{исх}}$ – массовая доля сероводорода в исходной нефти, млн^{-1} ;

$H_2S_{\text{кон}}$ – массовая доля сероводорода в очищенной нефти, млн^{-1} .

В качестве конечной концентрации сероводорода принимается среднее значение данного показателя по прошествии 10, 20 и 30 минут после подачи кислорода. Производительность насоса составляет $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. При объеме нефти на пилотной установке 110 дм^3 система обновляется 1,5 раза в минуту, что обеспечивает качественное перемешивание КТК и кислорода с нефтью, и протекание реакции окисления сероводорода.

Результаты промысловых испытаний представлены в таблице 3.4

Промысловые испытания на пилотной установке выполнены в оптимальном диапазоне параметров по показателям расхода каталитического комплекса и кислорода, обеспечивающих, в том числе, получение требуемого качества очистки на уровне $10-15 \text{ млн}^{-1}$ по массовой доле сероводорода в нефти.

Таблица 3.4 – Технологические параметры технологии нейтрализации сероводорода кислородом и результаты анализов по определению массовой доли сероводорода в нефти

Режим, по порядку	Удельный расход КTK, дм ³ /т	Расход кислорода, дм ³ / избыток к стехиометрическому соотношению, %	Время от начала реакции окисления, мин	Массовая доля сероводорода в нефти, млн ⁻¹		Температура нефти, °C	Давление в Е-1 (модельная емкость), МПа (изб.)	Массовая доля сероводорода в нефти, млн ⁻¹ на СИКН	Эффективность, %
				исходная	конечная				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A.1.0/0	1,0	2,81 / 0	10	105,1	59,9	-	0,50-0,90	140,2	53
			20		43,2		0,10-0,20		
			30		45,1		0,10-0,20		
A1.0/20	1,0	4,11 / 20	10	124,4	53,1	-	0,18-0,65	140,9	64
			20		43,7		0,70-0,85		
			30		37,3		0,56-0,86		
A1.0/40	1,0	4,43 / 40	10	113,2	42,3	59	0,20-0,80	139,1	68
			20		34,1		0,72-0,80		
			30		33,9		0,64-0,84		
A1.0/60	1,0	5,76 / 60	10	125,3	22,0	63	0,80-0,90	142,0	85
			20		18,2		0,72-0,85		
			30		16,5		0,75-0,90		
A1.0/80	1,0	6,22 / 80	10	122,2	11,6	66	0,74-0,78	138,6	91
			20		10,3		0,5-0,84		
			30		12,3		0,52-0,86		
A0.6/80	0,6	6,36 / 80	10	123,4	20,3	62	0,60-0,80	146,1	84
			20		19,5		0,88-0,90		
			30		20,5		0,82-0,90		
A0.6/100	0,6	7,31 / 100	10	127	10,0	63	0,78-0,90	146,1	91
			20		9,7		0,80-0,92		
			30		12,7		0,77-0,90		
A0.8/80	0,8	5,89 / 80	10	115,3	19,9	64	0,70-0,80	143,8	84
			20		18,3		0,88-0,90		
			30		15,5		0,78-0,92		

Продолжение таблицы 3.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A0.9/80	0,9	6,19 / 80	10	120,5	12,2	57	0,70-0,91	139,2	90
			20		12,6		0,78-0,80		
			30		12,6		0,77-0,81		
A0.6/40	0,6	4,43 / 40	10	112,5	32,3	56	0,65-0,90	139,2	71
			20		34,2		0,60-0,85		
			30		33,0		0,65-0,86		
A0.4/100	0,4	7,47 / 100	10	129,6	6,6	64	0,67-0,91	138,4	95
			20		6,3		0,80-0,89		
			30		6,8		0,79-0,91		
A1.2/60	1,2	5,77 / 60	10	125,6	11,7	57	0,70-0,90	135,6	90
			20		12,0		0,77-0,91		
			30		12,5		0,80-0,88		
A1.4/40	1,4	4,89 / 40	10	122,1	30,3	60	0,75-0,89	129,0	78
			20		23,3		0,78-0,90		
			30		26,4		0,82-0,88		
A0.2/100	0,2	6,92 / 100	10	121,1	8,8	60	0,73-0,90	139,1	91
			20		9,4		0,73-0,86		
			30		14,9		0,90-0,93		
A1.0/-	1,0	0 / -	10	118,0	86	61	0,72-0,86	139,1	29
			20		87,3		0,68-0,90		
			30		78,5		0,77-0,91		
Б1.2/60	1,2	5,47 / 60	10	119,9	23,2	56	0,73-0,92	146,5	83
			20		14,2		0,87-0,91		
			30		23,9		0,86-0,92		
Б0.9/80	0,9	7,24 / 80	10	138,4	7,1	57	0,75-0,92	146,5	95
			20		6,1		0,76-0,94		
			30		6,3		0,84-0,88		
Б0.2/100	0,2	7,36 / 100	10	127,9	25,3	50	0,74-0,85	146,1	80
			20		26,0		0,64-0,89		
			30		26,2		0,72-0,94		

Продолжение таблицы 3.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A0.0/140	0,0	9,06 / 140	10	130,7	78,6	55	0,78-0,91	146,1	50
			20		62,3		0,83-0,90		
			30		54,1		0,87-0,93		
B0.9/100	0,9 (без катали- затора)	6,98 / 100	10	122,1	25,3	53	0,74-0,88	135,3	80
			20		24,8		0,72-0,93		
			30		23,0		0,70-0,89		
Г0.9/80	0,9	6,10 / 80	10	118,8	13,6	51	0,21-0,40	135,3	89
			20		13,4		0,20-0,40		
			30		11,9		0,19-0,42		

3.2 Анализ результатов промысловых испытаний на УПСВН «Каменка»

Анализ результатов промысловых испытаний технологии на пилотной установке, смонтированной на УПСВН «Каменка», выполнен на основе сравнения по показателю эффективности очистки нефти от сероводорода. Итоговые результаты исследований представлены в виде графического изображения на рисунках 3.3-3.5.

На рисунке 3.3 представлены результаты снижения массовой доли сероводорода от исходного значения на входе пилотной установки до среднего по истечении 10, 20 и 30 минут после подачи КТК и кислорода.

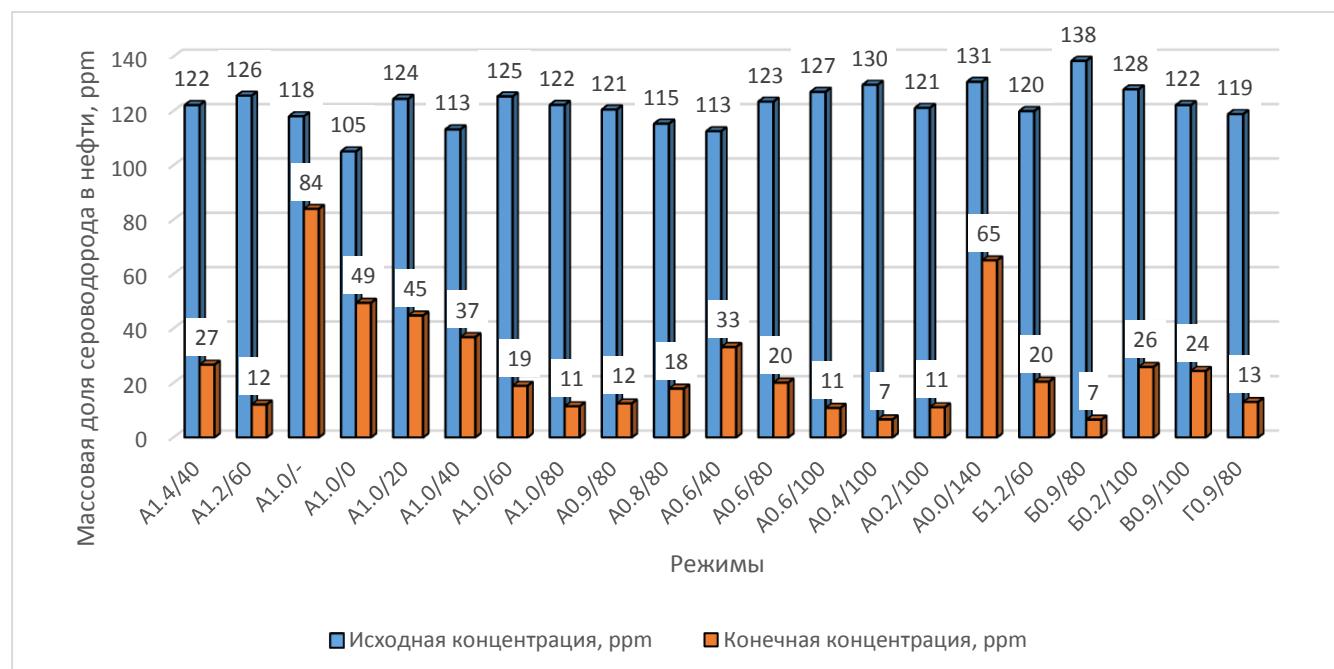


Рисунок 3.3 – Массовая доля сероводорода в нефти на входе и выходе установки для испытаний технологии

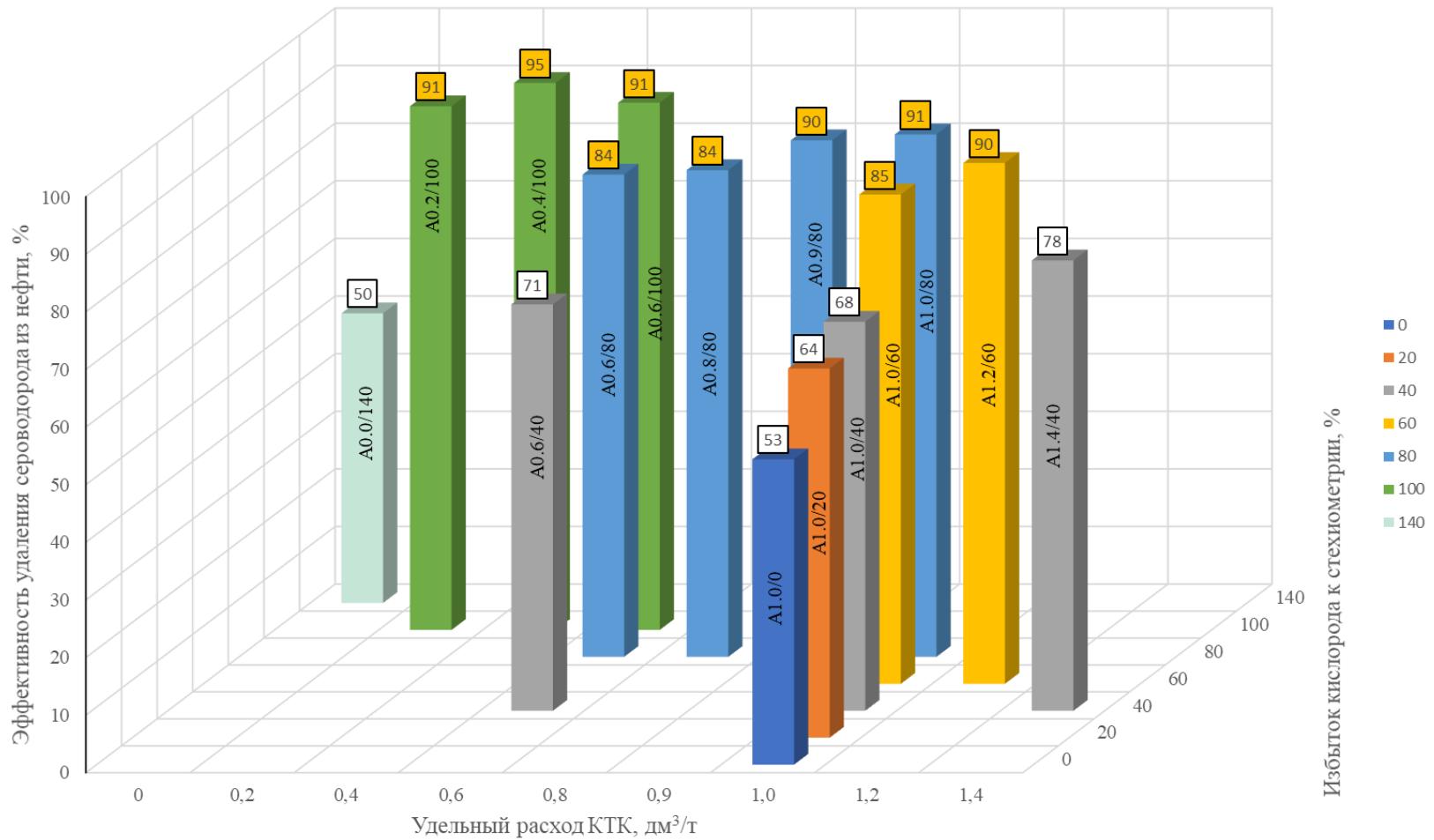


Рисунок 3.4 – Зависимость эффективности очистки нефти от сероводорода в нефти от расхода кислорода и КТК (режимы A0.0/140-A1.4/40)

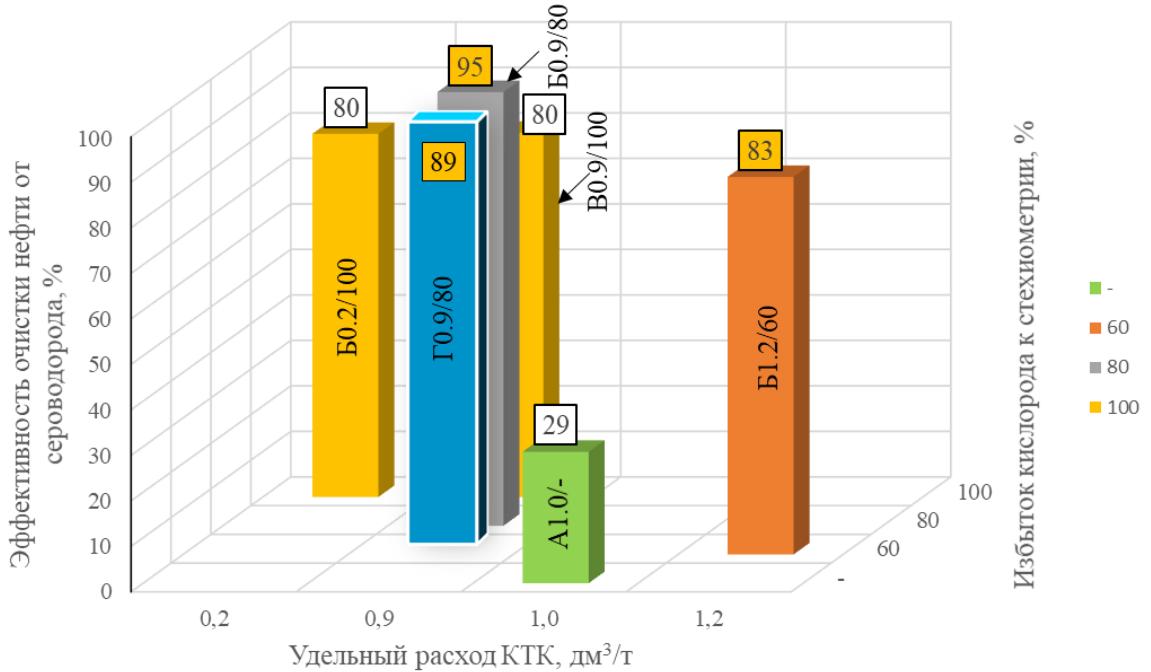


Рисунок 3.5 – Зависимость эффективности очистки нефти от сероводорода в нефти от расхода кислорода и КТК (режимы Б1.2/60, Б0.9/80, Б0.2/100, Б0.9/100, Г0.9/80)

На рисунках 3.4 и 3.5 в режимах работы пилотной установки, где достигнуто снижение массовой доли сероводорода ниже 20 млн^{-1} , значение эффективности очистки нефти от сернистого водорода представлено желтым цветом. Шифр режимов указан на соответствующей фигуре. Расшифровка режимов представлена в разделе 3.1.

