

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Рациональное использование природных и сырьевых ресурсов в  
химической технологии и нефтехимии

(направленность (профиль))

## МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Разработка технологии реагентной очистки нефти от  
сероводорода

Студент

И.А. Петров

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

С.В. Афанасьев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель программы

к.х.н., доцент, Ю.Н. Орлов

(ученая степень, звание, И.О.  
Фамилия)

(личная подпись)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019г.

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019г.

Тольятти 2019

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 Анализ литературных и патентных данных по теме исследования в области нейтрализации сероводорода в нефти.....	7
<b>1.1 Литературный обзор.....</b>	<b>7</b>
1.2 Результаты экспериментального исследования существующего нейтрализатора «Дельта НС».....	18
1.3 Выводы по главе 1 .....	44
Глава 2. Разработка технологии реагентной очистки нефти от сероводорода.....	45
<b>2.1 Проведение экспериментальных исследований и анализ их результатов .....</b>	<b>45</b>
2.2 Выводы по главе 2 .....	64
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	65
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	66
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	72
ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....	75

## **ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

В настоящей ВКР применяют следующие сокращения и обозначения:

**МДЭА** – метилдиэтаноламин

**Ррп** -миллионная доля

**ТГТ** – тетрагидрофеофен.

**ПСВ** – поглотитель сероводорода

**ХФУ** – Хлорфторуглероды

**ОПИ** - опытно-промышленные испытания

**ТХЭ** – трихлорэтилен

**НСС** – нейтрализатор сернистых соединений

## ВВЕДЕНИЕ

Россия занимает второе место по добыче нефти, уступая лишь Саудовской Аравии, добывая 10292,2 тыс. баррель/день. Нефть используется как сырье для различных видов топлива, таких как бензин, керосин, дизель.

Так же промысловая нефть после переработки используется на различных производствах, как сырье или топливо.

На данный момент существует множество способов очистки нефти от примесей, таких как каталитический, реагентный, сорбционный, адсорбционный, хемосорбционный.

В данной магистерской диссертации рассмотрен и аргументирован реагентный способ очистки нефти, а также приведены примеры альтернативных способов очистки сырья.

При добыче в промышленных масштабах необходимо своевременно подготавливать сырье для дальнейшей обработки, переработки или транспортировки.

В товарном продукте согласно действующим нормам, допустимое значение сернистых соединений составляет не более 20ppm, чего удалось добиться, в результате данной работы.

**Актуальность** работы обусловлена ежедневным потреблением по всему миру топлива для автомобилей, авиации, корабельной отрасли, сельскохозяйственных нужд, на химических производствах, а также для предметов бытового назначения и поэтому сероочистка нефтей является одним из важнейших и перспективных направлений исследований.

В промысловой нефти присутствует множество примесей, одной из которых являются серосодержащие соединения, которые недопустимы в товарном продукте, так же эти примеси влияют на класс экологичности топлива. На данный момент для существующих нейтрализаторов сернистых соединений, а в частности меркаптанов и сероводорода используются специфические реагенты, которые необходимо синтезировать, покупать и

соблюдать определенные технические условия, при которых данные реагенты будут эффективно работать.

Таким образом, можно сформировать проблему исследования: разработка нейтрализатора эффективнее, дешевле, а также более простого в применении и получении.

**Цель исследования:** разработка состава нейтрализатора сернистых соединений в нефтях с улучшенным комплексом свойств на базе доступного отечественного сырья.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи:**

- анализ существующих нейтрализаторов сероводорода в нефтях и их свойств;
- совершенствование состава высокоэффективного продукта «Дельта НС 4» путем введения отхода производства капролактама и аммиачной воды;
- разработка технологической схемы получения нового нейтрализатора сернистых соединений.

**Объектом исследования** в данной работе является разработка технологии реагентной очистки нефти от сероводорода.

**Теоретической и методологической основой исследования** являются труды исследователей удаления сероводорода от нефти. Обширный и большой вклад внесли несколько крупных ученых и известных исследователей: Афанасьев С.В., Волков В.Л., Бажмакметов М. К., Вильданов А. Ф., Гэрифаллин Р. М., Григорян Г. Л., Лэшин С. П., Низамов К. Р. Мавлютова М. З., Мазгаров А. М., Мерзэджилдин З. Г., Мухэмечин М. М., Петров А. А., Позднишев Г. Н., Сахабутдинов Р. З., Соколов А. Г., Тронов В. П., И Фахриев А. М. Шайдуллин Д. Ф., Шакиров Ф. Г., Шаталов А. Н., Шираев А. И..

**Научная новизна исследования** заключается в разработке технологии получения нейтрализатора сернистых соединений исключая свободный формальдегид.

**Практическая значимость** разработки реагента обеспечивает эффективную очистку нефтяных и водных нефтяных эмульсий (продуктов нефтяных скважин) от сероводорода и легких меркаптанов при обычных температурах подготовки нефти и приемлемых удельных затратах.

**Защищаемое положение:**

Разработанный нейтрализатор сероводорода, его состав и свойства.

**Личный вклад:** автор лично проводил синтез и эксперименты, подбирая рецептуры, испытывал их, проводил анализы и обрабатывал данные.

**Апробация результатов диссертации:**

Результаты работы докладывались на конференциях:

- 1) Стендовый доклад на всероссийской научно-практической конференция «Инновации и «зеленые» технологии», 19 апреля 2019г.
- 2) Региональная научно-практическая конференция «Студенческие дни науки» ТГУ, 4 апреля 2019г.

По результатам исследований были опубликованы тезисы:

- 1) Афанасьев С.В., Петров И.А. Сборник студенческих работ «студенческие дни науки в ТГУ», апрель 2019 года

**Структура и объем диссертации:**

Диссертация состоит из введения, двух глав, заключения, списка использованных источников, включающего 49 наименований. Объем работы составляет 71 страницу машинописного текста, содержит 28 рисунков, 16 таблиц.

# **Глава 1 Анализ литературных и патентных данных по теме исследования в области нейтрализации сероводорода в нефти**

## **1.1 Литературный обзор**

Согласно Гражданскому Кодексу Российской Федерации новизна определяется не только исследованиями Российской Федерации, но и исследованиями по всему миру. Применительно к данному случаю, такой информацией могут являться сведения о свободно распространяемых в сети Интернет, печатаемых в периодических изданиях и пр. информация о составе комплексного поглотителя сероводорода и диоксида углерода из нефтегазопромысловых сред.

Поиск осуществлялся с использованием электронной базы данных VPTB электронной базы данных «EPO» и «WIPO», «USPTO», научной электронной библиотеки «Elibrary.RU», научных публикаций, интернет-сайтов[4, 5, 6, 7, 12].

Основная цель патентного исследования - найти и установить все отечественные и зарубежные патенты на изобретения, относящиеся к оборудованию, подлежащему проверке (составу) и анализу этих патентов (чистота патента), для определения соответствия композиции на основе раствора метилдиэтанолamina к критерию «новизна».

Чтобы эффективно контролировать содержание  $H_2S$  в нефти и его продуктах переработки, целесообразно использовать поглотители сероводорода [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].

Эффективная ПСВ-композиция «НАК Дельта» была разработана с использованием отработанного абсорбента на основе метилдиэтанолamina из отделения АМ-76 абсорбционной очистки блока синтеза аммиака.

Содержание МДЭА в отработанном абсорбенте находится в диапазоне 3 - 5%. Изучение специальных добавок к нейтрализатору сероводорода, которые повышают скорость и глубину нейтрализации сероводорода,

сульфидов и меркаптанов, улучшило скорость и глубину нейтрализации. Устойчивость поглотителя сероводорода при низких температурах, является необходимым условием для применения в российских климатических условиях. Поэтому в состав включен карбаминоформальдегидный концентрат, который представляет собой продукт конденсации карбамида с формальдегидным газом. Содержание ХФУ в составе ПСВ составляет 30-40%. Результаты подтверждают, что наилучшая очистка от примесей достигается при использовании растворов с МДЭА. Для увеличения поглотительной способности сероводорода, меркаптанов и  $\text{CO}_2$  предлагаемая композиция эффективна при концентрации метилдиэтанолamina до 20%. Органический растворитель N-метилвый эфир пиррола добавлен для солюбилизации нефтяных углеводородов, синтетических смол. Это органическое соединение, используется как осветлитель масляных смазочных соединений и смол, керосина, вазелина, парафина, является осадителем в производстве поливинилхлоридного волокна, диспергентом для минеральных и органических пигментов при производстве лаков, имеет низкую токсичность и не имеет корреляционного эффекта. Замещенные алканоламины (вторичные и третичные) -метилдиэтаноламины получают путем гидроксиэтилирования безводного монометиламина. Метилдиэтаноламин представляет собой гигроскопичную жидкость со специфическим запахом, высоко растворимый в воде, спиртами и обладает слабыми щелочными свойствами. Что касается предлагаемых технических решений, было проведено исследование патентной документации, что позволило установить существование ряда методик и технологий нейтрализации сернистых соединений [36].

В исследуемом нейтрализаторе на основе раствора метилдиэтанолamina используются перечисленные выше компоненты. Однако, при просмотре источников научно- технической информации, источник, в котором бы полностью, в комплексе, использовался состав из



таких компонентов, не выявлен. Отсюда следует вывод, что предлагаемый состав отвечает критерию патентная чистота и критерию «новизна».

При выполнении исследований использована отечественная и зарубежная литература и патентные источники, а также были включены научные статьи из иностранных фондов, что, в свою очередь, способствовало более детальному рассмотрению данной проблемы, а также улучшению методики на основании исследований зарубежных коллег.

На данный момент для нефтяной и газовой промышленности создаются сложные условия, так как увеличилось количество внедряемых месторождений газа и нефти, а также ужесточаются требования к качеству нефти [20].

Таким образом, присутствие сероводорода, меркаптанов и других агрессивных серосодержащих соединений в углеводородном сырье, создают проблемы при добыче, транспортировке, хранении и переработке, десульфурации нефти и нефтепродуктов [21].

Способы очистки нефти и газового конденсата, можно разделить на 2 группы: химические и физические.

Огромный вклад в продвижение и разработку современных технологий нефтегазо-очистки с использованием нейтрализующих реагентов внес А.М.Фахриев и Р.А. Фахриев [17, 29,30,31,32,33].

Они запатентовали способ очистки масла от сероводорода путем обработки реагентом-нейтрализатором.

В другом способе предложен способ очистить масло от сероводорода с использованием химического реагента водно-щелочного раствора водорастворимой соли азотистой кислоты [37].

Необходимо удалять остаточные количества сероводорода химическим нейтрализатором. Для удаления основного количества гидрата, сульфида водорода из масла используют продувку углеводородным газом [35].

В патентах Фахриева А.М. и Фахриева Р.А предложена технология очистки газового конденсата, нефти и нефтепродуктов из соединений серы,

поглотив ее раствором трехвалентного комплексоната с последующей регенерацией путем продувки воздухом. Для предварительной очистки углеводородов от сероводорода и меркаптанов с их превращением в дисульфиды эта технология использует промывку щелочным раствором, часть отработанной щелочи рециркулируется для смешивания с потоком углеводородов, а затем снова извлекается щелочь из зоны экстракции меркаптанов [17, 29,30,31,32,33].

В патентах описано устройство и способ извлечения сернистых соединений из потока углеводородов. Секция предварительной очистки для превращения сероводорода в серосодержащую соль путем реакции с щелочами (например, каустической). Извлекается в секции экстракции непосредственно над секцией предварительного промывания для превращения меркаптанов в меркаптиды реакцией с щелочью [17, 29,30,31,32,33].

В работе А. А. Масланова. предлагается технология нейтрализации сероводорода при разработке скважин, что позволяет снизить содержание до 20 мг / л, в то время как потеря твердых солей полностью исключена [24].

Публикация Хитцмана Д., Денниса М, описывает использование нитратов для нейтрализации сероводорода в продуктивных формациях. Обработка нефтяных месторождений этим реагентом приводит к увеличению количества добываемой нефти. Для снижения коррозионных свойств сероводорода разработанная композиция была испытана в автоклаве и сравнивалась с известным ингибитором «Нефтехим» на образце коррозионной среды, содержащей двуокись углерода и сероводород, в отношении 6: 1 (концентрация  $S = 14-16\%$  при температуре  $50-70^{\circ}C$ ). Оценена эффективность применения нейтрализатора сероводорода и меркаптанов «Десульфон-СНПЧ-1200» [43].

В последние годы уделяется большое значение использованию нейтрализаторов сероводорода для малых потоков газа, из-за увеличения доли содержащегося сероводорода в месторождениях [41].

Несмотря на существование ряда довольно эффективных методов очистки, проблема нейтрализации сероводородных газов остается в нефтегазовой промышленности актуальной. Это связано с появлением новых промышленных условий для применения методов и увеличением требований к глубине десульфурации [41].

На технологической площадке ООО «Дельта-пром инновации» была изготовлена опытная партия нейтрализатора сернистых соединений с использованием отработанного раствора МДЭА с агрегата аммиака в объеме 10 тонн. Технология изготовления нейтрализатора сероводорода заключалась в смешении 37% раствора МДЭА, карбамидоформальдегидного концентрата и N-метилпирролдона в течение 30 минут. По завершении перемешивания состав композиции готов для нейтрализации сернистых соединений. Установка по приготовлению обеспечила изготовление гомогенного продукта в необходимом количестве для проведения испытаний в промысловых условиях. Последующий анализ показателей приготовленного нейтрализатора подтвердил соответствие их паспортным данным разработанного ТУ 2452-008-67048683-2014 [41].

Опытный образец был изготовлен на основе отработанного раствора МДЭА с агрегата «АМ 76 № 6». Лабораторные испытания с использованием опытного образца были проведены в ОАО «Самаранефтегаз» и ООО «Вираз».

Технология нейтрализации для снижения содержания сернистых соединений до уровня, соответствующего ГОСТ Р 51858-2002 [27] в нефти осуществляется методом постоянной закачки реагента «Дельта» с определенной дозировкой. Необходимая концентрация реагента определяется дифференцированием для каждого конкретного объекта с учетом содержания сернистых соединений и технологических особенностей подготовки нефти. Для постоянной дозировки реагента рекомендуется использование установки типа «БР» с насосами марш «НД». Удельный расход уточняется в процессе проведения промышленных испытаний и на

основании лабораторных исследований. Общая потребности в реагенте складывается из количества точек его подачи. На установках подготовки нефти реагент подается на прием технологических насосов.

Исследование литературных данных и доступных источников на тему современных методов очистки нефти и газа от сероводорода и меркаптанов, а также анализа и оценки промысловых технологий очистки нефти от сероводорода показывает, что в последние годы был некоторый прогресс развития и внедрения таких технологий. Один из эффективных способов удаления сероводорода из нефти, позволяя получать нефть товарного качества, является метод нейтрализации соединений серы введением непосредственно в нефть специального реагента, обладающего абсорбирующим действием по отношению к сероводороду и меркаптанам. Методы поглощения сероводорода с использованием новых реактивов распространены не только в практике подготовки месторождений нефти и газа, но также и во время транспортировки, уменьшая коррозионную активность. Так же есть возможность использования реагентов нейтрализации сероводорода как бактерицидов, чтобы подавить рост серообразующих бактерий [15, 26, 39, 40, 41, 42, 43].

Согласно литературным источникам чтобы гарантировать преимущество реагентного метода, необходимо достигнуть необратимой химической реакции этого реактива с сероводородом и меркаптанами с формированием не коррозионных, слабо окисляющихся и энергонезависимых соединений серы, допустимых в нефти и воде. Продукты этих реакций могут остаться в составе очищенной коммерческой нефти, а также в водных формированиях [23, 41, 42, 44].

Поглотитель должен обеспечить эффективную очистку нефти и водных нефтяных эмульсий, при разработке нефтяных скважин, от сероводорода и легких меркаптанов при обычных температурах и приемлемой себестоимости единицы продукции. Высокое потребление поглотителя может привести к ухудшению качества коммерческой нефти с точки зрения

содержания солей хлорида и содержания воды. Чтобы уменьшить стоимость реактива, очищая нефть с высокой концентрацией сероводорода и меркаптанов, ее очищают физическими методами [9].

Анализ отобранных патентных документов показал, что применяемые в настоящее время составы поглотителей сероводорода имеют ряд существенных недостатков и не гарантируют решений проблем полной нейтрализации или удаления сероводорода и диоксида углерода из нефтегазопромысловых сред.

В результате обзорного патентного поиска установлено, что известны различные химические методы очистки нефти, которые базируются на нейтрализации или связывании сероводорода химическими веществами и реагентами с образованием менее агрессивных продуктов их взаимодействия.

Аналоги выбирались таким образом, чтобы представить возможное в рамках настоящего поиска разнообразие технических решений, относящихся к области поиска.

Преимуществом использования нейтрализаторов сероводорода является низкое капиталовложение.

Анализ известных технических решений, отобранных в процессе поиска, показал, что в науке и технике в этой области нет такого состава, подобного требуемому набору особенностей и присутствию свойств, которое позволяет нам приходиться к заключению что его критерии патентной чистоты и «новинки».

Поглотитель сероводорода, включает органический амин, органический растворитель и карбамидоформальдегидный концентрат, на основе использованного абсорбента метилдиэтанолamina с поглощенной единицей очистки с агрегата синтеза «АМ 76». Органический растворяющий N-метилпирролидон, карбамидоформальдегидный концентрат применяют в следующем отношении компонентов: абсорбент на основе метилдиэтанолamina 5-30%, N-метилпирролидона 5-25% и

карбамидоформальдегидный концентрат. Данный метод основан на связи  $H_2S$  с нефтепродуктов, углеводородных газов, сточных вод и отходов производств. Для промышленности химический реактив используется в качестве нейтрализатора. Исследование касается области нейтрализации (поглощения) сероводорода в углеводороде и водных формированиях химическими нейтрализаторами (поглотителями) и может использоваться в нефти и газе, переработке нефти и газа и других отраслях промышленности. Поглотитель является продуктом взаимодействия полиамина и алкилена, в основном диэтилентриамин с формалином в молярном отношении от 1:1 до 1:14, предпочтительно от 1:1 до 1:3. Указанный нейтрализатор сероводорода имеет низкую нейтрализующую способность сероводорода и высокое потребление водного раствора формалина. Изобретение касается области нейтрализации сероводорода в углеводороде и водных образований химическими нейтрализаторами (поглотителями) и может использоваться в нефти и газе, переработке нефти и газа и других отраслях промышленности [36].

Наилучшим вариантом для нейтрализатора сероводорода является 10-30% раствор уротропина в формалине, содержащий 50% формальдегида, 4-12% метанола и воду. В другой рецептуре нейтрализатор сероводорода является состав в массе %: формальдегид 20-30, уротропин 3-30%, аммиак 0,5-6,0%, метанол 3-10% и вода 40-60% [19].

Известный конвертер сероводорода, содержащего растворы уротропина в формалине. Исследователи показали, что вышеупомянутые растворы уротропина с формалином имеют более высокую реакционную способность, чем водные растворы уротропина, позволяющего вести процесс очистки при нормальной температуре и без дополнительной подготовки сырой нефти, а именно дополнительного нагрева. Однако выше предложено решение при нейтрализации при нормальной температуре (15-30°C). Однако чистый уротропин, не является эффективным поглотителем  $H_2S$  и других серосодержащих соединений, а именно меркаптанов [19].

Самым близким в технической сущности и достигнутом результате является состав нейтрализатора сероводорода, включающий КФК 45-99% масс. и органический амин 1-55% масс.. Данный метод очистки нефти, нефтепродуктов, углеводородных газов, сточных вод и используемых в процессах жидкостей от сероводорода рассматривает отходы производств как химический реактив и сырье для синтеза, которое можно использовать в качестве нейтрализатора. Органический амин в требуемом составе, используются из производственного отхода в виде использованного абсорбента на основе метилдиэтанолamina из абсорбционного отдела очистки агрегата синтеза «АМ 76». Отработанный абсорбент – подвижная жидкость, которая содержит 35% МДЭА и имеет  $pH = 8,7-9,5$ . N-метилпирролидон используется как органический растворитель являясь самым эффективным представителем по сравнению с другими органическими растворителями с точки зрения растворяющих свойств и абсорбирующей способности для данного состава нейтрализатора. Эта уникальная комбинация высокой селективности относительно ароматических и ненасыщенных углеводородов, сероводорода и многих других газообразных компонентов с очень высокой растворяющей мощностью. Его применение привело к высокой эффективности растворения смеси для разделения ароматических углеводородов от смесей с «влажной» добычей углеводорода или методами экстракции, а также к поглощению сероводорода, углекислого газа и других окисляющих комплексов, находящихся в газовых смесях нефти. Результаты исследования показали, что межмолекулярное взаимодействие лактамов с ароматическими растворителями более сильно, чем с алифатическими аминами. У N-метилпирролидона хорошая способность к разложению микроорганизмами в воде. По данным «BASF», биологический разложение N-метилпирролидона составляет больше чем 90%. В требуемом составе, используется КФК продукт конденсации мочевины с газообразным формальдегидом, произведенным по ТУ 2223 - 009-00206492-07 в ОАО «Тольяттиазот». КФК является

подвижной жидкостью, которая содержит в составе свободный формальдегид и производные метила, мочевины. Чтобы эффективно контролировать содержание сероводорода в нефти и продуктах ее обработки, желательно использовать нейтрализаторы сероводорода (поглотители). Требуемый состав создан в результате исследований, нацеленных на увеличение скорости и глубины нейтрализации сероводорода при увеличении поглощения (нейтрализации) их и углекислого газа. Задача увеличения степени очистки углеводорода и водных растворов от сероводорода решена тем, что эффективный нейтрализатор сероводорода (поглотитель) добавлен к промышленному сырью: нефти, нефтепродуктам, углеводородным газам, нефтяным формированиям, сточным водам и технологическим жидкостям. Используя ПСВ зимой, чтобы понизить температуру замерзания изобретаемый состав может включать в себя остатки дистилляции бутиловой кислоты, производственный отход процесса дистилляции этилового спирта. Требуемый состав – прозрачная или немного мутная жидкость с плотностью 1.12 - 1.28 г/ см<sup>3</sup>. Значение рН стремиться от 8,3 к 9,5 в зависимости от содержания компонентов. В требуемом составе, как в прототипе, происходит реакция их взаимодействия с формальдегидом, чтобы нейтрализовать сероводород. Известно, что рН среды - фактор, определяющий природу реакций, происходящих в системе. В присутствии кислоты главный продукт реакции – циклический трифенилметан. Формирование линейных полисульфидов катализируется в присутствии оснований. В требуемом составе формирование линейных полисульфидов катализируется присутствием слабых оснований: отходов производства в виде использованного сорбента абсорбента на основе метилдиэтаноламин и N-метилпирролидон. Максимальное значение ppm наблюдается с избытком формальдегида в составе, а не со стехиометрическим отношением компонентов, и количество поглощенного сероводорода зависело от увеличения количества амина групп, которые реагируют с серосодержащими соединениями. Использование отработанного абсорбента на основе



метилдиэтанолamina может значительно увеличить поглотительную способность нейтрализатора сероводорода и позволяет увеличить селективность и количество поглощенных соединений. Выбор отходов производства в виде использованного абсорбента на основе метилдиэтанолamina был определен доступностью и целесообразностью его применения. Кроме того, составы, содержащие амины так же нейтрализуют углекислый газ. Исследования показали, что комбинация преимуществ процесса нейтрализации сероводорода в присутствии аминов, которыми заменяют N-метилпирролидон, формальдегида увеличивает скорость нейтрализации сероводорода и поглотительную способность состава. Методику, определяющую эффективность заявленного состава использовали следующую: безводная серо-карбосильная нефть с плотностью  $0.865 \text{ г/см}^3$ , горячая, с вкраплениями воды и нефтяного газа, была выбрана в качестве объекта исследования. Перед введением нейтрализатора содержание сероводорода в нефти было 460 ppm, вода 150 мг/л, нефтяной газ 3,1% и 1,5% углекислых газа. Исследование состояло из ряда экспериментов с 6 образцами согласно требуемому составу и с 3 образцами согласно прототипу нефти и вышеупомянутых продуктов, в которых было введено различное количество нейтрализатора. Каждый образец размешивался в запечатанной колбе с мешалкой в течение 3 часов при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ). Эффективность требуемого состава была определена хроматографическим методом согласно ГОСТу 50802-95 на хроматографе «Кристалл 5000.2». Скорость потока жидкости составляет 4 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода, для достижения содержания сероводорода до 20 ppm и 4,2 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода нефти для полного очищения от сероводорода. Результаты экспериментов показали высокую эффективность нейтрализатора согласно требуемому составу. Высокую реакционную и поглотительную способность, которая обеспечивает высокую степень очистки нефти, нефтепродуктов, нефтяных газов и сточных вод. Технический результат изобретения состоит в том, чтобы увеличить

эффективность нейтрализатора, который имеет необходимые технологические свойства и высокую поглотительную способность. Обеспечивает высокую степень очистки нефти, нефтепродуктов, углеводородных газов и сточных вод. Исследование также предлагает метод очистки углеводородов и водных растворов с нейтрализатором [36].