Анализ представленных на рисунке 3.4 данных показывает, что при удельном расходе КТК $1,0 \text{ дм}^3/\text{т}$ с увеличением расхода кислорода от стехиометрического соотношения до избытка 80 % к стехиометрическому соотношению повышается эффективность нейтрализации сероводорода в нефти от 53 до 91 %. Такая же тенденция справедлива для расхода КТК $0,6 \text{ дм}^3/\text{т}$ – с увеличением расхода кислорода от 40 до 100 % избытка к стехиометрическому соотношению повышается эффективность от 71 до 91 %.

При избытке кислорода в 1,4 раза (40 % избытка к стехиометрическому соотношению) от необходимого по реакции окисления сероводорода увеличение

дозирования КТК не приводит к значительному росту эффективности его удаления.

При избытке окислителя в 1,6 раза от требуемого достигается снижение массовой доли сероводорода в нефти ниже 20 млн^{-1} при дозировании 1,0 и $1,2 \text{ дм}^3/\text{т}$ КТК; при избытке в 1,8 раза – при дозировании $0,6\text{-}1,0 \text{ дм}^3/\text{т}$ КТК; при избытке в 2 раза – при дозировании от 0,2 до $0,6 \text{ дм}^3/\text{т}$ КТК, в то же время эффективность составляет более 90 %. Необходимо особое внимание уделить объему добавляемого КТК с учетом того, что в его составе содержится около 75 % воды. Принимая во внимание, что за счет реакции окисления сероводорода привносится дополнительный объем воды (чем больше концентрация сероводорода в исходной нефти, тем большее количество воды образуется), имеются риски отклонения сдаваемой товарной нефти от требований ГОСТ по показателю «массовая доля воды».

При отсутствии КТК и 140 % избытке кислорода к стехиометрическому соотношению снизить массовую долю сероводорода в нефти возможно только до вида 2 показателя качества (ниже 100 млн^{-1} и выше 20 млн^{-1}) по ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия».

Анализируя данные, представленные на рисунке 3.5, можно сделать вывод, что без добавления кислорода и дозировании $1,0 \text{ дм}^3/\text{т}$ КТК показатель эффективности очистки нефти от сероводорода находится на низком уровне. Сравнивая режимы А0.2/100 с Б0.2/100 и А1.2/60 с Б1.2/60 можно заключить, что двукратное снижение концентрации катализатора в каталитическом комплексе снижает эффективность удаления сероводорода с 91 до 80 % и с 90 до 83 % соответственно, а уменьшение концентрации катализатора в КТК в режиме Б0.9/80 по сравнению с А0.9/80 не повлияло на эффективность. На эффективность очистки нефти не повлияло снижение давления в модельной емкости с 0,7-0,9 МПа (изб.) до 0,2-0,4 МПа (изб.), что видно по результатам при сравнении режимов А0.9/80 и Г0.9/80 между собой. Дальнейшее снижение давления при проведении пилотных испытаний технологии не представлялось возможным

ввиду образования недостаточного подпора на приеме насоса и возможного его выхода из строя.

При исключении катализатора сероочистки из каталитического комплекса (режим В0.9/100) возможно снизить массовую долю сероводорода в нефти со 122 до 24 млн⁻¹. Соответственно комбинация катализатора с 25 % раствором аммиака позволяет осуществлять более глубокую очистку нефти от сернистого водорода.

На рисунке 3.6 представлены результаты исследований режимов работы пилотной установки, при которых достигнуто снижение массовой доли сероводорода ниже 20 млн⁻¹.

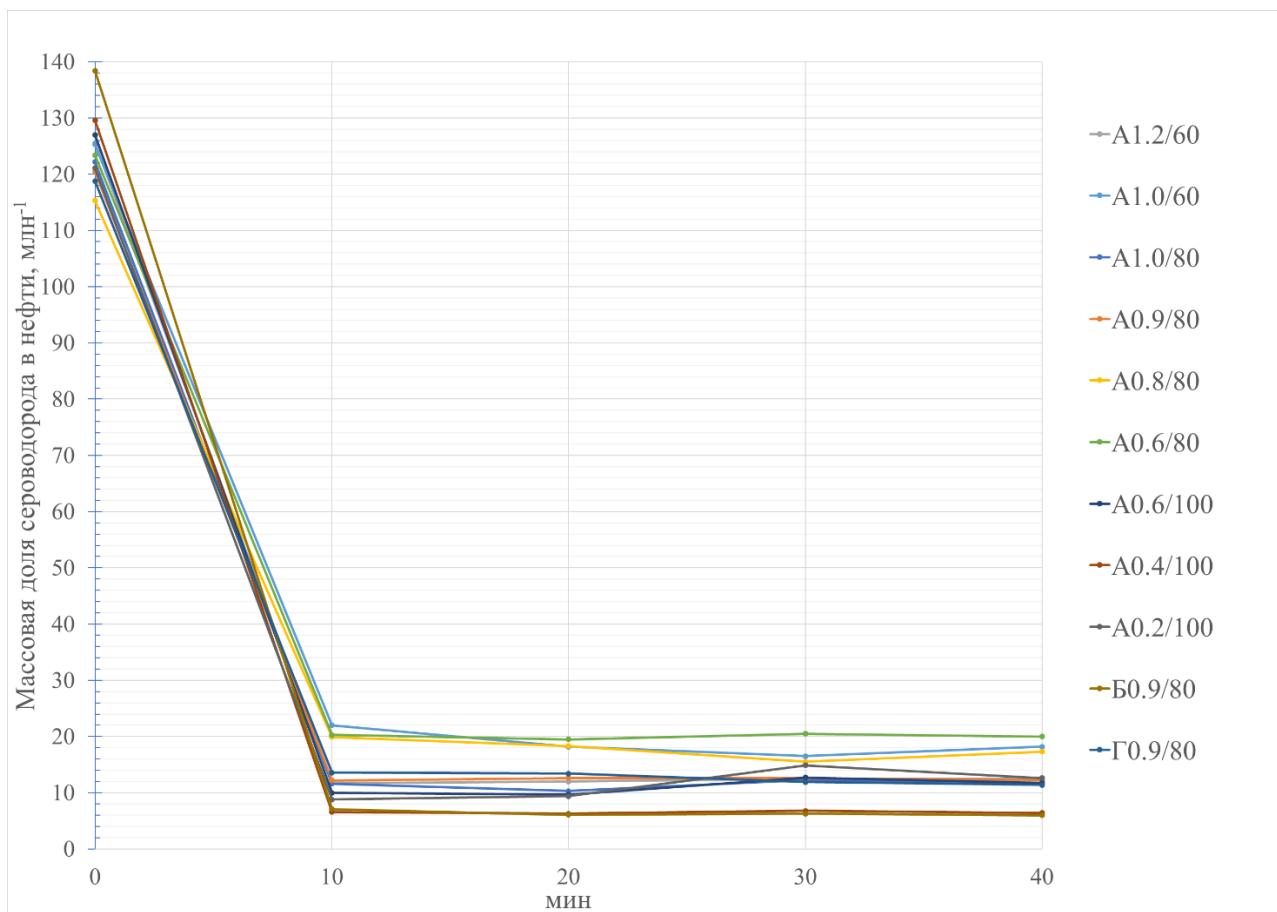


Рисунок 3.6 – Динамика изменения массовой доли сероводорода в нефти при проведении промысловых испытаний технологии очистки нефти от сероводорода в присутствии КТК и кислорода

По полученным данным, представленным на рисунке 3.6, видно, что массовая доля сероводорода снижается в течение первых 10 мин после дозирования КТК и окислителя, далее концентрация сероводорода меняется незначительно в течение последующих 40 мин (в основном в интервале не более

5 млн^{-1}). Данное обстоятельство свидетельствуют о практически полном израсходовании кислорода на процесс окисления сероводорода в первые 10 мин. Незначительное повышение концентрации сероводорода в процессе очистки объясняется необходимостью восстановления требуемого давления в реакционном трубопроводе в ряде экспериментов (по причине его снижения) путем подачи в пилотную установку свежих порций необработанной нефти.

При подготовке нефти к транспорту по магистральным нефтепроводам необходимо свести к минимуму вероятность срыва сдачи, в данном случае, по показателю «массовая доля сероводорода». Поэтому при определении режимов очистки рекомендуется подбирать их, исходя из необходимости снижения массовой доли сероводорода в нефти ниже 15 млн^{-1} . На рисунке 3.7 представлены наиболее эффективные режимы.

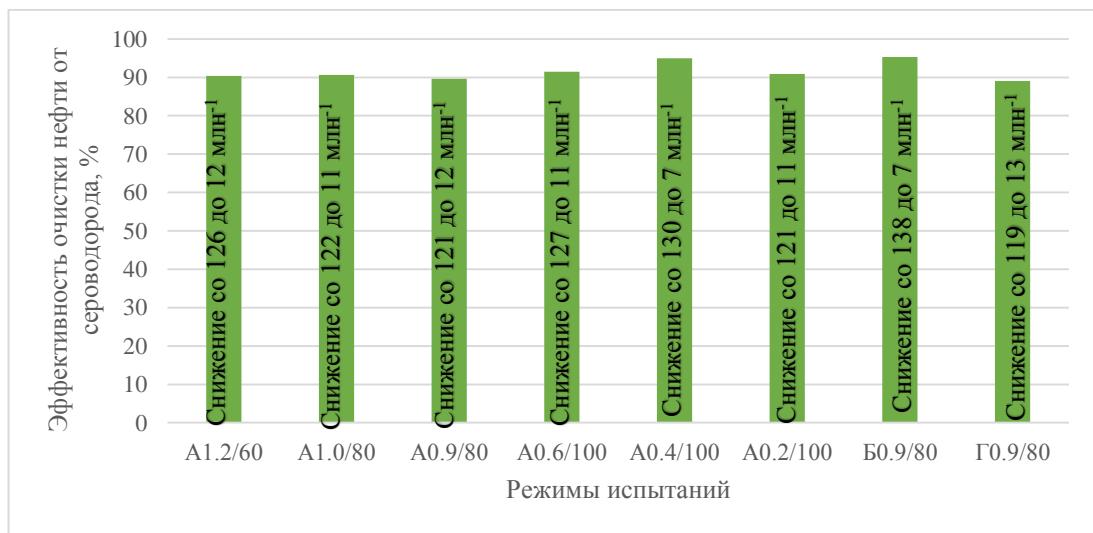


Рисунок 3.7 – Результаты промысловых исследований, при которых достигнуто снижение массовой доли сероводорода в товарной нефти ниже 15 млн^{-1}

Из рисунка 3.7 видно, что уровни эффективности очистки нефти от сероводорода при снижении массовой доли до значений ниже 15 млн^{-1} находятся в пределах 89-95 %.

Сравнивая режимы A1.0/80 и A0.9/80 можно сделать вывод, что более предпочтительным является вариант с меньшим расходом КТК при одном и том же значении расхода кислорода. При сравнении режимов A0.6/100, A0.4/100 и

А0.2/100 между собой очевидное преимущество с точки зрения экономии эксплуатационных затрат зафиксировано в режиме, при котором удельный расход КТК составляет $0,2 \text{ дм}^3/\text{т}$. Двукратная экономия затрат на катализаторе сероочистки наблюдается в режиме Б0.9/80 в сравнении с А0.9/80 и Г0.9/80 при сохранении эффективности очистки на высоком уровне. Поэтому с практической точки зрения наиболее оптимальными режимами являются Б0.9/80 и А0.2/100.

На рисунке 3.8 представлена зависимость эффективности очистки от добавляемого технического кислорода при удельном расходе КТК равное $0,6 \text{ дм}^3/\text{т}$ и $1,0 \text{ дм}^3/\text{т}$.

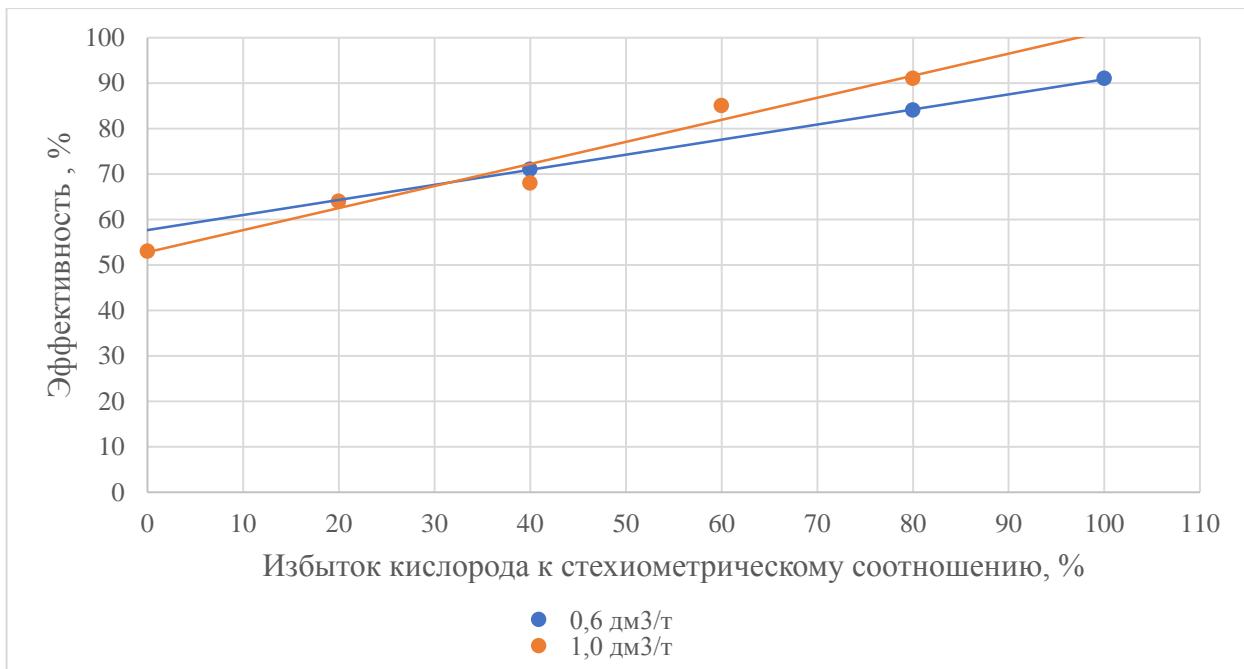


Рисунок 3.8 – Зависимость эффективности нейтрализации сероводорода от расхода кислорода

Из рисунка 3.8 видно, что данная зависимость является линейной. С точки зрения практического применения выявленное обстоятельство позволяет оперативно скорректировать расход кислорода в случае изменения исходной концентрации сероводорода. Например, за период 2019-2024 гг. на СИКН УПСВН «Каменка» массовая доля сероводорода в нефти снизилась с 200 до 140 млн^{-1} . Соответственно за счет регулирования подачи кислорода исключается чрезмерный его избыток в системе. В случае увеличения концентрации

сероводорода – минимизируется риск нарушения требований по сдаче товарной нефти.