## **1.2 Результаты экспериментального исследования существующего нейтрализатора «Дельта НС»**

Нейтрализатор (поглотитель) сероводорода, отличающийся тем, что для улучшения технологических свойств дополнительно содержит кубовые остатки производства бутиловых спиртов методом оксосинтеза или эфиральдегидную фракцию - побочный продукт при ректификации этилового спирта, или низкомолекулярный полиэтиленгликоль марок ПЭГ-4-400, или полигликоль марки Гликойл-1, или продукт, содержащий полиглицерин в количестве 20-40 мас. %.

Способ очистки нефти, нефтепродуктов, углеводородных газов, пластовых и сточных вод и технологических жидкостей от сероводорода путем обработки исходного сырья химическим реагентом, отличающийся тем, что в качестве очищающего элемента используют нейтрализатор. Согласно действующему ГОСТу Р 51858-2002, нефть для поставки транспортным организациям, предприятиям Российской Федерации и экспорта должна содержать в своем составе не более 20 ppm (первый вид) и 100 ppm (второй вид) сероводорода. Эффективность реагента «Дельта НС-4» определялась хроматографическим методом по ГОСТ 50802-95 на хроматографе «Кристалл -5000.2». В качестве объекта исследования была выбрана безводная высокосернистая карбоновая нефть с плотностью 0.865 г/см<sup>3</sup>. До введения нейтрализатора содержание сероводорода в нефти составляло 160 ppm. Эксперимент состоял из серии исследований с 10 пробами нефти, в которую вводили разное количество нейтрализатора. Каждую пробу перемешивали в реакционной герметичной колбе с мешалкой

в течение 3 часов при комнатной температуре ( $25\pm 2^\circ\text{C}$ ). В первую пробу было добавлено 0,005 г нейтрализатора, далее количество нейтрализатора увеличивали, шаг увеличения концентрации изменялся от 0,005 до 0,010 г нейтрализатора на 100 мл нефти. Погрешность измерений  $\pm 3\%$  [36].

Таблица 1 – Содержание компонентов в заявленном составе и прототипе

Название реагента	Содержание компонентов, мас.%				Плотность, г/см <sup>3</sup>	рН	Температура застывания °С
	Отход прова на основе метилдиэтаноламина	N-МП	КФК	Спиртосодержащие отходы			
Дельта-НС 1	5	5	60	30	1,16	8,3	-40
Дельта-НС 10	10	10	40	40	1,12	8,5	-50
Дельта-НС 12	15	15	70	-	1,20	8,8	-26
Дельта-НС 4	20	20	40	20	1,28	9,2	-35
Дельта-НС 5	25	22	53	-	1,21	8,7	-28
Дельта-НС 6	30	25	45	-	1,18	9,5	-30
	метилдиэтаноламин						
Дельта-НС 7	5	-	95	-	1,09	8,2	-23
Дельта-НС 8	40	-	60	-	1,21	8,7	-26
Дельта-НС 9	15	-	45	40	1,02	9,2	-45

Проведены лабораторные и опытные промышленные испытания нейтрализатора сероводорода «Дельта НС-4», разработанного ООО «Дельта-пром инновации», на образцах нефтей скважин №622 Хилковского, №153 Колыванского, №157 Гражданского месторождений ОАО «Самаранефтегаз».

Нейтрализатор сероводорода «Дельта НС-4»- нейтрализатор сернистых соединений в нефти, водонефтяных эмульсиях, в сточных и пластовых водах нефтегазовых месторождений. Ингибитор сероводородной коррозии.

Таблица 2 – Расход нейтрализатора «Дельта НС-4» для различных месторождений

Месторождение	Расходнейтрали затора, кг/т	Содержание серы в нефти, ppm	
		Дообработки	Послеобработки
Гражданское 157	1,31	165	20
Колыванское 622	1,29	160	20
Хилковское 153	1,35	169	20

Ниже приведены таблицы расхода опытного образца на различных месторождениях.

Таблица 3– Результаты нейтрализации реагентом «Дельта НС-4»

Количество добавленного реагента, г	Концентрация сероводорода, ppm
0,000	160,0
0,010	145,3
0,020	130,0
0,030	110,0
0,050	82,6
0,070	66,0
0,090	45,0
0,110	25,1
0,116	13,2
0,130	0.0

Результаты показали, что для нефти с содержанием сероводорода 160 ppm расход нейтрализатора, необходимый для достижения концентрации в 20 ppm, составляет 1,29 кг/т нефти. Полученная зависимость позволяет заключить, что пороговое значение содержания сероводорода в 20 ppm

достигается при добавлении 0.112 грамма нейтрализатора к 100 мл нефти. Для полной нейтрализации сероводорода необходимо добавить 0,13 г нейтрализатора. Также были проведены лабораторные испытания использования реагента «Дельта НС-4» для очистки подтоварных или сточных вод от  $H_2S$ . Тем самым, можно сделать вывод, что при определенном содержании сероводорода и сернистых соединений, необходимо точное значение нейтрализатора. Таким образом, данные по количеству реагента приведены в таблице 3, из которой следует прямая зависимость затрат нейтрализатора исходя из количества сернистых соединений [36].

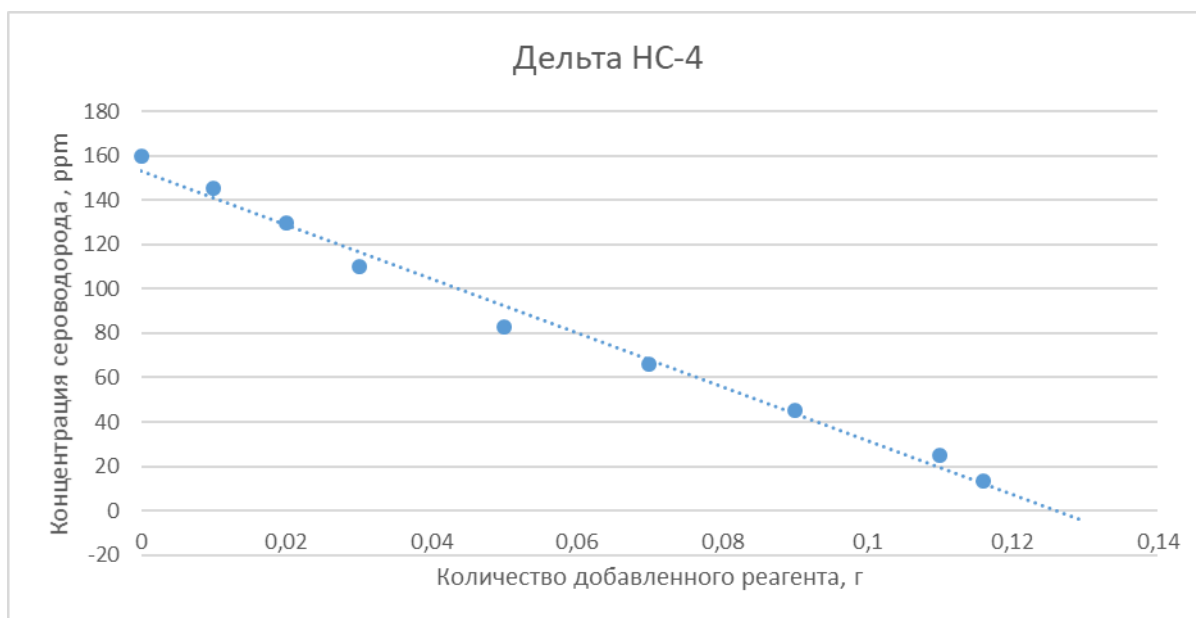


Рисунок 1 - Результаты нейтрализации реагентом «Дельта НС-4»

Контроль за динамикой изменения содержания сероводорода в нефти осуществлялся до достижения содержания  $H_2S$  20 ppm. Поскольку нефть отличается по содержанию сероводорода, и такой показатель не является универсальным, расход нейтрализатора необходимо отнести к количеству сероводорода. В этом случае расход составит 9,3 нейтрализатора на грамм сероводорода для достижения содержания сероводорода 20 ppm. Для полной нейтрализации сероводорода потребуется расход 9,4 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода. В качестве объекта испытания выбрана вода пластовая: минерализации 250 г/л, плотностью  $1,2 \text{ г/см}^3$ , содержащая 200

ppm  $H_2S$ . Метод определения – качественный с помощью бумага индикаторной свинцовой, по ТУ 6-09-5593-98 [36].

Таблица 4 – Анализы эффективности «Дельта НС-4»

Нейтрализатор	Количество добавленного реактива, мл	Идентификация сероводорода	Примечание
«Дельта НС-4»	1,0	+	При добавлении нейтрализатора к воде выпадает белый кристаллический осадок
	2,0	-	

На основании проведенных лабораторных и ОПИ решено рекомендовать применение реагента «Дельта НС-4»:

1. В качестве эффективного нейтрализатора сероводорода и меркаптанов в товарном нефтегазоконденсате, системах сбора и подготовки нефти.

2. При проведении капитального и подземного ремонта скважин в составе жидкостей глушения, а также в системах поддержания пластового давления путем дозирования в закачиваемую в пласт воду.

3. Для решения экологических проблем по утилизации попутно добываемых сероводородсодержащих вод на нефтегазоконденсатных месторождениях;

4. Для обеспечения безопасного проведения капитального и подземного ремонта скважин.

Для «Дельта НС-4», в качестве объекта исследования была выбрана безводная высокосернистая карбоновая нефть с плотностью  $0,865 \text{ г/см}^3$ . До введения нейтрализатора содержание сероводорода в нефти составляло 160 ppm. Исследование состояло из серии экспериментов с 10 пробами нефти, в которую вводили разное количество нейтрализатора. Каждую пробу перемешивали в реакционной герметичной колбе с мешалкой в течении 3

часов при комнатной температуре ( $25\pm 2^\circ\text{C}$ ). В первую пробу было добавлено 0,005 г нейтрализатора, далее количество нейтрализатора увеличивали, шаг увеличения концентрации изменялся от 0,005 до 0,010 г нейтрализатора на 100 мл нефти. Погрешность измерений  $\pm 3\%$ . Полученная зависимость позволяет заключить, что пороговое значение содержания сероводорода в 20 ppm достигается при добавлении 0,112 грамма нейтрализатора к 100 мл нефти. Для полной нейтрализации сероводорода необходимо добавить 0,13 г нейтрализатора. - Зависимость концентрации сероводорода от количества добавленного реагента «ДельтаНС-4». Для исследования нейтрализаторов использовалась нефть безводная плотностью 0,875 г/см. Метод исследования хроматографический по ГОСТу Р 50802-95 на хроматографе «Кристалл-5000.2». Расчеты показывают, что для указанной нефти с содержанием сероводорода 160 ppm расход нейтрализатора, необходимый для достижения концентрации в 20 ppm составляет 1,29 кг/тонну нефти. Поскольку нефти отличаются по содержанию сероводорода, и такой показатель не является универсальным, расход нейтрализатора необходимо отнести к количеству сероводорода. В этом случае расход составит 9,3 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода для достижения содержания сероводорода 20 ppm. Для полной нейтрализации сероводорода потребуется расход 9,4 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода. «Дельта НС-4» комнатной температуры ( $25\pm 2^\circ\text{C}$ ). В первую пробу было добавлено 0,005 г нейтрализатора, далее количество нейтрализатора увеличивали, шаг увеличения концентрации изменялся от 0,005 до 0,010 г нейтрализатора на 100 мл нефти. Погрешность измерений  $\pm 3\%$ . На основании полученных данных построен график зависимости концентрации сероводорода от количества добавленного нейтрализатора [36].