3.3 Исследования по оценке коррозионной активности среды в процессе промысловых испытаний технологии

В ходе проведения промысловых испытаний технологии окисления сероводорода кислородом с применением каталитического комплекса оценена коррозионная активность среды совместно с отделом защиты от коррозии института «ТатНИПИнефть» [149]. Отобраны пробы нефти из пилотной установки в самом начале процесса закачки кислорода и по истечении 30 мин. Непосредственно сразу после отбора проба нефти смешивалась со сточной водой с этого же объекта (кислород из воды предварительно удален сульфитом натрия). Содержимое колбы тщательно перемешивалось. Далее при помощи колориметрического компаратора определено содержание кислорода в воде, перешедшего из нефти в водную фазу. Полученные данные по содержанию кислорода в воде использовались для дальнейшего моделирования коррозионной среды.

В лабораторных условиях пробы сточной воды, отобранные на УПСВН «Каменка», насыщались кислородом до значений, полученных на пилотной установке, а также при других концентрациях кислорода в присутствии каталитического комплекса. В данную воду погружались образцы-свидетели, изготовленные из стали 20. Данные по скорости коррозии по гравиметрическому методу [150] представлены на рисунке 3.9.

Наблюдается увеличение скорости коррозии при увеличении концентрации кислорода от 0,3 до 1 мг/дм³. При увеличении концентрации КТК от 0,4 до 1,5 см³/кг происходит незначительное снижение скорости коррозии. Можно предположить, что увеличение концентрации КТК способствует ускорению реакции взаимодействия кислорода с сероводородом, тем самым уменьшая воздействие кислорода на сталь и, соответственно, снижая скорость коррозии.

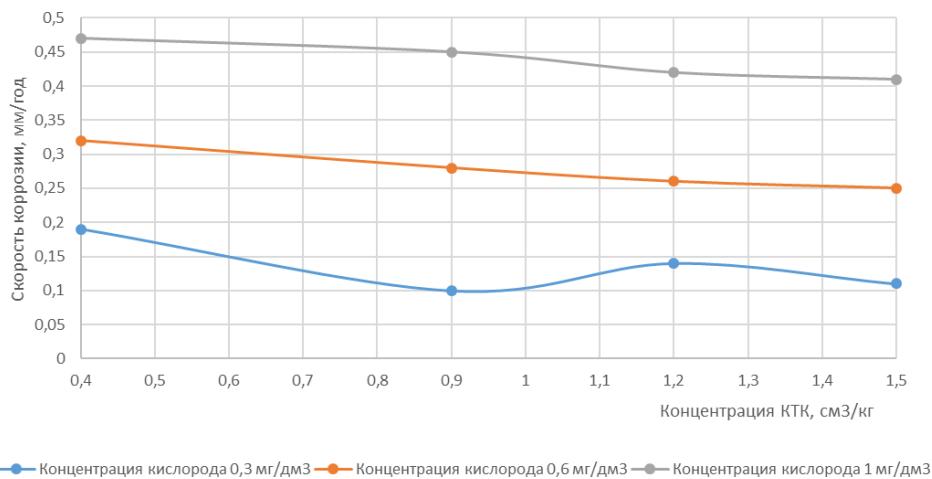


Рисунок 3.9 – Скорость коррозии при разных режимах (гравиметрия)

Также в лабораторных условиях скорость коррозии определялась электрохимическим (LPR – определение поляризационного сопротивления при линейной поляризации) методом. Данные по скорости коррозии представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Скорость коррозии при разных режимах (электрохимия)

КТК, см ³ /кг	Содержание O ₂ , мг/дм ³	Скорость коррозии, мм/год
0,4	0,6	0,34
0,9	0,6	0,31
1,2	0,6	0,30
0,0	1,0	0,49
0,4	1,0	0,45
0,9	1,0	0,42
1,2	1,0	0,39
1,5	1,0	0,36
1,5	0,0	0,08
1,5	0,3	0,14

Изменение концентрации КТК составляло от 0 до 1,5 см³/кг, а кислорода от 0 до 1,0 мг/дм³. При этом скорости коррозии изменились от 0,08 до 0,49 мм/год.

Согласно десятибалльной шкале коррозионной стойкости [151], полученные значения скорости коррозии для стали 20 оцениваются в 6 баллов (диапазон 0,1–0,5 мм/год), что соответствует пониженной стойкости к данной

коррозионной среде.

Полученные значения скорости коррозии от 0,08 до 0,49 мм/год при разных режимах соответствуют общей равномерной коррозии. В случае локальной коррозии, где процесс протекает сравнительно на небольшой площади, значения скорости коррозии могут быть значительно выше.

Наибольшая опасность коррозионных повреждений сохраняется на начальном участке трубопровода (вначале процесса окисления), где остаточная концентрация кислорода еще значительна и сохраняется высокая температура перекачиваемой жидкости.

С учетом вышеизложенного, рекомендуется предусмотреть меры противокоррозионной защиты. Рекомендуется на начальном участке трубопровода применять трубы в коррозионностойком исполнении с учетом температуры перекачиваемой жидкости.

3.4 Выводы по главе 3

1. На основе анализа результатов пилотных испытаний технологии определены оптимальные режимы очистки нефти от сероводорода – Б0.9/80 (концентрация катализатора в КТК составляет 0,5 %; расход КТК – 0,9 дм³/т; избыток кислорода – 80 % к стехиометрическому соотношению; избыточное давление в модельной емкости – 0,7-0,9 МПа) и А0.2/100 (концентрация катализатора в КТК составляет 1,0 %; расход КТК – 0,2 дм³/т; избыток кислорода – 100 % к стехиометрическому соотношению; избыточное давление в модельной емкости – 0,7-0,9 МПа) для условий подготовки нефти на УПСВН «Каменка».

2. На основе экспериментальных исследований режимов очистки нефти от сероводорода установлена закономерность изменения эффективности нейтрализации сероводорода от расхода кислорода при одном и том же количестве КТК – данная зависимость является линейной.

3. Выявлено негативное влияние использования кислорода на скорость коррозии стали 20. При реализации технологического процесса рекомендуется на начальном участке использовать трубопровод в коррозионностойком исполнении.

4. Пилотные испытания позволяют определить требуемые параметры и производительность установки генерации технического кислорода и узла подготовки, подачи каталитического комплекса применительно к конкретным условиям с учетом свойств подготавливаемой нефти. На объектах подготовки сероводородсодержащей нефти каменноугольных отложений или других технические характеристики оборудования и параметры технологии будут отличны от объектов подготовки СВН. Поэтому перед внедрением на конкретном объекте необходимо провести на разработанной пилотной установке промысловые испытания для определения параметров процесса.

ГЛАВА 4. РАСЧЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

4.1 Оборудование для реализации процесса кислородно-катализитического окисления сероводорода в нефти

Особые специфические требования к конструкции технологического оборудования предлагаемой технологии не предъявляются. Все аппараты, емкости и насосы могут быть подобраны из типовых и нормализованных конструкций.

Принципиальная технологическая схема узла подачи технологического кислорода и узла приготовления и подачи КТК на примере УПСВН «Каменка» представлена на рисунке 4.1.

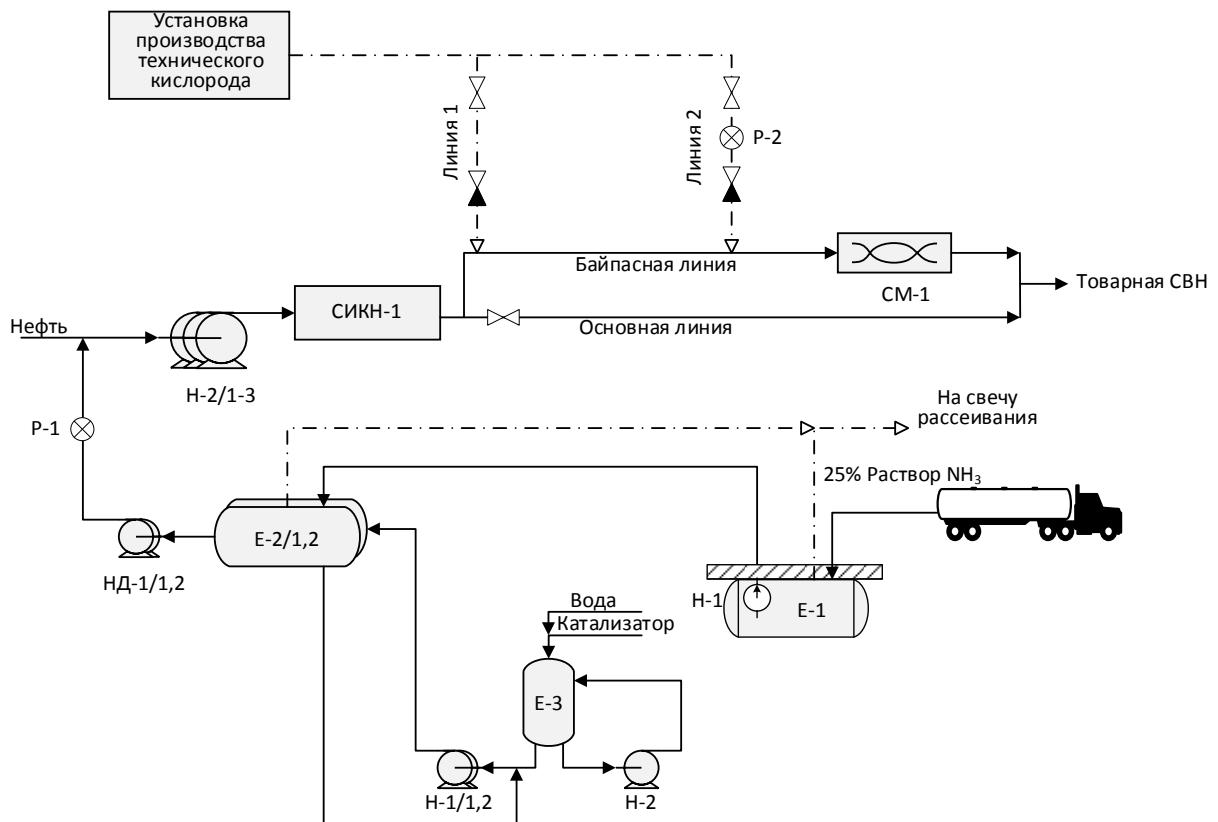
Установка получения кислорода. Рекомендуется использовать кислородную станцию в стационарном исполнении, включающем следующее основное оборудование: воздушный компрессор, ресивер воздушный, фильтры, осушитель, адсорбционный генератор кислорода с КИПиА, ресивер кислородный, дожимной кислородный компрессор. Производительность установки 12 м³/ч по техническому кислороду.

Емкость подземная Е-1. Предназначена для приема из автоцистерн 25 % раствора аммиака. В качестве емкости Е-1 рекомендуется емкость подземная объемом не менее 63 м³. При дозировке КТК в количестве 1,2 дм³ на 1 тонну нефти его запаса хватит приблизительно на 14 суток (расход нефти на УПСВН «Каменка» принят равным 150 т/ч).

Насос погружной Н-1. Предназначен для подачи раствора аммиака из подземной емкости Е-1 в емкость каталитической композиции Е-2/1,2. В качестве погружного насоса рекомендуется насос производительностью 50 м³/ч.

Емкость для катализатора Е-3. Предназначена для приготовления и хранения раствора катализатора сероочистки. В емкости Е-3 должно быть предусмотрено перемешивание раствора катализатора при помощи циркуляционного насоса Н-2. В качестве емкости Е-3 рекомендуется

вертикальный аппарат номинальным объемом 0,7 м³, в качестве насоса циркуляции катализатора Н-2 – насос производительностью 3 м³/ч.



Н-2/1-3 – товарный насос; СМ-1 – смеситель статический; НД-1/1,2 – насос дозировочный; Е-2/1,2 – емкость каталитической композиции; Н-1/1,2 – насос циркуляционный; Н-2 – насос циркуляции катализатора; Е-3 – емкость для катализатора; Е-1 – емкость подземная; Н-1 – насос погружной; Р-1, Р-2 – расходомеры.

Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема процесса окисления сероводорода техническим кислородом

Насос циркуляционный Н-1/1,2. Предназначен для циркуляции КТК и подачи раствора катализатора сероочистки из емкости Е-3 в емкость каталитической композиции Е-2/1,2. В качестве насоса циркуляционного рекомендуется насос производительностью 50 м³/ч. Насос должен быть резервирован.

Емкость каталитической композиции Е-2/1,2. Предназначен для приготовления, хранения и откачки раствора КТК. В качестве емкости

катализитической композиции рекомендуется использовать емкости объемом не менее 50 м³ в количестве 2 шт.

Насос дозировочный НД-1/1,2. Предназначены для точного дозирования катализитической композиции в поток нефти. Рекомендуется использовать насосы с производительностью 0,05-0,20 м³/ч (1 в работе, 1 в резерве).

Товарный насос Н-2/1-3. Рекомендуется использовать существующее насосное оборудование.

Смеситель статический СМ-1. Предназначен для смешения нефти с раствором КТК и техническим кислородом. Рекомендуется смеситель на расход нефти 100-180 м³/ч.

Байпасная линия. Рекомендуется использовать трубу типоразмера, аналогичного основной линии, на начальном участке длиной около 80 м в коррозионностойком исполнении, например, трубу, покрытую антикоррозионной краской ПЭП-585Т.

4.2 Расчет экономического эффекта от внедрения технологии нейтрализации сероводорода кислородом при транспортировке нефти в трубопроводе

Экономический эффект от реализации новой технологии рассчитывался по формуле (4.1):

$$\mathcal{E} = Z_1 - Z_2, \quad (4.1)$$

где \mathcal{E} – экономический эффект от использования мероприятия;

Z_1 – затраты по базовому варианту;

Z_2 – затраты по новому варианту.

За базу сравнения приняты две технологии. Первая – технология жидкофазного окисления сероводорода кислородом воздуха с использованием водно-аммиачных растворов катализатора сероочистки (процесс ДМС-1МА), вторая – технология нейтрализации с применением реагентов.

Экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии формируется за счет сокращения капитальных затрат в сравнении с первой технологией – процессом ДМС-1МА, эксплуатационных затрат в сравнении со второй технологией – нейтрализацией сероводорода реагентами.

Датой начала финансирования принят первый год, датой освоения – второй год, датой внедрения – третий год, датой окончания эффекта – восьмой год после внедрения. Принятые общие данные для экономического расчета представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Общие данные

Наименование	Единица измерения	Значение
Тариф на электроэнергию	руб./кВт·ч	4,03
Календарный фонд	день	365
Норма амортизационных отчислений	%	12,5
Норма дисконта	%	10,00
Налог на недвижимое имущество	%	2,20
Ставка налога на прибыль	%	20,00

Капитальные и эксплуатационные затраты от использования процесса ДМС-1МА и технологии очистки нефти от сероводорода с помощью химических реагентов в вариантах сравнения с технологией совмещения транспорта нефти по трубопроводам с кислородно-кatalитической очисткой от сероводорода приведены в таблице 4.3. Расход нефти принят 150 т/ч, исходная массовая доля сероводорода – 140 млн⁻¹. СМР принят в размере 45 % от стоимости оборудования, ПИР – 10 % от стоимости оборудования и СМР, непредвиденные затраты – 10 % от стоимости оборудования, СМР и ПИР.

Потребление электроэнергии в варианте использования процесса ДМС-1МА связано с работой насоса внутренней перекачки, насоса дозировочного КТК, насоса циркуляционного и компрессора воздушного, в варианте применения реагентов-нейтрализаторов сероводорода – насоса дозировочного химического агента, в внедряемом варианте – насоса дозировочного КТК, насоса циркуляционного и установки производства кислорода.

В таблице 4.4 приведен результат экономической оценки при сравнении технологии нейтрализации сероводорода кислородом при транспортировке нефти в трубопроводе с базовым вариантом – процессом ДМС-1МА, срок окупаемости составляет 0,16 лет с начала внедрения, ЧДД – 122,6 млн руб., внутренняя норма доходности – 192,5 %, индекс доходности затрат дисконтированный – 2,7 доли ед.

В таблице 4.5 представлен результат экономической оценки, где в качестве базового принят вариант использования технологии очистки нефти от сероводорода с помощью химических реагентов, за вариант сравнения – кислородно-кatalитическая очистка. Срок окупаемости составляет 1,9 года с начала внедрения, ЧДД – 76,5 млн руб., внутренняя норма доходности – 50,1 %, индекс доходности затрат дисконтированный – 2,3 доли ед.

Таблица 4.3 – Исходные данные вариантов очистки нефти на УПСВН «Каменка»

Показатели	Ед. изм.	Процесс ДМС-ИМА	Технология нейтрализации сероводорода реагентами	Предлагаемая технология
1 Капитальные вложения с СМР и ПИР	тыс. руб.	250200,0	7621,0	22544,0
1.1 Установка получения кислорода	тыс. руб.	-	-	6387,0
1.2 Узел подготовки и подачи КТК	тыс. руб.	-	-	6940,0
1.3 Смеситель статический	тыс. руб.	-	-	260,0
1.4 Байпасная линия 80 м	тыс. руб.	-	-	548,0
1.5 Узел хранения и подачи реагента-нейтрализатора	тыс. руб.	-	4778,0	-
НИОКР	тыс. руб.	-	-	21900,0
СМР, 45 %	тыс. руб.	-	2150,0	6360,0
ПИР, 10 %	тыс. руб.	-	693,0	2049,0
Непредвиденные затраты, 10 %	тыс. руб.	-	-	2254,0
2 Годовое потребление электроэнергии	тыс. кВт·ч	767,4	6,6	262,8
3 Стоимость нейтрализатора	руб./т	-	52597,0	-
3.1 Расходный коэффициент формальдегидсодержащего нейтрализатора при снижении массовой доли сероводорода до 100 млн ⁻¹	г/т	-	4,5	-
3.2 Расходный коэффициент формальдегидсодержащего нейтрализатора при снижении массовой доли сероводорода от 100 до 20 млн ⁻¹	г/т	-	8,2	-
4 Удельные затраты на очистку 1 т нефти	руб./т	19,2	46,1	19,2
4.1 Удельный расход КТК на очистку 1 т нефти	кг/т	0,9	-	0,9
4.2 Стоимость КТК	руб./т	21350,0	-	21350,0
4.3 Стоимость 25 % водного раствора аммиака	руб./т	17400,0	-	17400,0
4.4 Стоимость водного раствора катализатора сероочистки	руб./дм ³	790,0	-	790,0
5 Стоимость транспорта во время движения	руб./маш.ч	1772,0	1772,0	1772,0
6 Стоимость транспорта во время слива/налива	руб./маш.ч	747,0	747,0	747,0
7 Техобслуживание установки производства кислорода за отчетный период	тыс. руб.	-	-	51440,0

Таблица 4.4 – Экономический эффект предлагаемого мероприятия. Базовый вариант – процесс ДМС-1МА

Наименование показателей	Ед.изм.	Показатели на период эффекта										Итого:
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1 Изменение ЭЗ (+экономия;-увеличение затрат)	тыс.руб.	0,00	0,00	-3 774,56	-4 166,56	-3 774,56	-4 366,56	-7 374,56	-3 774,56	-4 166,56	-3 774,56	-35 172,47
1.2 Изменение затрат на материалы	тыс.руб.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1.3 Изменение ремонта и обслуживания	тыс.руб.	0,00	0,00	-5 808,00	-6 200,00	-5 808,00	-6 400,00	-9 408,00	-5 808,00	-6 200,00	-5 808,00	-51 440,00
1.4 Изменение затрат на транспортные услуги	тыс.руб.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1.5 Изменение затрат на электроэнергию	тыс.руб.	0,00	0,00	2 033,44	2 033,44	2 033,44	2 033,44	2 033,44	2 033,44	2 033,44	2 033,44	16 267,53
2 Затраты на КапВложения (ПОСЛЕ)	тыс.руб.	23 949,00	8 614,00	14 135,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	46 698,00
3 Эксплуатационные затраты (ПОСЛЕ)	тыс.руб.	0,00	0,00	32 772,57	33 164,57	32 772,57	33 364,57	36 372,57	32 772,57	33 164,57	32 772,57	267 156,60
4 Инвестиции на внедрение	тыс.руб.	23 949,00	8 614,00	46 907,57	33 164,57	32 772,57	33 364,57	36 372,57	32 772,57	33 164,57	32 772,57	313 854,60
4.1 Объем инвестиций	тыс.руб.	-23 949,00	-8 614,00	236 065,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	203 502,00
4.2 Изменение эксплуатационных затрат (+ снижение, - увеличение)	тыс.руб.	0,00	0,00	-3 774,56	-4 166,56	-3 774,56	-4 366,56	-7 374,56	-3 774,56	-4 166,56	-3 774,56	-35 172,47
4.2.1 Балансовая стоимость на начало периода	тыс.руб.	23 949,00	30 057,36	-208 979,51	-185 956,48	-160 518,73	-135 080,98	-109 643,23	-84 205,48	-58 767,73	-30 824,34	
4.2.2 Балансовая стоимость на конец периода	тыс.руб.	21 443,36	27 085,49	-185 956,48	-160 518,73	-135 080,98	-109 643,23	-84 205,48	-58 767,73	-30 824,34	-2 414,72	
5 Амортизационные отчисления	тыс.руб.	2 505,64	2 971,87	-23 023,03	-25 437,75	-25 437,75	-25 437,75	-25 437,75	-25 437,75	-27 943,39	-28 409,62	-201 087,28
6 Валовая прибыль	тыс.руб.	-2 505,64	-2 971,87	19 248,47	21 271,19	21 663,19	21 071,19	18 063,19	21 663,19	23 776,83	24 635,06	165 914,81
7 Налогооблагаемая прибыль	тыс.руб.	-2 505,64	-2 971,87	19 248,47	21 271,19	21 663,19	21 071,19	18 063,19	21 663,19	23 776,83	24 635,06	165 914,81
8 Налог на прибыль	тыс.руб.	501,13	594,37	-3 849,69	-4 254,24	-4 332,64	-4 214,24	-3 612,64	-4 332,64	-4 755,37	-4 927,01	-33 182,96
9 Чистая прибыль	тыс.руб.	-2 004,51	-2 377,50	15 398,78	17 016,95	17 330,55	16 856,95	14 450,55	17 330,55	19 021,46	19 708,05	132 731,85
10 Коэф. дисконтирования	тыс.руб.	1,00	0,91	0,83	0,75	0,68	0,62	0,56	0,51	0,47	0,42	6,76
11 Сальдо суммарного потока (поток наличности)	тыс.руб.	-23 447,87	-8 019,63	228 440,75	-8 420,80	-8 107,20	-8 580,80	-10 987,20	-8 107,20	-8 921,92	-8 701,57	135 146,57
12 Дисконтированное сальдо	тыс.руб.	-23 447,87	-7 290,57	188 794,01	-6 326,67	-5 537,32	-5 328,00	-6 201,99	-4 160,27	-4 162,14	-3 690,32	122 648,85
13 Чистый дисконтированный доход	тыс.руб.	-23 447,87	-30 738,44	158 055,56	151 728,89	146 191,57	140 863,57	134 661,58	130 501,31	126 339,17	122 648,85	
14 ЧДД	тыс.руб.	122 648,85										
15 Внутренняя норма доходности	%	192,50										
16 Дисконтированный срок окупаемости с начала финансирования	лет	2,16										
17 Дисконтированный срок окупаемости с начала внедрения	лет	0,16										
18 Притоки	тыс.руб.	0,00	0,00	236 065,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	236 065,00
19 Притоки дисконтированные	тыс.руб.	0,00	0,00	195 095,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	195 095,04
20 Сумма притоков дисконтированных за срок эффекта	тыс.руб.	195 095,04										
21 Оттоки	тыс.руб.	-23 447,87	-8 019,63	-7 624,25	-8 420,80	-8 107,20	-8 580,80	-10 987,20	-8 107,20	-8 921,92	-8 701,57	-100 918,43
22 Оттоки дисконтированные	тыс.руб.	-23 447,87	-7 290,57	-6 301,04	-6 326,67	-5 537,32	-5 328,00	-6 201,99	-4 160,27	-4 162,14	-3 690,32	-72 446,19
23 Сумма оттоков дисконтированных за срок эффекта	тыс.руб.	-72 446,19										
24 Индекс доходности затрат дисконтированный	д.ед.	2,69										
25 Индекс доходности инвестиций	д.ед.	6,12										
26 Прирост EBITDA	тыс.руб.	0,00	0,00	-3 774,56	-4 166,56	-3 774,56	-4 366,56	-7 374,56	-3 774,56	-4 166,56	-3 774,56	-35 172,47

Таблица 4.5 – Экономический эффект предлагаемого мероприятия. Базовый вариант – использование реагентов-нейтрализаторов

Наименование показателей	Ед.изм.	Показатели на период эффекта									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 Изменение ЭЭ (+экономия;-увеличение затрат)	тыс.руб.	0,00	0,00	28 359,85	27 967,85	28 359,85	27 767,85	24 759,85	28 359,85	27 967,85	28 359,85
1.2 Изменение ремонта и обслуживания	тыс.руб.	0,00	0,00	-5 808,00	-6 200,00	-5 808,00	-6 400,00	-9 408,00	-5 808,00	-6 200,00	-5 808,00
1.3 Изменение затрат на транспортные услуги	тыс.руб.	0,00	0,00	-182,37	-182,37	-182,37	-182,37	-182,37	-182,37	-182,37	-182,37
1.4 Изменение затрат на электроэнергию	тыс.руб.	0,00	0,00	-1 032,61	-1 032,61	-1 032,61	-1 032,61	-1 032,61	-1 032,61	-1 032,61	-1 032,61
2 Затраты на КапВложения (ПОСЛЕ)	тыс.руб.	23 949,00	8 614,00	14 135,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	46 698,00
3 Эксплуатационные затраты (ПОСЛЕ)	тыс.руб.	0,00	0,00	32 772,57	33 164,57	32 772,57	33 364,57	36 372,57	32 772,57	33 164,57	32 772,57
4 Инвестиции на внедрение	тыс.руб.	23 949,00	8 614,00	46 907,57	33 164,57	32 772,57	33 364,57	36 372,57	32 772,57	33 164,57	32 772,57
4.1 Объем инвестиций	тыс.руб.	-23 256,00	-1 686,00	-14 135,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-39 077,00
4.2 Изменение эксплуатационных затрат (+ снижение, - увеличение)	тыс.руб.	0,00	0,00	28 359,85	27 967,85	28 359,85	27 767,85	24 759,85	28 359,85	27 967,85	28 359,85
4.2.1 Балансовая стоимость на начало периода	тыс.руб.	23 256,00	22 436,36	33 599,49	28 875,47	23 990,85	19 106,22	14 221,60	9 336,97	4 452,35	2 073,36
4.2.2 Балансовая стоимость на конец периода	тыс.руб.	20 750,36	19 464,49	28 875,47	23 990,85	19 106,22	14 221,60	9 336,97	4 452,35	2 073,36	160,61
5 Амортизационные отчисления	тыс.руб.	2 505,64	2 971,87	4 724,02	4 884,63	4 884,63	4 884,63	4 884,63	4 884,63	2 378,99	1 912,75
6 Валовая прибыль	тыс.руб.	-2 505,64	-2 971,87	23 635,83	23 083,23	23 475,23	22 883,23	19 875,23	23 475,23	25 588,86	26 447,10
7 Налогооблагаемая прибыль	тыс.руб.	-2 505,64	-2 971,87	23 635,83	23 083,23	23 475,23	22 883,23	19 875,23	23 475,23	25 588,86	26 447,10
8 Налог на прибыль	тыс.руб.	501,13	594,37	-4 727,17	-4 616,65	-4 695,05	-4 576,65	-3 975,05	-4 695,05	-5 117,77	-5 289,42
9 Чистая прибыль	тыс.руб.	-2 004,51	-2 377,50	18 908,67	18 466,58	18 780,18	18 306,58	15 900,18	18 780,18	20 471,09	21 157,68
10 Коэффиц. дисконтирования	тыс.руб.	1,00	0,91	0,83	0,75	0,68	0,62	0,56	0,51	0,47	0,42
11 Сальдо суммарного потока (поток наличности)	тыс.руб.	-22 754,87	-1 091,63	9 497,68	23 351,21	23 664,81	23 191,21	20 784,81	23 664,81	22 850,08	23 070,43
12 Дисконтированное сальдо	тыс.руб.	-22 754,87	-992,39	7 849,33	17 544,11	16 163,38	14 399,91	11 732,48	12 143,79	10 659,73	9 784,12
13 Чистый дисконтированный доход	тыс.руб.	-22 754,87	-23 747,26	-15 897,93	1 646,17	17 809,55	32 209,47	43 941,95	56 085,74	66 745,47	76 529,58
14 ЧДД	тыс.руб.	76 529,58	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15 Внутренняя норма доходности	%	50,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16 Дисконтированный срок окупаемости с начала финансирования	лет	3,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 Дисконтированный срок окупаемости с начала внедрения	лет	1,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18 Притоки	тыс.руб.	0,00	0,00	28 359,85	27 967,85	28 359,85	27 767,85	24 759,85	28 359,85	27 967,85	28 359,85
19 Притоки дисконтированные	тыс.руб.	0,00	0,00	23 437,89	21 012,66	19 370,16	17 241,65	13 976,29	14 553,09	13 047,21	12 027,35
20 Сумма притоков дисконтированных за срок эффекта	тыс.руб.	134 666,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21 Оттоки	тыс.руб.	-22 754,87	-1 091,63	-18 862,17	-4 616,65	-4 695,05	-4 576,65	-3 975,05	-4 695,05	-5 117,77	-5 289,42
22 Оттоки дисконтированные	тыс.руб.	-22 754,87	-992,39	-15 588,57	-3 468,55	-3 206,78	-2 841,74	-2 243,81	-2 409,30	-2 387,48	-2 243,23
23 Сумма оттоков дисконтированных за срок эффекта	тыс.руб.	-58 136,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24 Индекс доходности затрат дисконтированный	д.ед.	2,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25 Индекс доходности инвестиций	д.ед.	4,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26 Прирост EBITDA	тыс.руб.	0,00	0,00	28 359,85	27 967,85	28 359,85	27 767,85	24 759,85	28 359,85	27 967,85	28 359,85