Исследуемый нейтрализатор: «Дельта НС-5».

В качестве объекта исследования нами была выбрана безводная высокосернистая карбоновая нефть с плотностью 0,865 г/см<sup>3</sup>.

Таблица 5 – Зависимость концентрации сероводорода от количества добавленного реагента «ДельтаНС-5»

Количество добавленного реагента, г	Концентрация сероводорода, ppm
0,00	147,0
0,05	122,0
0,10	102,1
0,15	86,0
0,17	75,0
0,20	58,0
0,25	44,0
0,30	19,0
0,32	11,0
0,35	0,0

До введения нейтрализатора содержание сероводорода в нефти составляло 160 ppm. Эксперимент состоял из серии опытов с 10 пробами нефти, в которую вводили разное количество нейтрализатора. Каждую пробу перемешивали в реакционной герметичной колбе с мешалкой в течении 3 часов при комнатной температуре ( $25\pm 2^\circ\text{C}$ ). В первую пробу было добавлено 0,005 г нейтрализатора, далее количество нейтрализатора увеличивали, шаг увеличения концентрации изменялся от 0,005 до 0,010 г нейтрализатора на 100 мл нефти. Погрешность измерений  $\pm 3\%$ . Для реагента «ДельтаНС-5» полученная зависимость позволяет заключить, что пороговое значение содержания сероводорода в 20 ppm достигается при добавлении 0,304 грамма нейтрализатора к 100 мл нефти. Для полной нейтрализации сероводорода необходимо добавить 0,35 г нейтрализатора. Расход нейтрализатора «ДельтаНС-5»: Поскольку нефти отличаются по содержанию сероводорода, и такой показатель не является универсальным, расход нейтрализатора необходимо отнести к количеству сероводорода. В этом случае расход составит 25,3 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода для достижения содержания



сероводорода 20 ppm. Для полной нейтрализации сероводорода потребуется расход 25,4 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода [36].

Полученная зависимость позволяет заключить, что пороговое значение содержания сероводорода в 20 ppm достигается при добавлении 0,304 грамма нейтрализатора к 100 мл нефти. Для полной нейтрализации сероводорода необходимо добавить 0,35 г нейтрализатора. Нейтрализатор недостаточно эффективен по сравнению со своими аналогами. Поскольку нефти отличаются по содержанию сероводорода, и такой показатель не является универсальным, расход нейтрализатора необходимо отнести к количеству сероводорода. В этом случае расход составит 25,3 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода для достижения содержания сероводорода 20 ppm. Для полной нейтрализации сероводорода потребуется расход 25,4 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода.

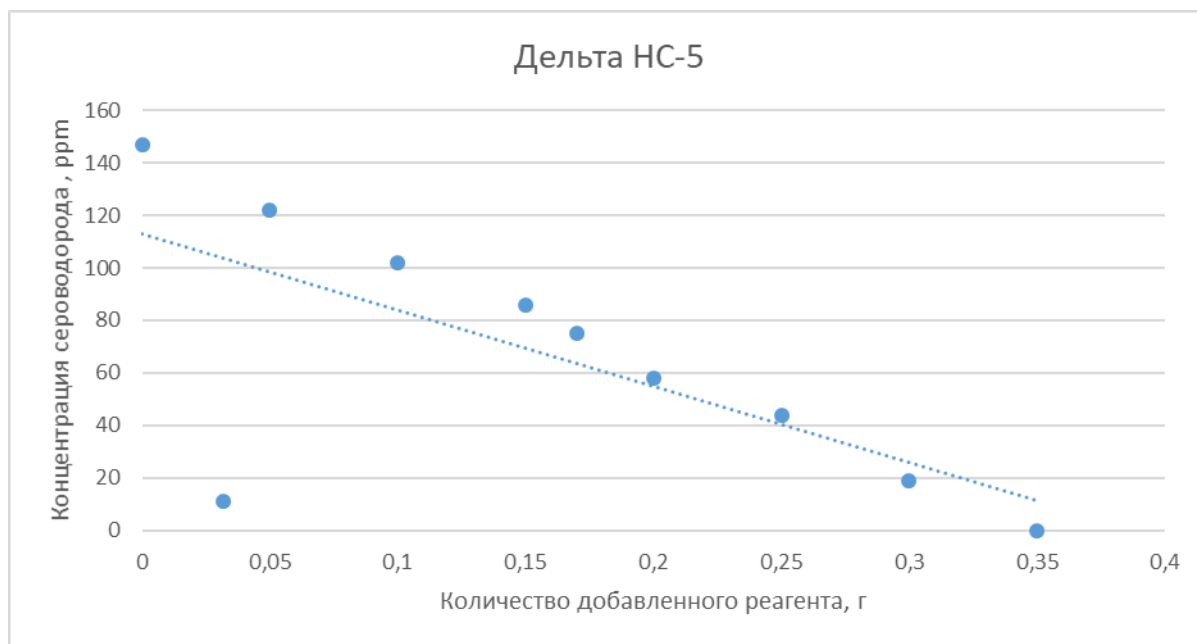


Рисунок 2 - Результаты нейтрализации реагентом «Дельта НС-5»

Исследуемый нейтрализатор: «Дельта НС-1». Ниже приведена таблица расхода нейтрализатора «ДельтаНС-1».

В качестве объекта исследования нами была выбрана безводная высокосернистая карбоновая нефть с плотностью 0,865 г/см<sup>3</sup>. До введения нейтрализатора содержание сероводорода в нефти составляло 160 ppm.

Эксперимент состоял из серии опытов с 10 пробами нефти, в которую вводили разное количество нейтрализатора. Каждую пробу перемешивали в реакционной герметичной колбе с мешалкой в течении 3 часов при комнатной температуре ( $25\pm 2^\circ\text{C}$ ). В первую пробу было добавлено 0,005 г нейтрализатора, далее количество нейтрализатора увеличивали, шаг увеличения концентрации изменялся от 0,005 до 0,010 г нейтрализатора на 100 мл нефти. Погрешность измерений  $\pm 3\%$ .

Таблица 6- Зависимость концентрации сероводорода от количества добавленного реагента «ДельтаНС-1»

Количество добавленного реагента, г	Концентрация сероводорода, ррш
0,00	160,0
0,10	141,0
0,20	118,0
0,38	81,0
0,50	64,5
0,70	42,0
0,90	33,0
1,04	22,0
1,38	7,0
1,69	0

Исследуемый нейтрализатор: «Дельта НС-1». Полученная зависимость позволяет заключить, что пороговое значение содержания сероводорода в 20 ррш достигается при добавлении 1,08 грамма нейтрализатора к 100 мл нефти. Для полной нейтрализации сероводорода необходимо добавить 1,69 г нейтрализатора. Контроль за динамикой изменения содержания сероводорода в нефти осуществлялся до достижения содержания  $\text{H}_2\text{S}$  20 ррш. Поскольку нефти отличаются по содержанию сероводорода, и такой показатель не является универсальным, расход нейтрализатора необходимо отнести к количеству сероводорода. В этом случае расход составит 90,0 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода для достижения содержания

H<sub>2</sub>S до 20 ppm. Для полной нейтрализации сероводорода потребуется расход 122,5 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода.

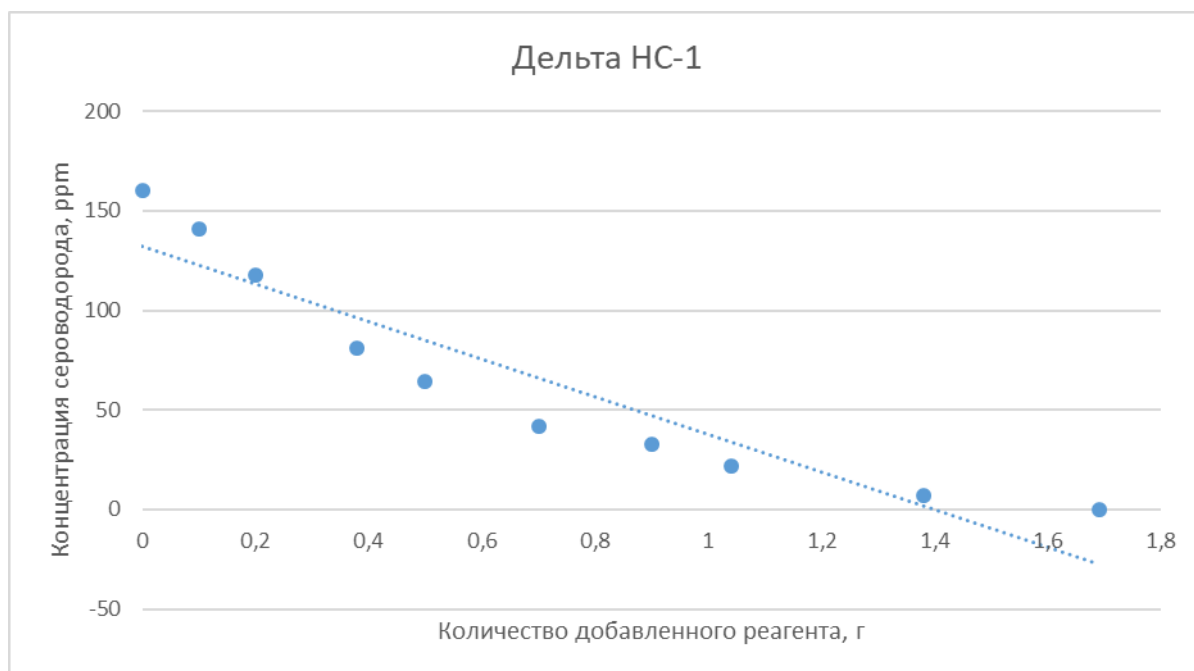


Рисунок 3 - Результаты нейтрализации реагентом «Дельта НС-1»

Исследуемый нейтрализатор: «Дельта НС-6».

Таблица 7 – Зависимость концентрации сероводорода от количества добавленного реагента «ДельтаНС-6».

Количество добавленного реагента, г	Концентрация сероводорода, ppm
0,00	160,0
0,10	158,1
0,20	160,7
0,30	160,0
0,40	155,2
0,50	157,0
0,60	156,2
0,70	152,0
0,80	153,1
1,00	150,6

В качестве объекта исследования нами была выбрана безводная высокосернистая карбоновая нефть с плотностью 0,865 г/см<sup>3</sup>. До введения

нейтрализатора содержание сероводорода в нефти составляло 160 ppm. Эксперимент состоял из серии опытов с 10 пробами нефти, в которую вводили разное количество нейтрализатора. Каждую пробу перемешивали в реакционной герметичной колбе с мешалкой в течении 3 часов при комнатной температуре ( $25\pm 2^\circ\text{C}$ ). В первую пробу было добавлено 0,1 г нейтрализатора, далее количество нейтрализатора увеличивали, шаг увеличения концентрации изменялся от 0,1 до 0,20 г нейтрализатора на 100 мл нефти. Полученная зависимость для «ДельтаНС-6» позволяет заключить, что нейтрализатор имеет очень невысокую активность в отношении сероводородсодержащей нефти. В интервале расхода нейтрализатора от 0 до 1 грамма/100 мл нефти концентрация сероводорода снижается лишь на 6% от первоначальной. Расчетным путем можно установить, что пороговое значение содержания сероводорода в 20 ppm достигается при добавлении более 14 граммов нейтрализатора к 100 мл нефти. Такой расход нейтрализатора не соответствует современным требованиям к качеству подготавливаемой товарной нефти и имеет негативный экономический эффект. Исходя из этих данных представленных выше, можно сделать вывод о крайне низкой эффективности данного состава.

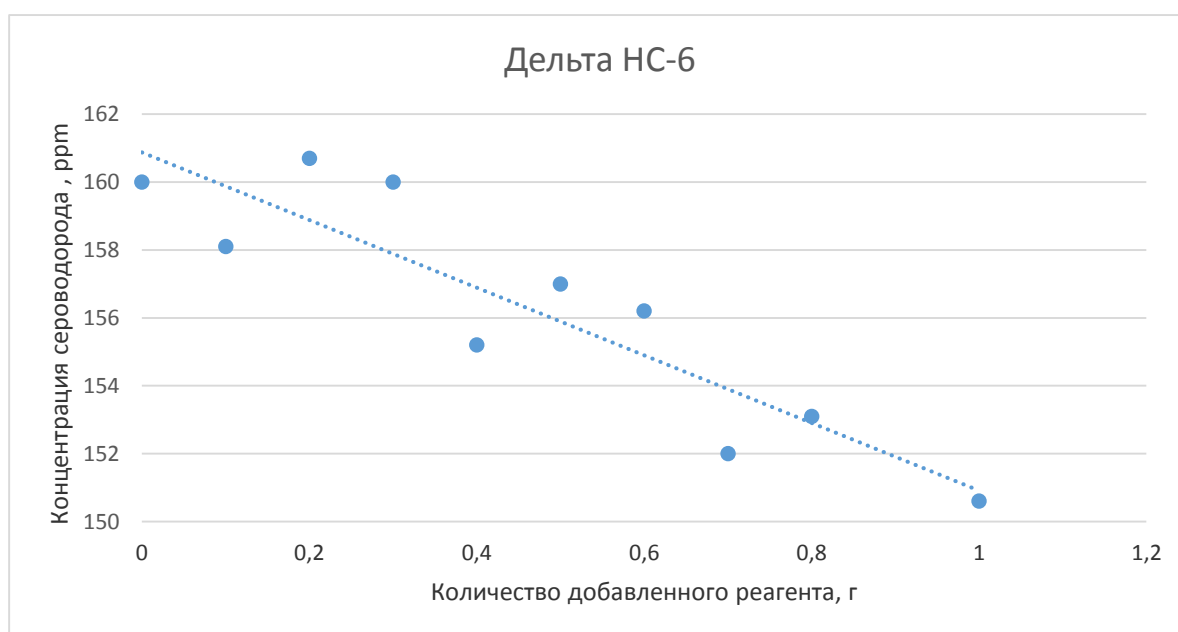


Рисунок 4—Результаты нейтрализации реагентом «Дельта НС-6»

Исследуемый нейтрализатор «Дельта НС-7».

Таблица 8– Зависимость концентрации сероводорода от количества добавленного реагента «Дельта НС-7»

Количество добавленного реагента, г	Концентрация сероводорода, ppm
0,0	160,0
0,2	159,0
0,6	153,0
1,0	140,0
1,6	128,0
2,0	130,0
2,4	118,0
3,0	102,5
3,6	92,0
4,0	79,0

На этот раз было решено расширить интервал количества добавляемого нейтрализатора до 4 мл/ 100 мл нефти. Это позволит выявить возможные аномалии в поведении экспериментальной зависимости при более высоких концентрациях нейтрализатора. Как видно, зависимость сохранила линейный характер. Эффективность нейтрализатора крайне низкая, добавление 4 г позволило снизить концентрацию сероводорода лишь на 50%. При такой степени нейтрализации сероводорода потребуется добавлять примерно 600 г нейтрализатора для нейтрализации 1 грамма сероводорода, то есть расход нейтрализатора для высокосернистых нефтей будет колоссальным. Состав может быть экономически эффективен лишь для нейтрализации малосернистых нефтей с содержанием сероводорода порядка 40-50 ppm. Для промысловых нефтей данный состав не подходит, так как другие составы при

меньшей дозировке обеспечивают большую степень очистки.

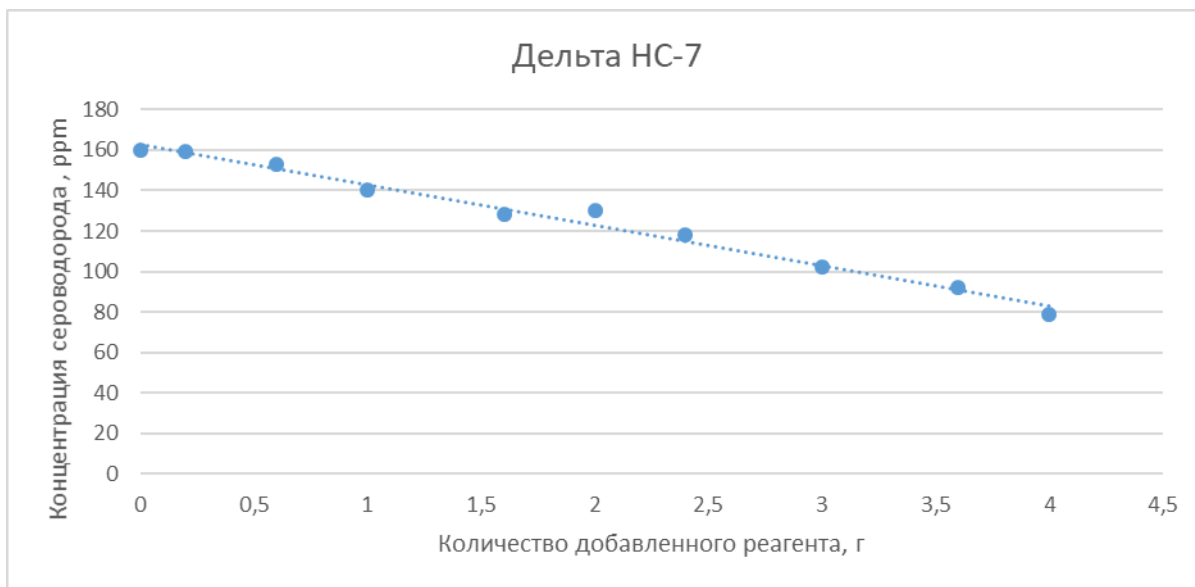


Рисунок 5 - Результаты нейтрализации реагентом «Дельта НС-7»

Исследуемый нейтрализатор: «Дельта НС-8».

Таблица 9 – Зависимость концентрации сероводорода от количества добавленного реагента «Дельта НС-8»

Количество добавленного реагента, г	Концентрация сероводорода, ррш
0,00	160,0
0,05	148,0
0,15	122,5
0,25	93,0
0,30	73,0
0,35	66,0
0,40	55,0
0,45	37,5
0,50	20,0
0,55	4,0

В качестве объекта исследования нами была выбрана безводная высокосернистая карбоновая нефть с плотностью 0,865 г/см<sup>3</sup>. До введения нейтрализатора содержание сероводорода в нефти составляло 160 ррш. Эксперимент состоял из серии опытов с 10 пробами нефти, в которую

вводили разное количество нейтрализатора. Каждую пробу перемешивали в реакционной герметичной колбе с мешалкой в течении 3 часов при комнатной температуре ( $25 \pm 2$  C). В первую пробу было добавлено 0,05 г нейтрализатора, далее количество нейтрализатора увеличивали, шаг увеличения концентрации составлял от 0,05 до 0,1 г нейтрализатора на 100 мл нефти. Погрешность измерений  $\pm 3\%$

В таблице 9 приведена полученная зависимость, позволяющая заключить, что пороговое значение содержания сероводорода в 20 ppm достигается при добавлении 0,506 грамма нейтрализатора к 100 мл нефти. Для полной нейтрализации сероводорода необходимо добавить 0,577 г нейтрализатора. Расчеты показывают, что для указанной нефти с содержанием сероводорода 160 ppm расход нейтрализатора, необходимый для достижения концентрации в 20 ppm составляет 5,85 кг/тонну нефти.

Расход нейтрализатора «Дельта НС-8».

Поскольку нефти отличаются по содержанию сероводорода, и такой показатель не является универсальным, расход нейтрализатора необходимо отнести к количеству сероводорода. В этом случае расход составит 41,8 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода для достижения содержания сероводорода 20 ppm. Для полной нейтрализации сероводорода потребуется расход 43,0 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода.

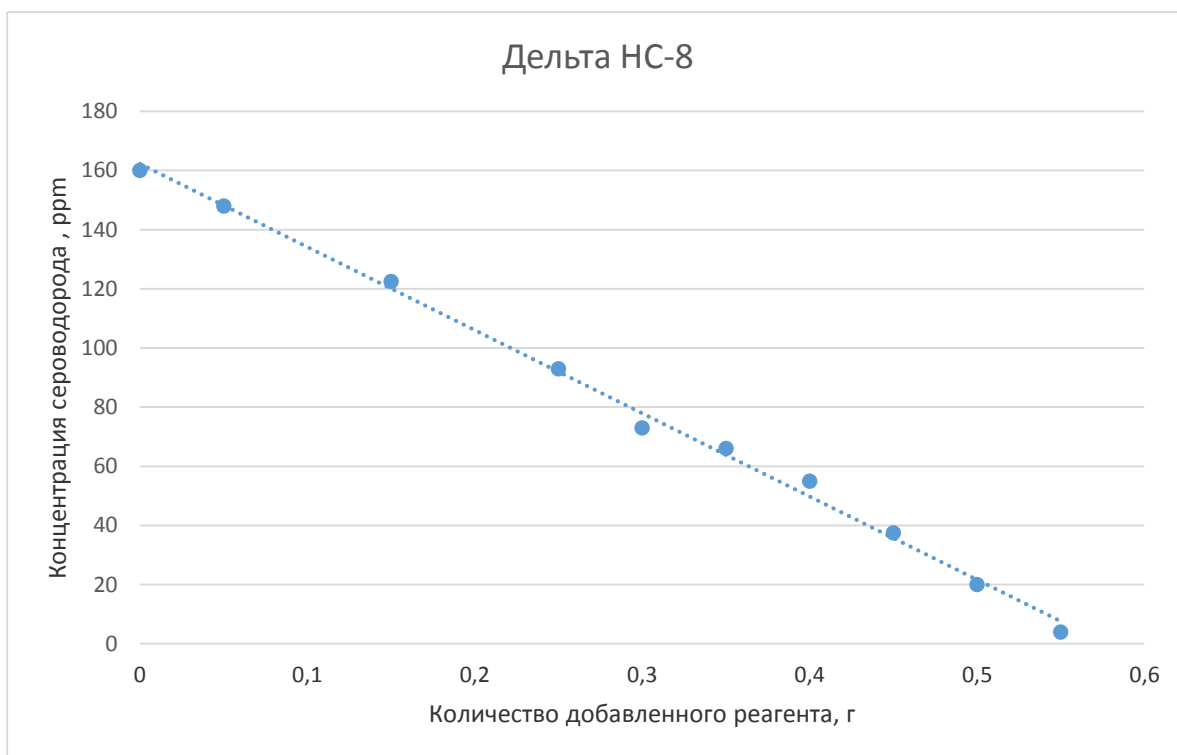


Рисунок 6 - Результаты нейтрализации реагентом «Дельта НС-8»

Исследуемый нейтрализатор: «Дельта НС-9». В качестве объекта исследования нами была выбрана безводная высокосернистая карбоновая нефть с плотностью  $0,865 \text{ г/см}^3$ . До введения нейтрализатора содержание сероводорода в нефти составляло 160 ppm. Эксперимент состоял из серии опытов с 10 пробами нефти, в которую вводили разное количество нейтрализатора. Каждую пробу перемешивали в реакционной герметичной колбе с мешалкой в течении 3 часов при комнатной температуре ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). В первую пробу было добавлено 0,02 г нейтрализатора, далее количество нейтрализатора увеличивали, шаг увеличения концентрации составлял 0,1 г нейтрализатора на 100 мл нефти. Погрешность измерений  $\pm 3\%$ . В таблице 10 приведена зависимость расхода реагента «Дельта НС-9» от концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ . Реагент «Дельта НС-9» представляет собой жидкость черно-коричневого цвета. После отстаивания в течении 12 часов образуется плотный коричневый осадок, который растворяется после интенсивного перемешивания. «Дельта НС-9». Полученная зависимость позволяет заключить, что пороговое значение содержания сероводорода в 20 ppm



достигается при добавлении 0,705 грамма нейтрализатора к 100 мл нефти. Для полной нейтрализации сероводорода необходимо добавить 0,807 г нейтрализатора.