В таблице 4.6 представлена чувствительность основных экономических показателей к увеличению капитальных затрат с учетом СМР, ПИР и непредвиденных затрат при реализации технологии окислительно-катализитической очистки нефти от сероводорода в сравнении с использованием химических реагентов.

Таблица 4.6 – Изменение экономических показателей при увеличении стоимости оборудования. Базовый вариант – использование реагентов-нейтрализаторов

Увеличение затрат, раз	Срок окупаемости с начала внедрения, лет	ЧДД, тыс. руб.	Внутренняя норма доходности, %	Индекс доходности затрат дисконтированный, доли ед.
в 2	3,2	57 957,39	33,58	1,76
в 3	4,6	39 385,19	23,00	1,41
в 4	6,1	20 812,99	15,79	1,18
в 5	7,8	2 240,79	10,54	1,02

По данным из таблицы 4.6 видно, что при увеличении затрат на оборудование в 3 раза экономические показатели находятся на высоком уровне.

Экономически целесообразно концентрацию катализатора сероочистки в КТК увеличить до 1,0 % вместо 0,5 %, как это принято сейчас на действующей установке на УПВСН «Кутема», с уменьшением в два раза до 0,2 дм³/т удельного расхода КТК, т.е. работать в режиме А0.2/100. При этом снижается риск превышения обводненности товарной нефти.

В случае введения запрета на использование формальдегидсодержащих реагентов экономический эффект разрабатываемой технологии ожидается ещё более значительным, учитывая стоимость приобретения бесформальдегидных реагентов-нейтрализаторов, которая оценивается на уровне 150 тыс. руб./т, а также их высокий расходный коэффициент – 17,3 г/г.

На рисунке 4.2 приведены результаты расчетов экономической эффективности разработанной технологии при снижении массовой доли сероводорода до 100 и 20 ppm. Экономика зависит от многих факторов, главный из которых, при сравнении с технологией нейтрализации реагентами, является

масса сероводорода, которая определяется произведением разности исходной концентрации сероводорода к конечной на расход нефти. Заштрихованная область выше кривой – область эффективного применения разработанной технологии. Ужесточение требований по сдаче нефти приводит к расширению данной области.

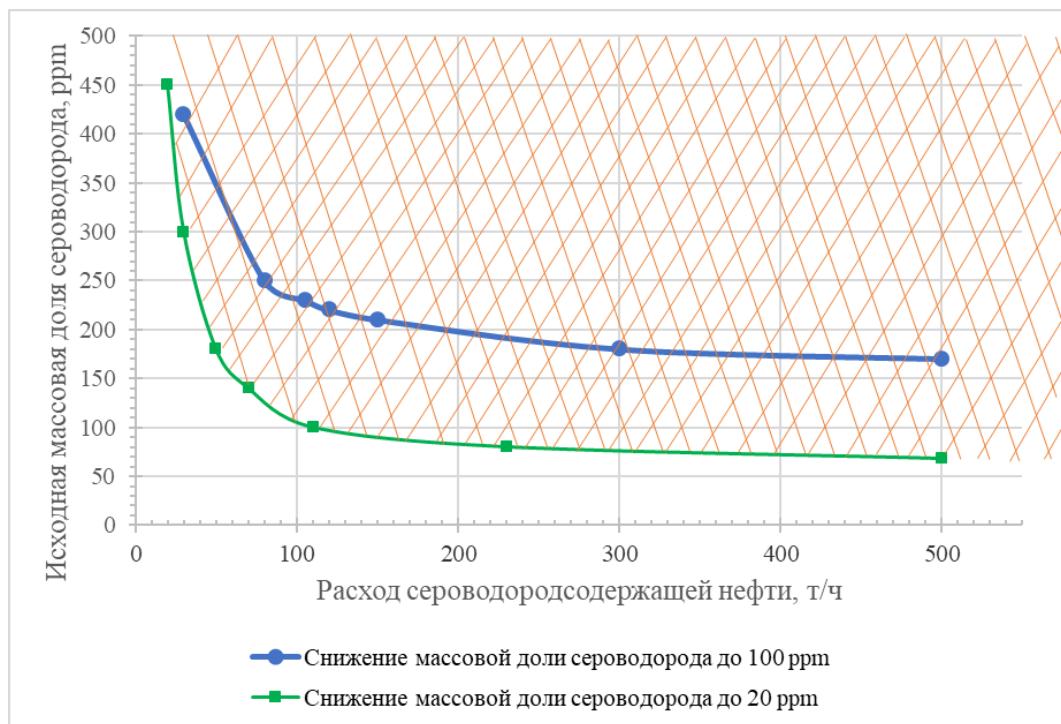


Рисунок 4.2 – Зоны технологических параметров экономически эффективного применения разработанной технологии

В случае снижения массовой доли сероводорода с 140 до 85 млн^{-1} (до вида 2 показателя качества по ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия») при расходе нефти 150 т/ч предлагаемая технология в сравнении с базовым вариантом, технологией нейтрализации сероводорода химическим реагентами, не окупаема. В положительную область по показателям экономической эффективности переходит при исходной массовой доле сероводорода 210 млн^{-1} (расход нефти 150 т/ч) или при расходе нефти 500 т/ч и начальной массовой доле сероводорода 170 млн^{-1} . Рассматривая условия на УПСВН «Каменка» по расходу нефти (150 т/ч) и концентрации сероводорода (140

млн⁻¹) видно, что данные параметры лежат на участке, соответствующей области эффективного применения технологии.

4.3 Выводы по главе 4

1. Даны рекомендации по аппаратурному оформлению технологической схемы проведения процесса окисления сероводорода в нефтепроводе, на основе которых проведены технико-экономические оценки внедрения новой технологии.
2. Реализация технологии кислородно-кatalитической очистки нефти от сероводорода экономически целесообразно. При сравнении его с процессом ДМС-1МА срок окупаемости составляет 2 месяца, ЧДД – 122,6 млн руб., при сравнении с технологией применения реагентов-нейтрализаторов срок окупаемости составляет 1,9 года, ЧДД – 76,5 млн руб., применительно для условий УПСВН «Каменка».
3. Экономический эффект зависит в основном от исходной концентрации сероводорода и от расхода подготавливаемой продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализа существующих методов удаления сероводорода выдвинута идея о кислородно-кatalитическом окислении сероводорода с совмещением транспорта нефти по трубопроводу, которая позволяет уменьшить затраты на реагенты и снизить капитальные вложения.

2. Проведенные исследования показали следующие преимущества использования кислорода высокой чистоты по сравнению с воздухом:

- процесс протекает при более низких давлениях;
- исключается убыль массы нефти;
- уменьшаются капитальные затраты (исключаются реактор окисления, сепараторы, нефтяной насос перед реактором и т.д.);
- отсутствует балластный азот в нефтепроводе, который выделяется по мере снижения давления с образованием газовых пробок, приводящий к росту нагрузки на товарные насосы.

3. На основании промысловых исследований пилотной установки определены оптимальные параметры процесса окисления сероводорода: расход катализического комплекса – 0,9 и 0,2 дм³/т, расход технического кислорода – избыток 80 и 100 % к стехиометрическому соотношению, концентрация катализатора сероочистки в катализическом комплексе – 0,5 и 1,0 % соответственно.

4. Установлено, что подача кислорода в поток нефти с концентрацией его в газовой смеси не ниже 62 % об. является минимальным при реализации технологии окислительной нейтрализации сероводорода с совмещением транспорта нефти по трубопроводу.

5. Определены границы области эффективного применения разработанной технологии при сравнении с технологией нейтрализации с применением реагентов – определяется в зависимости от расхода нефти и исходной концентрации сероводорода (заштрихованная зона над кривой линией на рисунке 4.2).

6. Разработана технология подготовки сероводородсодержащей нефти до 1 вида показателя качества (патенты № 2783439, № 2824203), которая позволяет эффективно очистить нефть от сероводорода при минимальных затратах по сравнению с известными технологиями.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ДНП – давление насыщенных паров
- ДНС – дожимная насосная станция
- КИПиА – контрольно-измерительные приборы и автоматика
- КТК – каталитический комплекс
- МУСО – Миннибаевская установка сероочистки
- МЦПС – Миннибаевский центральный пункт сбора нефти
- НГДУ – нефтегазодобывающее управление
- НИОКР – научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы
- НПЗ – нефтеперерабатывающий завод
- ПИР – проектно-изыскательские работы
- ПНГ – попутный нефтяной газ
- СВН – сверхвязкая нефть
- СИКН – система измерения количества и качества нефти
- СМР – строительно-монтажные работы
- СТХУ – Сулеевская термохимическая установка подготовки нефти
- УПВСН – установка подготовки высокосернистой нефти
- УПН – установка подготовки нефти
- УПО – установка прямого окисления
- УПСВ – установка предварительного сброса воды
- УПСВН – установка подготовки сверхвязкой нефти
- ЧДД – чистый дисконтированный доход
- ШРК – водно-щелочной раствор катализатора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технологии очистки нефти от сероводорода на объектах ПАО «Татнефть» / Д.Д. Шипилов, А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин, В.В. Соловьев. – Текст : электронный // Нефтяная провинция : рец. науч. изд. сетевого распространения. – 2020. – № 4. – С. 206-216. – DOI: <https://doi.org/10.25689/NP.2020.4.206-216> (дата обращения: 26.08.2024).
2. Шипилов, Д.Д. Совершенствование технологий очистки нефти от сероводорода на промысловых объектах : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 25.00.17 / Д.Д. Шипилов ; ТатНИПИнефть ОАО "Татнефть"; науч. рук. д-р. тех. наук, проф. Р.З. Сахабутдинов. – Бугульма, 2011. – 25 с.
3. Тронов, В.П. Сепарация газа и сокращение потерь нефти / В.П. Тронов ; АН РТ. – Казань : Фэн, 2002. – 407 с.
4. Шаталов, А.Н. Совершенствование технологических схем сепарации нефти и сбора нефтяного газа на поздней стадии разработки нефтяных месторождений : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.15.06 / А.Н. Шаталов ; ТатНИПИнефть ; науч. рук. д-р. техн. наук, проф. В.П. Тронов. – Уфа, 1999. – 25 с.
5. Эксплуатация залежей и подготовка нефти с повышенным содержанием сероводорода / Г.В. Позднышев, Т.П. Миронов, С.П. Лесухин [и др.]. – М. : ВНИИОЭНГ, 1984. – 84 с. – (Сер. Нефтепромысловое дело : обзор.информ. ; вып. 16 (88)).
6. Петров, А.А. Распределение сероводорода между фазами при сепарации сероводородсодержащих обводненных нефтей / А.А. Петров // РНТС. Нефтепромысловое дело. – 1980. – № 10. – С. 33-35.
7. **Патент N 1493280 СССР, МПК B01D 19/00 (2006.01)** Способ подготовки нефти : N 4313303 : заявлено 27.07.1987 : опубликовано 15.07.1989 / Позднышев Г.Н., Соколов А.П., Лесухин, С.П., Кузин К.В., Каспарьянц Р.К. ; заявитель Гос. ин-т по проектированию и исследовательским работам в нефтяной промышленности «Гипровостокнефть».
8. Лесухин, С.П. Об эффективности очистки нефти от сероводорода методом

однократного испарения с подачей углеводородного газа / С.П. Лесухин, К.В. Кузин, Е.И. Андреев [и др.] // Обустройство нефтяных месторождений, содержащих сероводород : сб. науч. тр. / Гипровостокнефть ; отв. ред. К.С. Каспарьянц. – Куйбышев, 1987. – С. 56-62.

9. Лесухин, С.П. К вопросу выбора технологии и принципиальных технологических схем очистки нефти от сероводорода / С.П. Лесухин, А.Г. Соколов, Г.Н. Позднышев // Обустройство нефтяных месторождений, содержащих сероводород : сб. науч. тр. / Гипровостокнефть ; отв. ред. К.С. Каспарьянц. – Куйбышев, 1987. – С. 42-55.

10. Еремина, Л.Н. Вакуумирование концевого горячего сепаратора с помощью насосно–эжекторной установки / Л.Н. Еремина, К.Г. Донец, В.А. Бондарчук // РНТС. Нефтепромысловое дело. – 1982. – № 11. – С. 25-26.