Таблица 10 – Зависимость концентрации сероводорода от количества добавленного реагента «Дельта НС-9»

Количество добавленного реагента, г	Концентрация сероводорода, ppm
0,00	160,0
0,02	153,0
0,10	141,2
0,20	118,6
0,30	99,8
0,40	76,3
0,50	64,3
0,60	43,2
0,70	18,2
0,80	0,807

Расход нейтрализатора Дельта НС-9: Расчеты показывают, что для указанной нефти с содержанием сероводорода 160 ppm расход нейтрализатора, необходимый для достижения концентрации в 20 ppm составляет 8,15 кг/тонну нефти. сероводорода) для достижения содержания сероводорода 20 ppm. Для полной нейтрализации сероводорода потребуется расход 58,5 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода. Расход нейтрализатора невелик, но существуют более эффективные нейтрализаторы сероводорода.

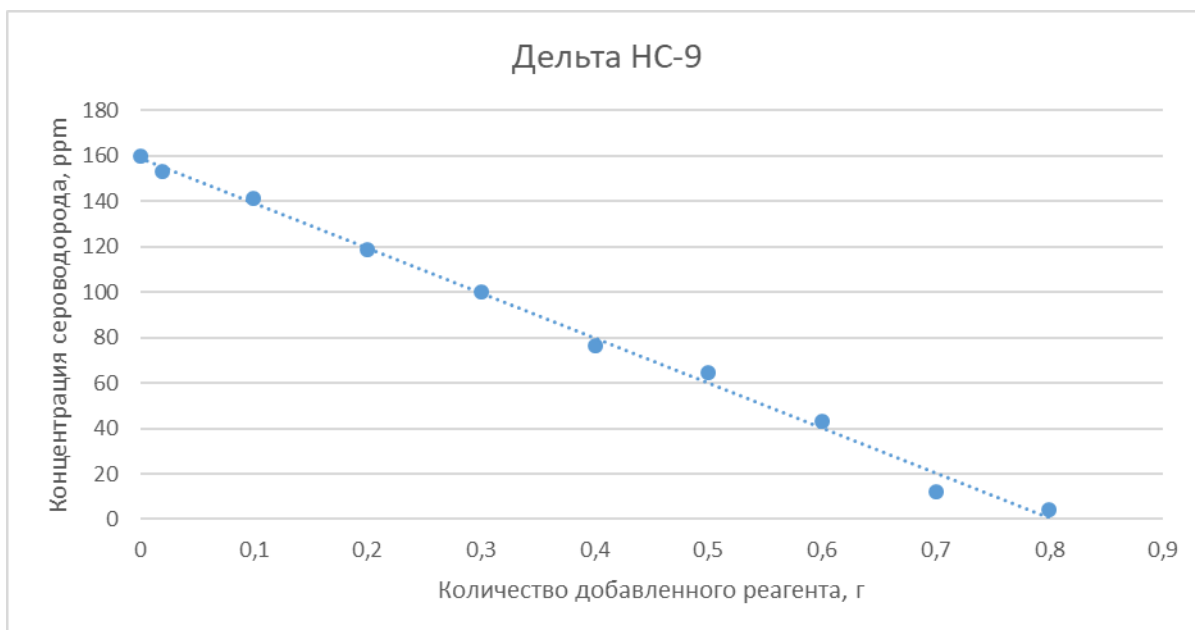


Рисунок 7 - Результаты нейтрализации реагентом «Дельта НС-9»

Исследуемый нейтрализатор «Дельта НС-10». В качестве объекта исследования нами была выбрана безводная высокосернистая карбоновая нефть с плотностью  $0,875 \text{ г/см}^3$ . До введения нейтрализатора содержание сероводорода в нефти составляло 207 ppm. Эксперимент состоял из серии опытов с 10 пробами нефти, в которую вводили разное количество нейтрализатора. Каждую пробу перемешивали в реакционной герметичной колбе с мешалкой в течении 3 часов при комнатной температуре ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). В первую пробу было добавлено 0,1 г нейтрализатора, далее количество нейтрализатора увеличивали, шаг увеличения концентрации составлял от 0,05 до 0,30 г нейтрализатора на 100 мл нефти. Погрешность измерений  $\pm 3\%$ .

Реагент «Дельта НС-10» представляет собой прозрачную бесцветную жидкость. В проходящем свете заметна незначительная мутность. Смесь однородна после отстаивания. Расчеты показывают, что для указанной нефти с содержанием сероводорода 207 ppm расход нейтрализатора, необходимый для достижения концентрации в 20 ppm. «Дельта НС-10». Полученная зависимость позволяет заключить, что пороговое значение содержания сероводорода в 20 ppm достигается при добавлении 2,0 грамма нейтрализатора к 100 мл нефти. Для полной нейтрализации сероводорода необходимо добавить 2,23 г нейтрализатора. При добавлении нейтрализатора

к нефти образуется белый осадок, который постепенно образует плотный осадок на дне реакционных колб. Поскольку нефти отличаются по содержанию сероводорода, и такой показатель не является универсальным, расход нейтрализатора необходимо отнести к количеству сероводорода. В этом случае расход составит 121,95 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода для достижения содержания сероводорода 20 ppm. Для полной нейтрализации сероводорода потребуется расход 123,2 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода. На основании полученных данных видна зависимости концентрации сероводорода от количества добавленного нейтрализатора. Поскольку нефти отличаются по содержанию сероводорода, и такой показатель не является универсальным, расход нейтрализатора необходимо отнести к количеству сероводорода. В этом случае расход составит 58,0 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода.

Таблица 11– Зависимость концентрации сероводорода от количества добавленного реагента «Дельта НС-10»

Количество добавленного реагента, г	Концентрация сероводорода, ppm
0,0	207
0,10	192
0,15	185
0,30	160
0,60	140
1,00	115
1,30	80
1,60	50
1,90	35
2,20	3,4

Данный нейтрализатор является слабоэффективным за счет высокого расхода, его использование нецелесообразно, так как имеются более эффективные нейтрализаторы сероводорода.

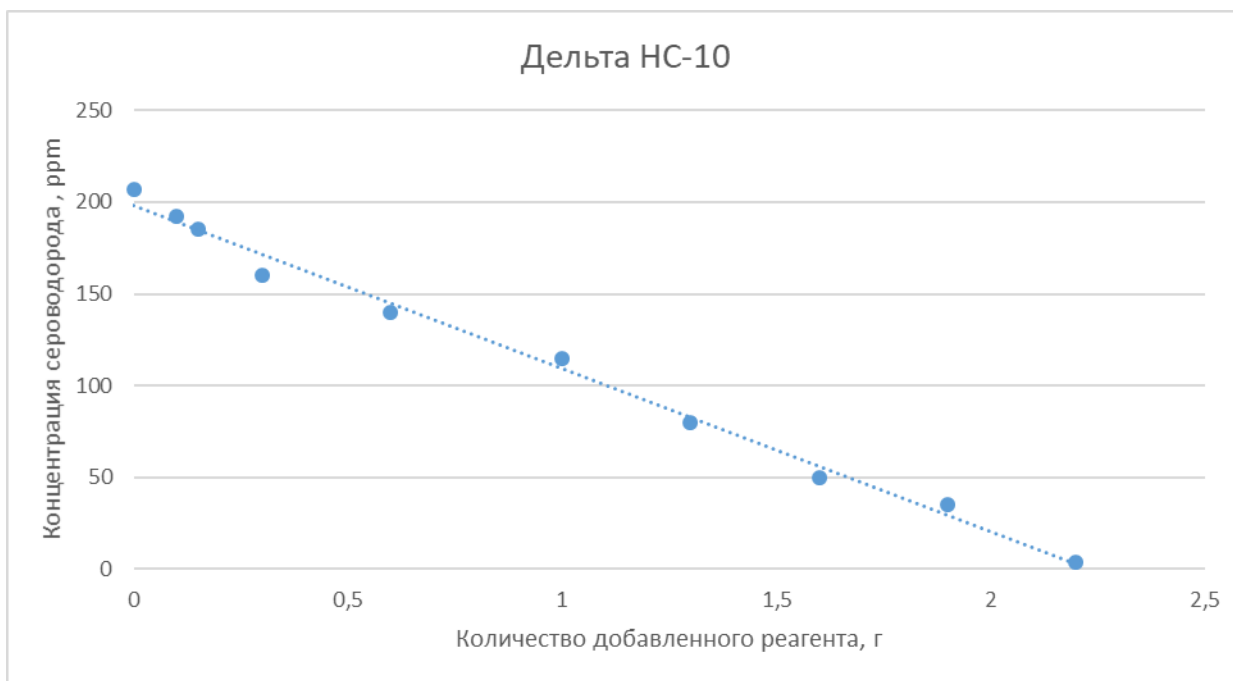


Рисунок 8 - Результаты нейтрализации реагентом «Дельта НС-10»

Реагент «Дельта НС-12» представляет собой прозрачную жидкость светло-коричневого цвета. Однородна после отстаивания, стабильна.

Расход нейтрализатора «Дельта НС-12». В качестве объекта исследования нами была выбрана безводная высокосернистая карбоновая нефть с плотностью  $0,850 \text{ г/см}^3$ . До введения нейтрализатора содержание сероводорода в нефти составляло 187,9 ppm. Эксперимент состоял из серии опытов с 10 пробами нефти, в которую вводили разное количество нейтрализатора. Каждую пробу перемешивали в реакционной герметичной колбе с мешалкой в течении 3 часов при комнатной температуре ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). В первую пробу было добавлено 0,05 г нейтрализатора, далее количество нейтрализатора увеличивали, шаг увеличения концентрации составлял от 0,1 до 4 г нейтрализатора на 100 мл нефти.

На основании полученных данных построен график зависимости концентрации сероводорода от количества добавленного нейтрализатора.

Полученная зависимость позволяет заключить, что процесс нейтрализации носит нелинейный характер. На графике четко видны две области, где концентрация сероводорода от массы нейтрализатора

описывается линейным уравнением. Данные области переходят одна в другую резким изломом.

Далее представлена таблица расхода представленных нейтрализаторов для достижения содержания сероводорода в 20 ppm. В эксперименте с «Дельта НС-12» не удалось достичь точки с концентрацией сероводорода, близкой к нулю, и даже 20 ppm, поэтому расходы реагента подбирались по корреляции, соответствующей последним 4 точкам кривой, где она имеет близко линейный характер. Поскольку нефти отличаются по содержанию сероводорода, и такой показатель не является универсальным, расход нейтрализатора необходимо отнести к количеству сероводорода. В этом случае расход составит 985,7 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода для достижения содержания сероводорода 20 ppm. Для полной нейтрализации сероводорода потребуется расход 1323,8 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода. Для достижения концентрации 80 ppm- 41,1 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода.