11. Патент N 2071377 Российская Федерация, МПК B01D 53/52, B01D 19/00. Способ подготовки сероводородсодержащей нефти : N 93035262/26 : заявлено 07.07.1993 : опубликовано 10.01.1997 / Исмагилов Ф.Р., Николаев В.В., Шугорев В.В., Климов Н.Т., Винкельман Ю.П., Крюков В.А., Исхаков Р.М., Игошкин В.И., Патетин М.С., Трюпина В.М. ; заявитель и патентообладатель Башкирское специальное конструкторско-технологическое бюро концерна «Грознефтехим».

12. Патент N 2223135 Российская Федерация, МПК B01D 19/00. Способ очистки нефти от сероводорода : N 20011166300/15 : заявлено 13.06.2001 : опубликовано 10.02.2004 / Вязовский Е.С., Сельский Б.Е., Зайнагабдинов Ч.Ф. ; патентообладатели Вязовский Евгений Степанович, Сельский Борис Евсеевич, Зайнагабдинов Чингиз Фахреевич.

13. Городнов, В.П. Очистка нефти от сероводорода / В.П. Городнов, К.С. Каспарьянц, А.А. Петров // РНТС. Нефтепромысловое дело. – 1972. – № 7. – С. 31-34.

14. Каспарьянц, К.С. Процессы и аппараты для объектов промысловой подготовки нефти и газа / К.С. Каспарьянц, В.И. Кузин, Л.Г. Григорян. – М. :

Недра, 1977. – 254 с.

15. Андреев, Е.И. Разработка процесса извлечения сероводорода и стабилизации нефти месторождения Тенгиз отдувкой нефтяным газом / Е.И. Андреев, С.П. Лесухин // Проблемы освоения нефтяных месторождений с аномальными свойствами : сб. науч. тр. / Гипровостокнефть ; отв. ред. Г.Н. Поздышев. – Куйбышев, 1983. – С. 99-111.
16. Лесухин, С.П. Исследование технологии и аппаратурного оформления процесса извлечения сероводорода и стабилизации нефти месторождения Жанажол / С.П. Лесухин, Е.И. Андреев // Проблемы обустройства и эксплуатации высокообводненных нефтяных месторождений : сб. науч. тр. / Гипровостокнефть ; отв. ред. К.С. Каспарьянц. – Куйбышев, 1985. – С. 47-59.
17. Толкачев, Ю.И. Основные направления в подготовке сероводородсодержащих, высоковязких и ловушечных нефтей / Ю.И. Толкачёв, Р.И. Мансуров // РНТС. Нефтепромысловое дело. – 1983. – № 7. – С. 12-13.
18. Сахабутдинов, Р.З. Промышленные испытания технологии очистки газа от сероводорода / Р.З. Сахабутдинов, Р.М. Гарифуллин, А.И. Васильев // Нефтепромысловое дело. – 1996. – № 6. – С. 23-24.
19. Гарифуллин, Р.М. Технология очистки нефтяного газа от сероводорода / Р.М. Гарифуллин, Р.З. Сахабутдинов // Тезисы докладов 21 научно-технической конференции молодых ученых и специалистов ТатНИПИнефть. – Бугульма, 1990. – С. 125.
20. Волков, Ю.Н. Промысловая очистка нефтяного газа от сероводорода / Ю.Н. Волков, А.А. Королева, Р.З. Сахабутдинов // Техника и технология бурения скважин и добычи нефти на месторождениях ТАССР : тр. / ТатНИПИнефть. – Бугульма, 1983. – Вып. 53. – С. 111-116.
21. Бланк, С. Извлечение сероводорода из газов / С. Бланк, Дж. Элке, Ф. Лелимэн // Инженер-нефтяник. – 1981. – №8. – С. 108-113.
22. Коуль, Артур Л. Очистка газа : пер. с англ. / А.Л. Коуль, Ф.С. Ризенфельд ; под ред. И.И. Абрамсона ; пер. И.И. Абрамсона, Л.М. Черняка. – М. :

Недра, 1968. – 392 с.

23. Инструкция по технологии нейтрализации сероводорода в газах при аварийных выбросах : РД 39-0147-585-90 / ТатНИПИнефть. – Бугульма, 1990. – 12 с.

24. Sigmund, P.W. HS Process removes H₂S selectively / P.W. Sigmund, K.F. Butfell, A.J. Wussler // Hydrocarbon Processing. – 1981. – Vol. 60, № 5. – P. 118-124.

25. Ouwerkerk, C. Design for selective H₂S absorption / C. Ouwerkerk // Hydrocarbon Processing. – 1978. – Vol. 57, № 4. – P. 89-94.

26. St. Clair, J.H. Process to Recover CO₂ from Flue Gas Gets First Large Scale Tryout in Texas / J.H. St. Clair, W.F. Simister // Oil&Gas jornal. – 1983. – Vol. 81, № 6. – P. 109-113.

27. Мавлютова, М.З. Совмещение обессоливания высокосернистых нефей с очисткой их от сероводорода / М.З. Мавлютова, Л.М. Мамбетова // Нефтепромысловое дело : тр. / БашНИПИнефть – Уфа, 1972. – Вып. 31. – 289-294.

28. Очистка технологических газов / Т.А. Семенова, И.Л. Лейтес, Ю.В. Аксерод [и др.] ; под ред. Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтеса. – М. : Химия, 1969. – 392 с.

29. Фахриев, А.М. Применение ингибиированного абсорбента для очистки газов от сероводорода / А.М. Фахриев, И.М. Новосельский, В.Л. Ярхунов, Ш.Г. Гафиатуллин, В.Н. Павлычев, В.С. Асмолов, М.И. Якушкин // Химия и технология топлив и масел. – 1989. – № 7. – С. 14-16.

30. Wilson, M.A. Recovery of CO₂ from power plant flue gases using amines / M.A. Wilson, R.M. Wrubleski, L. Yarborough // Energy Conversion and Management. – 1992. – Vol. 33, № 5-8. – P. 325-331. –DOI:10.1016/0196-8904(92)90027-t (дата обращения: 26.08.2024).

31. Bucklin, R.W. Comparison of fluor solvent and seloxol processes / R.W. Bucklin, R.L. Schendel // Energy progress. – 1984. – Vol. 4, № 3. – P.137-142.

32. Мавлютова, М.З. Очистка нефтяного попутного газа от сероводорода на промыслах Урало-Поволжья / М.З. Мавлютова, Л.М. Мамбетова //

Нефтепромысловое дело : тр. / БашНИПИнефть. – Уфа, 1973. – С.110-115.

33. Андреев, Е.И. Промышленные испытания блочной установки очистки газа от сероводорода в НГДУ «Бавлынефть» / Е.И. Андреев, К.С. Каспарьянц, С.И. Хижов // Нефтепромысловое дело : сб. науч. тр. / Гипровостокнефть ; отв. ред. К.С. Каспарьянц. – Куйбышев, 1977. – Вып. 30. – С. 111-115.

34. Kutsher, G.S. Now-Sour-gas scrubbing by the solvent process / G.S Kutsher, G.A. Smith, P.A. Greene // Oil&Gas journal. – 1967. – Vol. 65, № 12. – P. 116-118.

35. Hochgesand, G.D. Rectisol and purisol // Industrial and. Engineering Chemistry – 1970. – Vol. 62, № 7. – P. 37-43.

36. Nicklin, T. Now Stretford process is working / T. Nicklin, E. Bunner // Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner. – 1961. – Vol. 40, № 12. – P. 141-142.

37. Kresse, T.J. Stretford plants proving reliable / T.J. Kresse, E.E. Lindsey, T. Wadleigh // Oil&Gas journal. – 1981. – Vol. 79, № 2. – P. 80-82.

38. Неяглов, А.В. Состояние производства и переработки углеводородного сырья на предприятиях ВПО «Союзнефтеоргсинтез» / А.В. Неяглов // Совершенствование процессов сероочистки углеводородного сырья и газофракционирования : сб. материалов Всесоюз. семинара / ВНИИУС. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1980. – С. 3-8.

39. Патент № 2016633 Российская Федерация, МПК B01D 53/18.

Установка для очистки газа от сероводорода : № 4923300/26 : заявлено 01.04.1991 : опубликовано 30.07.1994 / Сахабутдинов Р.З., Тронов В.П., Гарифуллин Р.М., Фаттахов Р.Б., Шавалеев И.И., Васильев А.И. ; заявитель и патентообладатель Научно-технический центр «Экотех».

40. The Sulferox process removes H₂S for less and converts it to sulfur // Oil&Gas journal. – 1991. – Vol. 89, № 39. – P. 11.

41. Fong, H.L. Shell redex desulfurization process stresses versatility / H.L. Fong, D.S. Kushner, R.T. Scott // Oil&Gas journal. – 1987. – Vol. 85, № 21. – P. 54-55.

42. Промышленное испытание очистки кислых газов от сероводорода / Р.З. Сахабутдинов, Р.М. Гарифуллин, А.И. Васильев, Р.Б. Фаттахов, Р.Г. Ганиев // Нефтяное хозяйство. – 1997. – № 5. – С. 43-44.

43. Сахабутдинов, Р.З. Очистка кислых газов аминовой очистки то сероводорода / Р.З. Сахабутдинов, Р.М. Гарифуллин, Р.Г. Ганиев // Газовая промышленность. – 1992. – № 6. – С. 20.
44. Александров, И.А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей / И.А. Александров – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1975. – 319 с.
45. Александров, И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке И.А. Александров. – М. : Химия, 1981. – 352 с.
46. Энергонезависимая безотходная технология комплексной подготовки сероводородсодержащей нефти / Г.Г. Теляшев, Р.Ш. Тахаутдинов, Р.Г. Гирфанов [и др.] // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2009. – №4. – С. 29-37.
47. Влияние ультразвукового воздействия на удаление сероводорода из нефти / А.А. Ануфриев, А.Н. Шаталов, Д.Д. Шипилов, В.В. Соловьев, А.З. Мингазова // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть / ПАО "Татнефть". – М. : Нефтяное хозяйство, 2018. – Вып. 86. – С. 277-281.
48. Повышение эффективности десорбции сероводорода из нефти / А.А. Ануфриев, А.Н. Шаталов, Д.Д. Шипилов, В.В. Соловьев, Р.З. Сахабутдинов, Н.Г. Ибрагимов. – Текст : электронный // Нефтяная провинция : рец. науч. изд. сетевого распространения. – 2019. – № 2. – С. 174-183. – URL: https://docs.wixstatic.com/ugd/2e67f9_4c0b16023ff94c509fca0b88654b017a.pdf (дата обращения: 26.08.2024).
49. Ультразвуковое воздействие для удаления сероводорода из нефти / А.Н. Шаталов, А.А. Ануфриев, Р.З. Сахабутдинов, Н.Г. Ибрагимов, Д.Д. Шипилов, В.В. Соловьев // Технологии нефти и газа. – 2019. – № 6. – С. 48-52.
50. Промысловые исследования очистки нефти от сероводорода на концевых ступенях сепарации с помощью ультразвукового воздействия / А.А. Ануфриев, А.Н. Шаталов, В.В. Соловьев, Н.Н. Гафаров, А.З. Мингазова, Д.Н.

Морунова // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть / ПАО "Татнефть". – М. : Нефтяное хозяйство, 2020. – Вып. 88. – С. 228-234.

51. Влияние ультразвукового воздействия на процесс десорбции сероводорода из нефти / А.А. Ануфриев, А.Н. Шаталов, Р.З. Сахабутдинов, В.В. Соловьев, Д.Д. Шипилов // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 7. – С. 58-60.

52. Ануфриев, А.А. Совершенствование физических методов очистки нефти от сероводорода : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 2.8.4 / А.А. Ануфриев ; ТатНИПИнефть ПАО "Татнефть" им. В.Д. Шашина ; науч. рук. Р.З. Сахабутдинов. – Бугульма, 2023. – 25 с.

53. **Патент N 2666543 Российская Федерация, МПК C01G 27/00 (2006.01), C10G 31/06 (2006.01), C10G 7/00 (2006.01), B01J 10/00 (2006.01).** Способ снижения образования вторичного сероводорода при подготовке нефти и устройство для его осуществления : N 2017119383 : заявлено 01.06.2017 : опубликовано 11.09.2018 / Гилаев Г.Г., Останков Н.А., Козлов С.А., Пашкевич К.Л., Ртищев А.В., Григорян Л.Г., Игнатенков Ю.И. ; патентообладатель АО «Самаранефтегаз».

54. **Патент N 2557002 Российская Федерация, МПК C01G 7/00 (2006/01), C10G 33/00 (2006/01).** Способ подготовки нефти : N 2014125050/04 : заявлено 19.06.2014 : опубликовано 20.07.2015 / Григорян Л.Г., Игнатенков Ю.И., Бараев О.У. ; патентообладатель ООО «Инженерный центр «Нефть и газ».

55. Технология совмещенной стабилизации и очистки нефти от сероводорода и меркаптанов / Г.Р. Теляшев, М.Р. Теляшева, Г.Г. Теляшев, Ф.А. Арсланов // Нефтегазовое дело : электронный научный журнал. – 2010. – № 1. – 7 с. – URL: <https://ogbus.ru/article/view/texnologiya-sovmeshhennoj-stabilizacii-i-ochistki-nefti-ot-ser> (дата обращения: 22.08.2024).

56. Способ очистки сероводорода и меркаптансодержащей нефти / Г.Р. Теляшев, М.Р. Теляшева, Г.Г. Теляшев, Ф.А. Арсланов // Территория «Нефтегаз». – 2010. – № 5. – С. 42-46.

57. Способ стабилизации и очистки сероводород- и меркаптансодержащей нефти / Г.Р. Теляшев, М.Р. Теляшева, Г.Г. Теляшев, Ф.А. Арсланов //

Нефтегазовое дело : электронный научный журнал. – 2010. – № 1. – 10 с. – URL: <https://ogbus.ru/article/view/sposob-stabilizacii-i-ochistki-serovodorod-i-merkaptansoderzha> (дата обращения: 26.08.2024).

58. Технология очистки сероводород- и меркаптансодержащей нефти/ Г.Р. Теляшев, М.Р. Теляшева, Г.Г. Теляшев, Ф.А. Арсланов // Нефтегазовое дело : электронный научный журнал. – 2010. – № 1. – 10 с. – URL: <https://ogbus.ru/article/view/texnologiya-ochistki-serovodorod-i-merkaptansoderzhashhej-neft> (дата обращения: 26.08.2024).

59. Патент № 2412228 Российская Федерация, МПК C10G 7/00 (2006.01).

Способ очистки нефти от сероводорода : N 2009130122/04 : заявлено 05.08.2009 : опубликовано 20.02.2011 / Теляшев Г.Г., Арсланов Ф.А., Теляшев Э.Г., Сахаров И.В., Везиров Р.Р., Адигамова Х.М., Кашфуллин Р.М., Теляшев Г.Р., Теляшева М.Р. ; патентообладатель ООО Проектно-технологический институт НХП.