Таблица 12– Зависимость концентрации сероводорода от количества добавленного реагента «Дельта НС-12»

Количество добавленного реагента, г	Концентрация сероводорода, ppm
0,0	187,9
0,05	174,3
0,1	160,0
0,2	131,6
0,4	71,3
0,8	66,0
1,2	60,0
2,0	51,9
4,0	46,9
8,0	35,7

Исходя из проведенных исследований можно сделать вывод о том, что не все составы нейтрализатора одинаково эффективны. Составы эффективны

только для малосернистых, другие для всех типов нефтей, а некоторые нейтрализаторы вообще не пригодны для использования. Можно заключить, что нейтрализация сероводорода происходит очень интенсивно до добавления около 0,4 грамма на 100 мл нефти, дальнейшее увеличение количества нейтрализатора слабо влияет на уменьшение концентрации сероводорода.

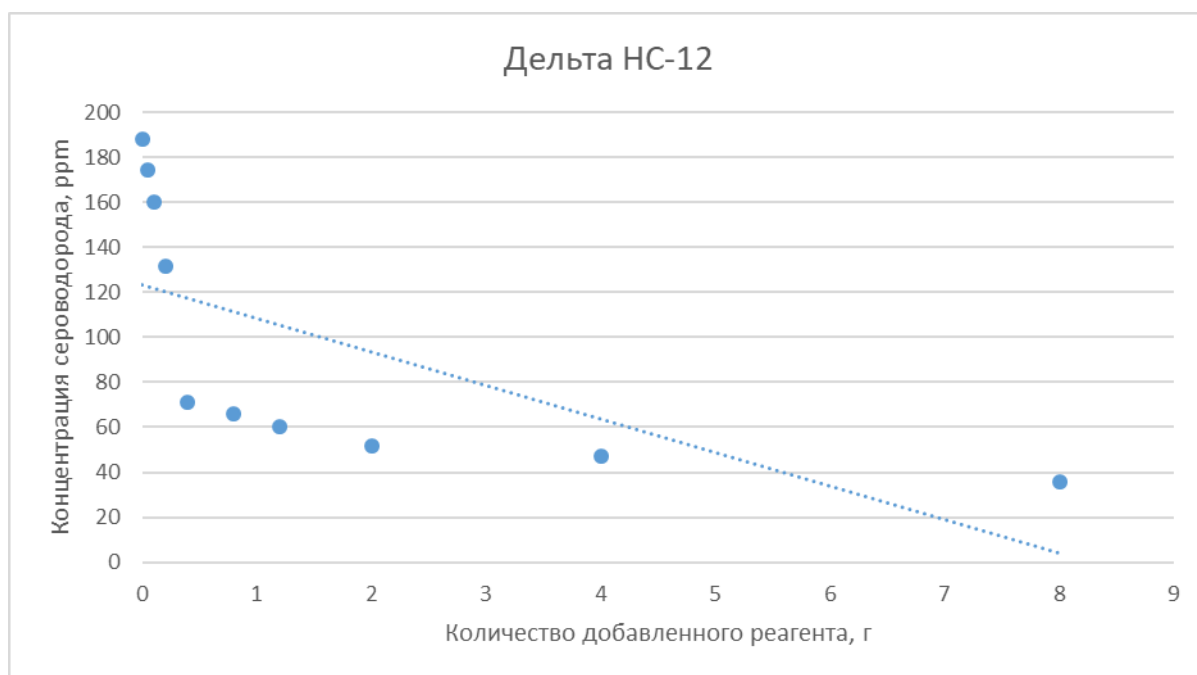


Рисунок 9 - Результаты нейтрализации реагентом «Дельта НС-12»

Для исследования влияния нейтрализаторов на пластовую воду, насыщенную сероводородом, брались пробы объемом 100 мл. Разработан эффективный нейтрализатор H<sub>2</sub>S на основе отработанного абсорбента с отделения абсорбционной очистки агрегата синтеза аммиака «АМ-76» АО «Тольяттиазот» - «Дельта НС-4». Эффективность нейтрализации H<sub>2</sub>S безводной высокосернистой нефти, определенная хроматографическим методом, составила 9,4 грамм нейтрализатора на грамм H<sub>2</sub>S. При этом достигнут нулевой уровень содержания H<sub>2</sub>S. Наибольшую эффективность образцу обеспечило оптимальное сочетание МДЭА и КФК в его составе. Лабораторными исследованиями показана возможность использования отработанного абсорбента, содержащего в своем составе МДЭА, в качестве эффективного нейтрализатора сероводорода как в нефти, так и в сточных

водах. Разработанный реагент является эффективным нейтрализатором сероводорода, не уступая по важнейшему параметру - расходному коэффициенту, лучшим отечественным образцам. Предложенный нейтрализатор H<sub>2</sub>S способен решать экологические проблемы по утилизации попутно добываемых сероводородсодержащих вод на нефтегазоконденсатных месторождениях. Определение степени очистки воды от сероводорода при воздействии нейтрализаторов «Дельта НС-5, НС-4, НС-1» Исследуемый нейтрализатор: «Дельта НС-4», «Дельта НС-5», «Дельта НС-1», объект исследования: вода пластовая, минерализация 250 г/л, плотность 1,172 г/см<sup>3</sup>.

Метод определения сероводорода: качественный, бумага индикаторная свинцовая по ТУ 6-09-5593-98.

Разработанный продукт обеспечивает соответствие нефти, в случае его использования, требованиям ГОСТ Р 51858-2002.

Таблица 13– Расход различных нейтрализаторов для достижения степени очистки нефти от сероводорода до 20 ppm

Нейтрализатор	Расходный коэффициент нейтрализатора, грамм нейтрализатора на грамм H <sub>2</sub> S
Дельта НС-4	9,3
Дельта НС-5	25,3
Дельта НС-1	90,0
Дельта НС-6	1157,0
Дельта НС-7	585,0
Дельта НС-8	41,8
Дельта НС-9	58,0
Дельта НС-10	121,95
Дельта НС-12	987,7

Композиции по заявленному составу готовят в отдельной емкости путем простого смешивания расчетных количеств компонентов. В емкость

заливают расчетное количество компонентов, в масс. %: в отход производства на основе МДЭА заливают при перемешивании N-метилпирролидон, затем карбамидоформальдегидный концентрат. Состав тщательно перемешивают в течение 15-30 минут. После перемешивания состав готов для нейтрализации сероводорода.

Для понижения температуры застывания состав может дополнительно содержать в качестве антифриза кубовые остатки производства бутиловых спиртов методом оксосинтеза или эфиральдегидную фракцию - побочный продукт при ректификации этилового спирта, или низкомолекулярный полиэтиленгликоль марок ПЭГ-4-400, например, низкомолекулярный полиэтиленгликоль марок ПЭГ-4 (ТУ 6-13-115-97), ПЭГ-9 (ТУ 2483- 192-002303335-2009), ПЭГ-13 (ТУ 2483-191-002303335-2009), ПЭГ-35 (ТУ 6-14-719-82), ПЭГ- 68 (ТУ 2483-164-00203335-2005), ПЭГ - 200 - 400 (ТУ 2483-007-71150986-2006), полигликоль марки Гликойл-1 (ТУ 2422-130-09766801-2003); или продукт содержащий полиглицерин.

Таблица 14– Расход различных нейтрализаторов для достижения полной очистки нефти от сероводорода (до 0 ppm)

Нейтрализатор	Расходный коэффициент нейтрализатора, грамм нейтрализатора на грамм H <sub>2</sub> S
Дельта НС-4	9,4
Дельта НС-5	25,4
Дельта НС-1	122,5
Дельта НС-6	1170,0
Дельта НС-7	592,0
Дельта НС-8	43,0
Дельта НС-9	58,5
Дельта НС-10	123,2
Дельта НС-12	1323,8



Эксперимент составлял из серии исследований с 6 пробами по заявленному составу и с 3 пробами по прототипу нефти и вышеуказанных продуктов, в которую вводили разное количество нейтрализатора. Каждую пробу перемешивали в реакционной герметичной колбе с мешалкой в течении 3-х часов при комнатной температуре (25°C). В качестве объекта исследования была выбрана безводная высокосернистая карбоновая нефть плотностью 0,865 г/см<sup>3</sup>, мазут, пластовая вода и нефтяной газ. До введения нейтрализатора содержание сероводорода в нефти составляло 460ppш, мазута 235 ppm, пластовой воды 150 мг/л, нефтяного газа 3,1 об. % и 1,5 об. % углекислого газа.

Эффективность заявленного состава определялась хроматографическим методом по ГОСТ 50802-95 на хроматографе «Кристалл-5000.2».

Таблица 15– Влияние нейтрализатора на пластовую воду, насыщенную сероводородом

Нейтрализатор	Количество добавленного реактива, мл	Идентификация сероводорода	Примечание
Дельта НС-4	1,0	-	При добавлении нейтрализатора к воде выпадает белый кристаллический осадок
	2,0	-	
Дельта НС-5	3,0	+	
	6,0	-	
Дельта НС-1	5,0	+	Состав не эффективен
	10,0	+	
	20,0	+	
	30,0	+	

Примеры использования нейтрализатора с заданным составом и способы его применения для очистки углеводородов и водных формирований. от сероводорода.

Пример 1. В емкость, помещают 5% масс. отхода производства на основе МДЭА, добавляют 5 % N-метилпирролидона, затем вмешивают 60% масс. КФК и 30% отхода синтеза бутиловых спиртов и перемешивают.

Пример 2. В емкость помещают состав: 10% масс. отхода производства на основе МДЭА, 10% масс. N-метилпирролидона, 40% масс. КФК и 40% масс. эфираальдегидной фракции, и перемешивают.

Пример 3. В емкость помещают состав: 15% масс. отхода производства на основе МДЭА, 15% масс. N-метилпирролидона, 70% масс. КФК, и перемешивают.

Пример 4. В емкость помещают состав: 20% масс. отхода производства на основе МДЭА, 20% масс. N-метилпирролидона, 40% КФК, 20% масс. полигликоля ПЭГ-4 и перемешивают до однородной массы.

Пример 5. В емкость помещают состав: 25% масс. отхода производства на основе МДЭА, 22% масс. N-метилпирролидона, 53% масс. КФК и перемешивают.

Пример 6. В емкость помещают состав: 30% масс. отхода производства на основе МДЭА, 25% масс. N-метилпирролидона, 45% масс. КФК и перемешивают.

Пример 7. Нейтрализация сероводорода происходит с составом по примеру 1. В емкость помещают 0,161% масс. нейтрализатора и 86,5% масс. нефти с содержанием 460ppm сероводорода, расход нейтрализатора 3,5грамм нейтрализатора на грамм сероводорода. Так достигается содержание 20ppm, а при загрузке 0,17% масс. и расходе 3,7 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода полностью очищается. Смесь смешивают 3 часа.

Пример 8. Нейтрализация сероводорода происходит с составом по примеру 2. В емкость помещают 0,142% масс. нейтрализатора и 86,5% масс. нефти с содержанием 460ppm сероводорода, расход нейтрализатора 3,1грамм

нейтрализатора на грамм сероводорода. Так достигается содержание 20ppm, а при загрузке 0,17% масс. и расходе 3,7 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода полностью очищается. Смесь смешивают 3 часа.

Пример 9. Нейтрализация сероводорода происходит с составом по примеру 3. В емкость помещают 0,129% масс. нейтрализатора и 86,5% масс. нефти с содержанием 460ppm сероводорода, расход нейтрализатора 2,8грамм нейтрализатора на грамм сероводорода. Так достигается содержание 20ppm, а при загрузке 0,138% масс. и расходе 3,0грамм нейтрализатора на грамм сероводорода полностью очищается. Смесь смешивают 3 часа.

Пример 10. Нейтрализация сероводорода происходит с составом по примеру 4. В емкость помещают 0,115% масс. нейтрализатора и 86,5% масс. нефти с содержанием 460ppm сероводорода, расход нейтрализатора 2,5 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода. Так достигается содержание 20ppm, а при загрузке 0,124% масс. и расходе 2,7грамм нейтрализатора на грамм сероводорода полностью очищается. Смесь смешивают 3 часа.