60. Перспективное направление очистки нефти от легких меркаптанов и сероводорода / Г.Р. Теляшев, М.Р. Теляшева, Г.Г. Теляшев, Ф.А. Арсланов // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 3. – С. 98-100.

61. Патент № 2413751 Российская Федерация, МПК C10G 7/02 (2006.01), C10G 7/04 (2006.01). Способ комплексной подготовки сероводородсодержащей нефти : N 2009141769/04 : заявлено 11.11.2009 : опубликовано 10.03.2011 / Теляшев Г.Г., Тахаутдинов Р.Ш., Гирфанов Р.Г., Мингараев С.С., Теляшев Г.Р., Теляшева М.Р., Кашфуллин Р.М., Арсланов Ф.А., Адигамова Х.М. ; патентообладатель ООО Проектно-технологический институт НХП.

62. Способ стабилизации сероводород- и меркаптансодержащей нефти / Г.Р. Теляшев, М.Р. Теляшева, Г.Г. Теляшев, Ф.А. Арсланов // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, № 4. – С. 129-133.

63. Результаты испытания реагента-нейтрализатора сернистых соединений на Жанажольском газоперерабатывающем заводе / А.Д. Медведев, М.М. Утегенов, Б.Б. Дусипов, С.С. Сабитов // Нефтяное хозяйство. – 2005. – № 12. – С. 85-87.

64. Применение поглотителя сероводорода AsulpherTM на производственных площадях ОАО «Комнедра» / С.В. Бочаров, С.Д. Солодов, А.А. Мухамадиев, С.В. Агниев, Г.Н. Делегевурьян // Нефтяное хозяйство. – 2009. – № 11. – С. 142-143.

65. Нейтрализация сероводорода в продукции добывающих скважин / З.Г. Мурзагильдин, К.Р. Низамов, Н.В. Пестрецов, А.А. Калимуллин // Нефтепромысловое дело. – 1995. – № 6. – С. 35-36.

66. Мурзагильдин, З.Г. Особенности применения реагента ПСВ-3401 для очистки нефти от сероводорода / З.Г. Мурзагильдин, И.Ф. Займалова, Р.Р. Фахретдинов // Новое в геологии и разработке нефтяных месторождений Башкортостана : сб. науч. тр. / Башгеопроект. – Уфа: Башгеопроект, 2008. – Вып. 120. – С. 89-95.

67. Патент N 2356604 Российская Федерация, МПК B01D 53/14 (2006.01).
Способ очистки углеводородной продукции от кислых примесей : N 2008110455/15 : заявлено 18.03.2008 : опубликовано 27.05.2009 / Шакер С.А.И., Грицишин А.М. ; патентообладатель ООО «Нефтегаз-Сталь-ЭНВК».

68. Патент N 2348679 Российская Федерация, МПК C10G 29/24 (2006.01), C10G 29/26 (2006.01). Способ нейтрализации сероводорода и легких меркаптанов в товарной нефти и состав гемиформаля и углеводородного нитросоединения : N 2005106566/04 : заявлено 09.03.2005 : опубликовано 10.03.2009 / Шакуров К.К. ; патентообладатель Шакуров Камиль Карамович.

69. Применение нейтрализаторов сероводорода на объектах нефтедобычи АНК «Башнефть» / Д.Ф. Шайдуллин, И.З. Денисламов, Г.Ш. Исланова, Ф.М. Фархутдинов, А.Ф. Хатбуллин, З.Г. Мурзагильдин // Нефтяное хозяйство. – 2005. – № 3. – С. 108-109.

70. Черножуков, Н.И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / под ред. А.А. Гуреева, Б.И. Бондаренко. – 6 е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1978. – 424 с.

71. Подготовка и очистка нефти от сероводорода / Р.З. Сахабутдинов, А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин, Д.Д. Шипилов, Р.Р. Мухаметгалиев. – Казань : Ихлас, 2012. – 162 с.
72. Использование реагентов-нейтрализаторов сероводорода для очистки нефти на объектах ОАО "Татнефть" / Н.Г. Ибрагимов, Д.Д. Шипилов, А.З. Мингазова, Т.В. Ибряева, А.Н. Шаталов // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 7. – С. 52-54.
73. Особенности очистки нефти от сероводорода реагентами-нейтрализаторами / Д.Д. Шипилов, А.Н. Шаталов, А.З. Мингазова, Д.Н. Морунова // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть / ПАО "Татнефть". – М. : Нефтяное хозяйство, 2020. – Вып. 88. – С. 235-241.
74. Химия нефти и газа : учеб. для вузов / под. ред. В.А. Прокурякова, А.Е. Драбкина. – Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1989. – 424 с.
75. Эрих, В.Н. Химия и технология нефти и газа : учеб. пособие для сред. спец. учеб. заведений / В.Н. Эрих, М.Г. Расина, М.Г. Рудин. – 3-е изд., перераб. – Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1985. – 408 с.
76. Шарипов, А.Х. Меркаптаны из газоконденсатов и нефти / А.Х. Шарипов // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 4. – С. 50-54.
77. Вержичинская, С.В. Химия и технология нефти и газа : учеб. пособие / С.В. Вержичинская, Н.Г. Дикуров, С.А. Синицин. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Форум, 2012. – 399 с.
78. Внедрение технологии окислительно-катализитической очистки нефти от сероводорода на Студенцовском месторождении / И.Р. Аслямов, Н.Р. Аюрова, А.Ф. Вильданов, О.М. Корнетова, А.М. Мазгаров, Р.Г. Минхаеров, М.В. Назаров, Р.Н. Хуснутдинов // Технологии нефти и газа. – 2019. – № 5. – С. 7-10.
79. Qasim, Y.M.A. Oxidative Removal of Hydrogen Sulfide From Kurdistan Region - Iraq Crude Oil / Y.M.A. Qasim // Journal of Applicable Chemistry. – 2014. – Vol. 3, № 2. – P. 672-677.
80. Patent N 3151133 FRG, Int. Cl. C10G 27/12. Verfahren zur Beseitigung von H₂S aus Erdgas, Erdöl und deren Gemischen : N 19813151133 : filed

23.12.1981 : published 30.06.1983 / Schwarzer Dr.H.; Meisel Dipl.Ing.W. ; applicant Peroxid Chemie GMBH.

81. Жидкофазное окисление сероводорода в нефти молекулярным кислородом в присутствии аммиачного раствора фталоцианина кобальта / О.М. Корнетова А.М. Мазгаров, А.Ф. Вильданов, И.К. Хрущева, Н.Р. Аюпова, И.Р. Аслямов // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 9. – С. 1363-1368.

82. Решение проблемы удаления сероводорода из товарной нефти в ОАО "Татнефть" / Р.З. Сахабутдинов, А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин, Д.Д. Шипилов, А.В. Большаков, Р.Р. Мухаметгалиев, Р.Г. Гарифуллин // Технологии нефти и газа. – 2007. – № 2. – С. 13-18.

83. Патент N 2316377 Российская Федерация, МПК B01D 19/00 (2006/01).
Способ подготовки сероводородсодержащей нефти : N 200612223/15 : заявлено 21.06.2006 : опубликовано 10.02.2008 / Сахабутдинов Р.З., Шипилов Д.Д., Шаталов А.Н., Гарифуллин Р.М. ; патентообладатель ОАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина.

84. Полезная модель к патенту N 45293 Российская Федерация, МПК B01D 19/00 (2000/01). Установка очистки нефти : N 2005100381/22 : заявлено 11.01.2005 : опубликовано 10.05.2005 / Сахабутдинов Р.З., Гарифуллин Р.М., Большаков А.В., Шаталов А.Н., Фаттахов Р.Б. ; патентообладатель ОАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина.

85. Полезная модель к патенту N 45292 Российская Федерация, МПК B01D 19/00 (2000/01). Установка очистки нефти : N 2005100375/22 : заявлено 11.01.2005 : опубликовано 10.05.2005 / Сахабутдинов Р.З., Гарифуллин Р.М., Шаталов А.Н., Большаков А.В. Фаттахов Р.Б. ; патентообладатель ОАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина.

86. Патент N 2134285 Российская Федерация, МПК C10G 17/02 (1995.01), C10G 29/04 (1995.01). Способ очистки нефти, нефтепродуктов и газоконденсата от сернистых соединений : N 98108492/04 : заявлено 13.05.1998 : опубликовано 10.08.1999 / Шакиров Ф.Г., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Хрущёва И.К., Саппаева А.М., Туманян Б.П. ; заявили и патентообладатели Шакиров Фоат

Гафиевич, Мазгаров Ахмет Мазгарович, Вильданов Азат Фаридович, Хрущёва Ирина Константиновна, Саппаева Айман Мендагалиевна, Туманян Борис Петрович.

87. Фахриев, Р.А. Промысловая очистка углеводородного сырья (нефти и газоконденсатов) от низкомолекулярных меркаптанов и сероводорода : автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.04 / Р.А. Фахриев. – Казань, 1999. – 20 с.

88. **Patent N 6024866 United States, Int. Cl. C10G 29/20.** Method of scavenging hydrogen sulfide from hydrocarbons : N 08/139,893 : filed 19.10.1993 : published : 15.05.2000 / Weers J.J., O'Brien T.J. ; assignee : Baker-Hughes Incorporated.

89. **Patent N 9523045 United States, Int. Cl. C10G 29/20 (2006.01), C10G 21/20 (2006.01), C10G 21/16 (2006.01), C10G 21/06 (2006.01).** Hydrogen sulfide scavengers :N 14/168,594 :filed 30.01.2014 : published 31.07.2014 / Harrington R.M., Anantaneni P.R., Karas L.J., Ekoue-Kovi K. ; assignee Ecolab USA Inc.

90. Исследование эффективности нейтрализации сероводорода в нефти химическими реагентами / Р.З. Сахабутдинов, А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин, Д.Д. Шипилов, А.А. Ануфриев // Нефтяное хозяйство. – 2009. – № 7. – С. 66-69.

91. **Patent N 2017/0335204 Unated States, Int. Cl. C10G 21/20 (2006.01).** Heavy amines as hydrogen sulfide and mercaptan scavengers : N 15/599,939 : filed 19.05.2017 : published 23.11.2017 / Ekoue-Kovi K., Jones I.M. ; applicant Ecolab USA Inc.

92. Исследования по устранению влияния реагентов-нейтрализаторов сероводорода на качество подготавливаемой нефти / А.Н. Шаталов, Д.Д. Шипилов, Р.З. Сахабутдинов, Р.М. Гарифуллин, А.А. Ануфриев, Н.С. Профатилова // Технологии нефти и газа. – 2010. – № 4. – С. 19-23.

93. **Патент N 2269567 Российская Федерация, МПК C10G 29/20, C10G 27/04.** Способ очистки нефти и газоконденсата от сероводорода и меркаптанов поглотительными растворами : N 2004120224/04 : заявлено 01.07.2004 : опубликовано 10.02.2006 / Шакиров Ф.Г., Мазгаров А.М., Гарифуллин Р.Г.,

Вильданов А.Ф., Салин В.Н., Хрущёва И.К. ; патентообладатель ГУП РТ ВНИИУС.

94. Патент N 2665475 Российская Федерация, МПК C10G 29/24 (2006.01), C07C 45/29 (2006.01), C07C 47/052 (2006.01). Способ получения эффективных реагентов, обладающих высокой скоростью поглощения сероводорода и меркаптанов, стабильных при низких температурах : N 2016145978 : заявлено 23.11.2016 : опубликовано 23.05.2018 / Вагапов Р.А., Мингазетдинов И.Ф. ; патентообладатели Вагапов Руслан Адгамович, Мингазетдинов Ильдус Файрусович.

95. Хуторянский, Ф.М. Современное состояние химико-технологической защиты от коррозии установок первичной переработки нефти. Проблемы, пути совершенствования / Ф.М. Хуторянский, А.Л. Цветков, Ю.Ю. Кляцкий // Экспозиция Нефть Газ. – 2014. – № 4. – С. 56-59.

96. Madsen, H.T. Fouling formation during hydrogen sulfide scavenging with 1,3,5-tri-(hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazine / H.T. Madsen, E.G. Sogaard // Petroleum Science and Technology. – 2014. – Vol. 32, № 18. – P. 2230-2238. – DOI:10.1080/10916466.2013.783066 (дата обращения: 26.08.2024).

97. Моделирование процесса образования отложений, вызванных применением формальдегидсодержащих поглотителей сероводорода / В.А. Тыщенко, И.И. Федоров, М.М. Чернова, В.М. Чернова, К.В. Беркович, К.А. Овчинников, Р.А. Долганов, И.В. Спиридонова, И.И. Занозина // Технологии нефти и газа. – 2017. – № 2. – С. 14-17.

98. О проблеме образования нетипичных сероорганических отложений в теплообменном оборудовании установок первичной переработки нефти / А.Р. Вартапетян, А.А. Зуйков, А.Н. Монахов, И.И. Федоров // Научно-технический вестник ОАО "НК "Роснефть". – 2016. – № 4. – С. 82-86.

99. Исследование химических процессов применения поглотителей сероводорода в нефти / Е. И. Алаторцев, А. А. Ботин, А. Р. Вартапетян [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2017. – № 5. – С. 39-42.

100. Хуторянский, Ф.М. Новые источники коррозии и отложений / Ф.М. Хуторянский, А.Л. Цветков // Экспозиция Нефть Газ. – 2014. – № 3. – С. 78-79.
101. Полюдек-Фабини, Р. Органический анализ. Руководство по анализу органических соединений, в том числе лекарственных веществ : пер. с нем. / Р. Полюдек-Фабини, Т. Бейрих. – Л. : Химия, 1981. – 624 с.
102. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2. Методы анализа. – 2-е изд., стер. – М. : Химия, 1967. – 1032 с.
103. Крамаренко, В.Ф. Токсикологическая химия : учеб. / В.Ф. Крамаренко – Киев : Выща шк., 1989. – 447 с.
104. Методы обнаружения формальдегида в составе нейтрализаторов сероводорода / Р.М. Гарифуллин, А.Н. Шаталов, А.З. Мингазова, Д.Н. Морунова, Т.В. Ибреева, В.В. Соловьев // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть / ПАО "Татнефть". – М. : Нефтяное хозяйство, 2019. – Вып. 87. – С. 291-297.
105. Соркин, Я.Г. Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды / Я.Г. Соркин. – М. : Химия, 1975. – 295 с.
106. Химия нефти и газа / А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова и [др.] ; под ред. В. А. Прокурякова, А. Е. Драбкина. – Ленинград : Химия : Ленингр. отд-ние, 1981. – 359 с.
107. Эрих, В.Н. Химия и технология нефти и газа / В.Н. Эрих, М.Г. Расина, М.Г. Грудин. – 2-е изд., перераб. – Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1977. – 424 с.
108. Черножуков, Н.И. Химия нефти и нефтяных газов : учеб. / Н.И. Черножуков, С.И. Обрядчиков. – М. ; Л. : Гостоптехиздат, 1946. – 252 с.
- 109. Патент N 2241018 Российская Федерация, МПК C10G 27/06 (2000.01), C10G 29/06 (2000.01).** Состав для нейтрализации сероводорода и легких меркаптанов в нефтяных средах : N 2003116365/04 : заявлено 26.05.2003 : опубликовано 27.11.2004 / Фахриев А.М., Фахриев Р.А., Фахриев Т.Р. ; патентообладатели Фахриев Ахматфаиль Магсумович, Фахриев Рустем Ахматфаилович.
- 110. Patent N 5346614 United States, Int. Cl. C10G 17/08.** Removal of hydrogen sulfide from an oil-containing mixture having a continuous aqueous phase N

974,250 : filed 10.11.1992 : published 13.09.1994 / Culver C. R., Juengst C.D. ; assignee Union Oil Company of California.

111. Калвер, К. Новый способ удаления сероводорода из нефти / К. Калвер, Р. Хармон, К. Юнгст, Ч. Старт // Нефть. Газ и нефтехимия за рубежом. – 1992. – № 9. – С. 35-36.

112. Патент N 2807357 Российская Федерация, МПК C10G 29/20 (2006/01), C10G 29/00 (2006/01), C10G 19/00 (2006/01). Способ удаления серосодержащих соединений из нефти и газового конденсата : N 2023123618 : заявлено 12.09.2023 : опубликовано 14.11.20223 / Губанов М.А., Свистунов А.С., Шабаева Е.В., Тройников А.Д., Цеков О.О. ; патентообладатель ООО «Иркутская нефтяная компания».

113. Modeling of hydrogen sulfide removal from Petroleum production facilities using H₂S scavenger / H.A. Elmawgoud, T.M. Elshiekh, S.A. Khalil, A.M. Alsabagh, Mamoun Tawfik // Egyptian Journal of Petroleum. – 2015. – Vol. 24, №. 2. – P. 131-137.

114. Optimum injection dose rate of hydrogen sulfide scavenger for treatment of petroleum crude oil / T.M. Elshiekh, H.A. Elmawgoud, S.A. Khalil, A.M. Alsabagh // Egyptian Journal of Petroleum. – 2016. – Vol. 25, №. 1. – P. 75- 78.

115. Optimization of petroleum crude oil treatment using hydrogen sulfide scavenger / H.A. Elmawgoud, T.M. Elshiekh, M. Abdelkreem, S.A. Khalil, A.M. Alsabagh // Egyptian Journal of Petroleum. – 2019. – Vol. 28, №. 2. – P. 161-164.

116. Технология совместного сбора газированных нефтей карбона и девона с одновременной нейтрализацией сероводорода / В.П. Тронов, А.И. Ширеев, А.Д. Ли, Р.З. Сахабутдинов // ЭИ. Нефтепромысловое дело. – 1986. – № 11. – С. 9-12.

117. Тронов, В.П. Исследование процессов нейтрализации сероводорода в нефтяном газе ионами железа пластовой воды / В.П. Тронов, А.И. Ширеев, Р.З. Сахабутдинов // Нефтяное хозяйство. – 1983. – №3. – С. 38-42.

118. Сахабутдинов, Р.З. Методы нейтрализации сероводорода в продукции скважин месторождений Татарии : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.15.06 /

Р.З. Сахабутдинов ; ТатНИПИнефть ; науч. рук. док. техн. наук, проф. В.П. Тронов. – Уфа, 1996. – 17 с.

119. Тронов, В.П. Системы нефтегазосбора и гидродинамика основных технологических процессов / В.П. Тронов. – Казань : Фэн, 2002. – 511 с.

120. Сахабутдинов, Р.З. Влияние концентрации ионов водорода и железа на распределение сероводорода между газом и пластовой водой / Р.З. Сахабутдинов // Повышение эффективности использования производственных фондов нефтедобычи : тр. / ТатНИПИнефть. – Бугульма, 1984. – Вып. 55. – С. 158-164.

121. Тронов, В.П. Снижение токсичности сероводородсодержащих нефей Татарии / В.П. Тронов, А.И. Ширеев, Р.З. Сахабутдинов // РНТС. Нефтепромысловое дело. – 1983. – № 10. – С. 19-20.

122. Сахабутдинов, Р.З. Лабораторные исследования возможности предотвращения образования сульфида железа при совместном сборе смеси нефей / Р.З. Сахабутдинов, А.И. Ширеев // Повышение эффективности использования производственных фондов нефтедобычи : тр. / ТатНИПИнефть. – Бугульма, 1984. – Вып. 55. – С. 70-74.

123. Patent. N 2016/022367 US(PCT), Int. Cl. A62D 3/02 (2007.01), A62D 3/20 (2007.01), A62D 3/37 (2007.01). Method of mitigating hydrogen sulfide or mercaptan contamination with an enzyme based scavenger : N 2015/042794 : 30.07.2015 : published 11.02.2016 / Dhilipala P.D., Armstrong C.D., Qu Q. ; applicant Baker Hughes Incorporated.

124. Патент N 2137839 Российская Федерация, МПК C12S 1/02 (1995.01), C12N 1/20 (1995.01). Микробиологический способ снижения содержания серы и азота в нефти и сероводорода в пластовых водах и попутных газах : N 98110611/13 : заявлено 05.06.1998 : опубликовано 20.09.1999 / Курашов В.М. ; заявитель и патентообладатель Курашов Виктор Михайлович.

125. Ситтиг, М. Процессы окисления углеводородного сырья : пер. с англ. / М. Ситтиг ; пер. Р.Х. Сафиуллин ; под ред. С.Ф. Гудкова. – М. : Химия, 1970. – 300 с.

126. Новый процесс очистки нефти и газоконденсатов от низкомолекулярных меркаптанов / А.М. Мазгаров, А.Ф. Вильданов, С.Н. Сухов, Н.Г. Бажирова, Г.Б. Низамутдинова, С.Ф. Шиаманна, Р.М. Ормистон // Химия и технология топлив и масел. – 1996. – № 6. – С. 11-12.

127. Мазгаров, А.М. Очистка нефти и нефтепродуктов от меркаптанов и сероводорода / А.Ф. Вильданов, В.Н. Салин // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2003. – №12. – С. 28-29.

128. Patent N 5880279 Unated States, Int. Cl. C09B 47/04, C09B 47/28.
Cobalt dihalodihydroxydisulfophthalocyanines N 872,916 : filed 11.07.1997 : published 09.03.1999 / Mazgarov A.M., Vildanov A.F., Bazhirova N.G., Niamundinova G.B., Sukhov S.N. ; assignee Заявитель: Chevron U.S.A Inc.

129. Агаев, Г.А. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов / Г.А. Агаев, В.И. Настека, З.Д. Сеидов. – М. : Недра, 1996. – 300 с.

130. Корнетова, О.М. Жидкофазная окислительная очистка нефти от сероводорода и меркаптанов в присутствии аммиачных растворов фталоцианиновых катализаторов : автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13 / О.М. Корнетова ; АО "Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья" ; науч. рук. д-р техн. наук, проф. А.М. Мазгаров. – Казань, 2021. – 18 с.

131. Патент N 2224006 Российская Федерация, МПК C10G 29/20 (2000.01), C10G 29/00 (2000.01), C10G 27/06 (2000.01), C10G 27/06 (2000.01).
Способ очистки углеводородов от меркаптанов, сероводорода, сероокиси углерода и сероуглерода : N 2002120054/04 : заявлено 22.07.2002 : опубликовано 20.02.2004 / Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Шакиров Ф.Г., Хрущёва И.К., Коробков Ф.А., ; патентообладатель Государственное унитарное предприятие Всероссийский научно-исследовательский институт углеводородного сырья.

132. Патент N 2358004 Российская Федерация, МПК C10G 27/04 (2006.01), C10G 27/08 (2006.01). Способ очистки нефти, газоконденсата и нефтяных фракций от меркаптанов : N 2007144663/04 : заявлено 04.12.2007 :

опубликовано 10.06.2009 / Тарханова И.Г., Смирнов В.В., Гантман М.Г. ; патентообладатели Тарханова Ирина Геннадиевна, Смирнов Владимир Валентинович, Гантман Михаил Геннадьевич.

133. Patent N 181800 EPO, Int. Cl. B01J 31/18; C10G 27/10. Process for sweetening hydrocarbon fractions in the absence of an alkali compound : N 85402045 : field 22.10.1985 : published 27.04.1988 / Mimoun H., Bonnaudet S., Saussine L., Franck J.-P. ; assignee IFP Energies Nouvelles IFPEN.

134. Патент N 2167187 Российская Федерация, МПК C10G 27/06 (2000.01), C10G 27/08 (2000.01). Способ очистки нефти, газоконденсата и нефтепродуктов от сероводорода : N 2000108069/04 : заявлено 03.04.2000 : опубликовано 20.05.2001 / Фахриев А.М., Фахриев Р.А. ; заявители и патентообладатели Фахриев Ахматфаиль Магсумович, Фахриев Рустем Ахматфаилович.

135. Patent N 3250697 United States, Int. Cl. C10G 27/04. Sweetening process using ammonia as catalyst : N 329940 : filed 12.12.1963 : published 10.05.1966 / Walters C.J., Messinger R.E., Schnautz J.A. ; assignee Arabian American Oil Company.

136. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 671 с.

137. Патент N 2146693 Российская Федерация, МПК C10G 27/06 (2000.01), C10G 27/12 (2000.01). Способ очистки нефти и/или газоконденсата от сероводорода : N 98104888/04 : заявлено 16.03.1998 : опубликовано 20.03.2000 / Фахриев А.М., Фахриев Р.А. ; заявители и патентообладатели Фахриев Ахматфаиль Магсумович, Фахриев Рустем Ахматфаилович.

138. Окислительные превращения метана : монография / В.С. Арутюнов, О.В. Крылов; РАН. Ин-т хим. физики им. Н. Н. Семенова. – М. : Наука, 1998. – 360 с.

139. Аджиев А.Ю. Подготовка и переработка попутного нефтяного газа в России. В 2 ч. Ч.1 / А.Ю. Аджиев, П.А. Пуртов. – Краснодар : Эдви, 2014. – 776 с.

140. Патент N 2535041 Российская Федерация, МПК C01B 17/04 (2006.01), B01D 53/48 (2006.01). Способ очистки газовых потоков от сероводорода

: N 2012156646/05 : заявлено 25.12.2012 : опубликовано : 10.12.2014 / Исмагилов З.Р., Хайруллин С.Р., Керженцев М.А., Мазгаров А.М., Голованов А.А. ; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН.

141. Иоффе, В.Б. Основы производства водорода / В.Б. Иоффе. – Л. : Гостоптехиздат, Ленингр. отд-ние, 1960. – 430 с.

142. Патент N 2593995 Российская Федерация, МПК C10G 53/14 (2006.01), C10G 53/04 (2006.01), C10G 53/10 (2006.01), C10G 53/12 (2006.01), C10G 19/02 (2006.01), C10G 27/14 (2006.01), C10G 17/06 (2006.01). Способ очистки некондиционного топлива от асфальтенов и сернистых соединений и устройство для его реализации : N 2015126834/04 : заявлено 03.07.2015 : опубликовано 10.08.2016 / Галактионов С.А., Чугунова А.А. ; патентообладатели Галактионов Станислав Станислав Александрович, Чугунова Александра Тимофеевна.

143. Патент N 2158748 Российская Федерация, МПК C10G 27/14 (2000.01), C10G 32/02 (2000.01), F02M 25/10 (2000.01). Способ модификации моторного топлива и устройство для его осуществления : N 99121719/04 : заявлено 20.10.1999 : опубликовано 10.11.2000 / Гандельман Л.Я., Ляпин А.Г. ; заявитель и патентообладатель Гандельман Леонид Яковлевич.

144. Шипилов, Д.Д. Обоснование выбора оптимальных технологий очистки нефти от сероводорода на объектах ПАО "Татнефть" / Д.Д. Шипилов, А.Н. Шаталов, В.В. Соловьев // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть / ПАО "Татнефть". – М. : Нефтяное хозяйство, 2019. – Вып. 87. – С. 283-291.

145. Оптимизация затрат и решение проблем очистки нефти от сероводорода на объектах ПАО «Татнефть» / Д.Д. Шипилов, А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин, В.В. Соловьев, А.З. Мингазова // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть / ПАО "Татнефть". – М. : Нефтяное хозяйство, 2021. – Вып. 89. – С. 268-276.

146. МВИ № 62506-06. Нефти, нефтепродукты и углеводородные газовые конденсаты. Определение сероводорода / ТатНИПИнефть. – Бугульма, 2006. – 14 с.

147. Разработка и исследование вариантов каталитической очистки нефти от сероводорода на примере объектов подготовки сверхвязкой нефти / В.В. Соловьев, А.Н. Шаталов, Р.М. Гарифуллин, А.А. Ануфриев, Д.Д. Шипилов // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть / ПАО "Татнефть". – Набережные Челны : Экспозиция Нефть Газ, 2022. – Вып. 90. – С. 244-249.

148. Кислородно-кatalитическое окисление сероводорода в нефти / В.В. Соловьев, А.Н. Шаталов, Р.З. Сахабутдинов, А.А. Коржавин, В.В. Замащиков, Я.В. Козлов. – Текст : электронный // Нефтяная провинция : рец. науч. изд. сетевого распространения. – 2024. – № 2. – С. 242-253. – URL: <https://vkro-raen.com/files/009/562/198/9562198/original/38-16-V.V.Solovyev.pdf>. – DOI: <https://doi.org/10.25689/NP.2024.2.242-253> (дата обращения: 26.08.2024).

149. Исследование жидкофазного каталитического окисления сероводорода в нефти / В.В. Соловьев, А.Н. Шаталов, Р.З. Сахабутдинов, Р.М. Гарифуллин, Д.Д. Шипилов, Т.В. Ибрыева, С.М. Кадысов // Нефтяное хозяйство. – 2024. – № 7. – С. 47-50.

150. ГОСТ 9.506-87. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности = Unified system of corrosion and ageing protection. Corrosion inhibitors of metals in water-petroleum media. Methods of protective ability evaluation : государственный стандарт Союза ССР : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25 сентября 1987 г. № 3671 : введен впервые : дата введения 1988-07-01 / Государственный комитет СССР по стандартам. – Москва : Изд-во стандартов, 1988. – 16 с.

151. ГОСТ 9.502-82. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний = Unified system of corrosion and ageing protection. Inhibitors of metals

corrosion for aqueous systems. Methods of corrosion tests : государственный стандарт Союза ССР : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.12.82 N 4979 : введен впервые : дата введения 1984-01-01 / Государственный комитет СССР по стандартам. – Москва : Изд-во стандартов, 1983. – 17 с.