Пример 11. Нейтрализация сероводорода происходит с составом по примеру 5. В емкость помещают 0,054% масс. нейтрализатора и 100 мл мазута с содержанием 235ppm сероводорода, расход нейтрализатора 2,3грамм нейтрализатора на грамм сероводорода. Так достигается содержание 20ppm, а при загрузке 0,058% масс. и расходе 2,5 грамм нейтрализатора на грамм сероводорода полностью очищается. Смесь смешивают 3 часа.

### **1.3 Выводы по главе 1**

На основании литературного обзора определен выбор реагентной очистки нефти от сероводорода, на базе существующих составов и испытаний использующихся в промышленности нейтрализаторов сероводорода.

Экспериментальные исследования подтверждают, что не каждый состав нейтрализатора сероводорода может эффективно работать.

Соответственно обусловлена возможность испытания выбранной технологии с заданным составом компонентов.

В результате обзорного патентного поиска установлено, что известны различные методы очистки нефти от сероводорода, а также различные способы развития данной концепции.

## **Глава 2. Разработка технологии реагентной очистки нефти от сероводорода**

### **2.1 Проведение экспериментальных исследований и анализ их результатов**

В лаборатории ТГУ была изготовлена опытная партия нейтрализатора сернистых соединений с использованием раствора МДЭА и отхода колонны регенерации ТХЭ. Технология изготовления нейтрализатора сероводорода заключалась в смешении раствора МДЭА, карбамидоформальдегидного концентрата и отхода колонны регенерации трихлорэтилена. По завершению перемешивания и прогрева состав готов для нейтрализации сероводорода.

Достоинствами разработанного реагента являются высокая эффективность нейтрализации сероводорода, технологичность в процессе изготовления и применения, низкое пенообразование и коррозионная активность, конкурентная стоимость и значительно меньше удельные энергозатраты по сравнению с прототипами.

Испытания с использованием опытного образца были проведены в лаборатории тольяттинского государственного университета на кафедре «Рациональное природопользование и ресурсосбережение».

Для нейтрализации сероводорода в нефти возможно использовать различные химикаты и их составы, самый широко распространенный из которых составы на основе формальдегида и аминов.

Поглотитель сероводорода включает в себя КФК, МДЭА, кубовый остаток колонны регенерации трихлорэтилена, воду и аммиачную воду.

Известно, что доля нефтей с высоким содержанием сероводорода растет, что способствует износу аппаратов, так как сера способствует коррозии металлических деталей оборудования в производстве, при транспортировке в емкостях и обработке нефти на технологических предприятиях. С 2008 ГОСТ Р51858-2002 был введен в России, которая

запрещает транспортировку нефти с содержанием сероводорода больше чем 100 частей на миллион. Загрязнение промышленных вод и ухудшение условий работы заводов очистки нефти увеличивают безотлагательность решения проблемы нейтрализации или удаления сероводорода и меркаптанов в нефтепродуктах и нефтепродуктах.

В отличие от существующих нейтрализаторов в составе «НСС-1», по результатам исследования, формальдегид, входящий в состав КФК, прореагировал с компонентами нейтрализатора, что свидетельствует о связи свободного формальдегида в устойчивые соединения, прост в синтезе и применении уже на существующих производствах, так как нет необходимости в сложном аппаратном обеспечении.

Технология применения нейтрализатора для снижения содержания сернистых соединений до уровня, соответствующего ГОСТ Р 51858-2002 в нефти осуществляется методом добавления реагента «НСС-1» с определенной дозировкой. Необходимая концентрация реагента определяется дифференцированно для каждого конкретного объекта с учетом содержания сернистых соединений и технологических особенностей подготовки нефти [5].

В ходе проведения исследования нужно было решить некоторые проблемы, а именно:

1. Стабилизация состава нейтрализатора для его перехода в гомогенную смесь.
2. Подбор состава, так как при некоторых соотношениях компонентов он не смешивался после нагрева и перемешивания.
3. Проведение испытаний с различными составами.

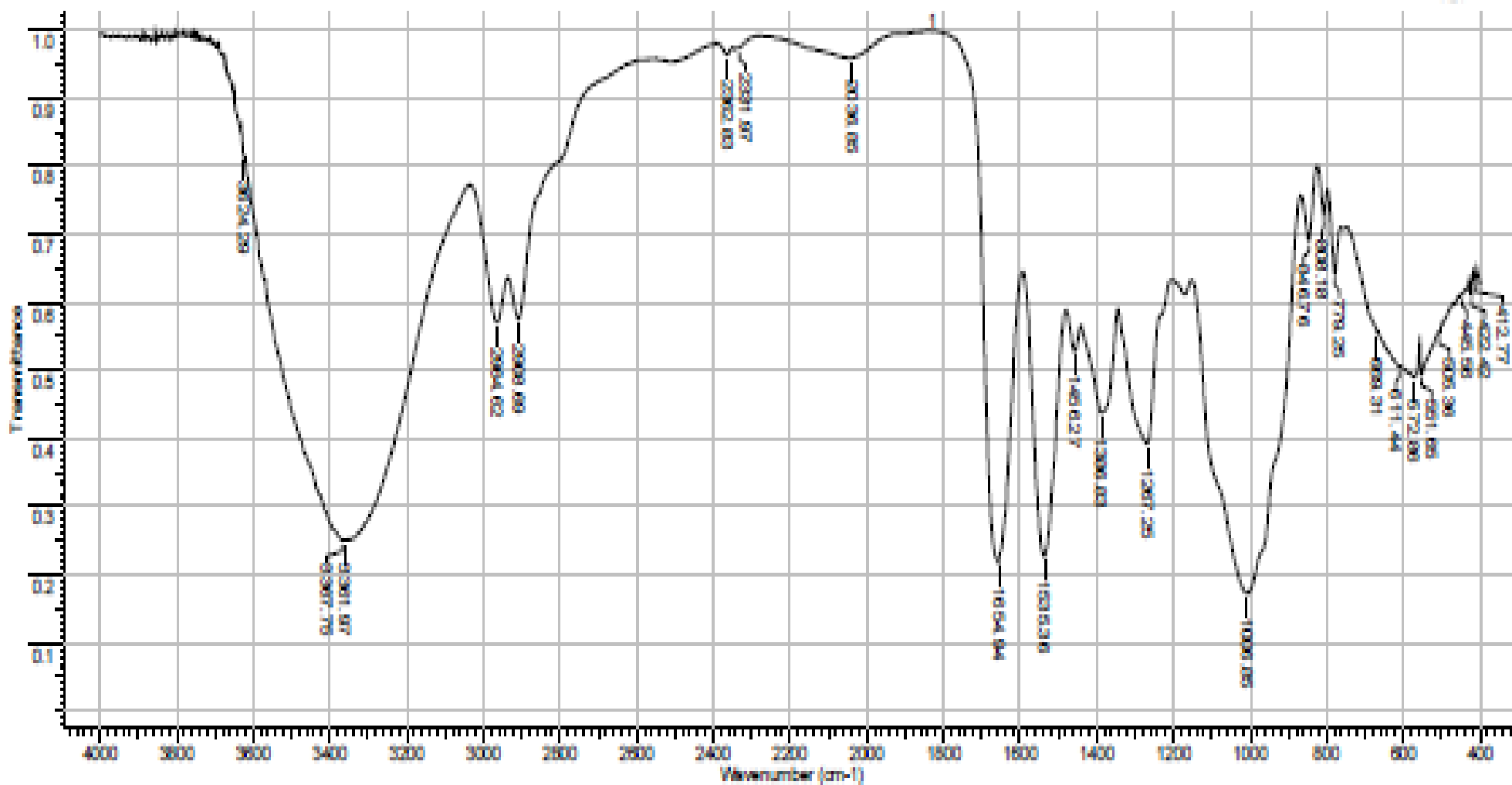


Рисунок 10 – ИК-спектр КФК 85

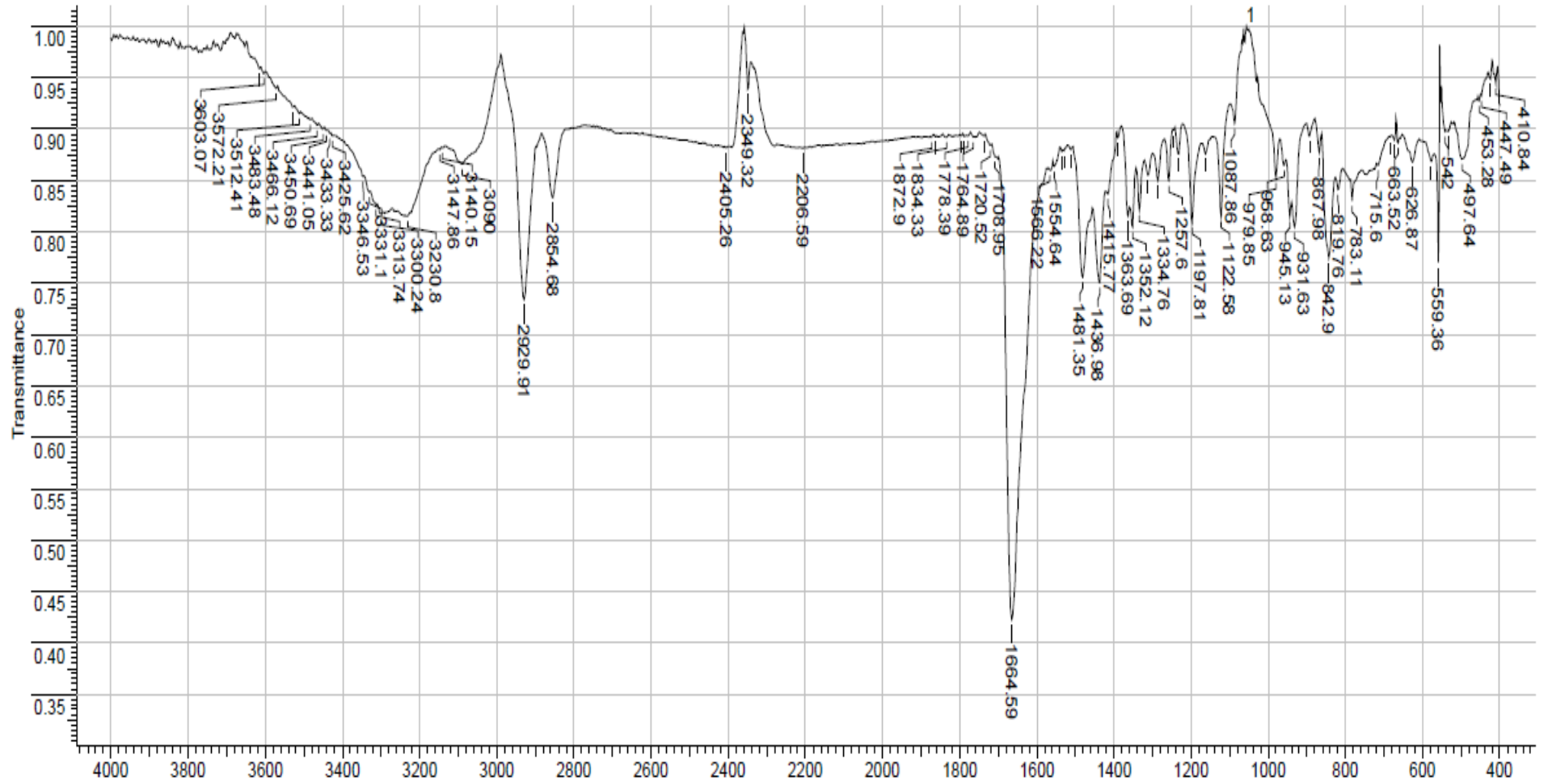


Рисунок 11 – ИК-спектр отхода из колонны регенерации ТХЭ



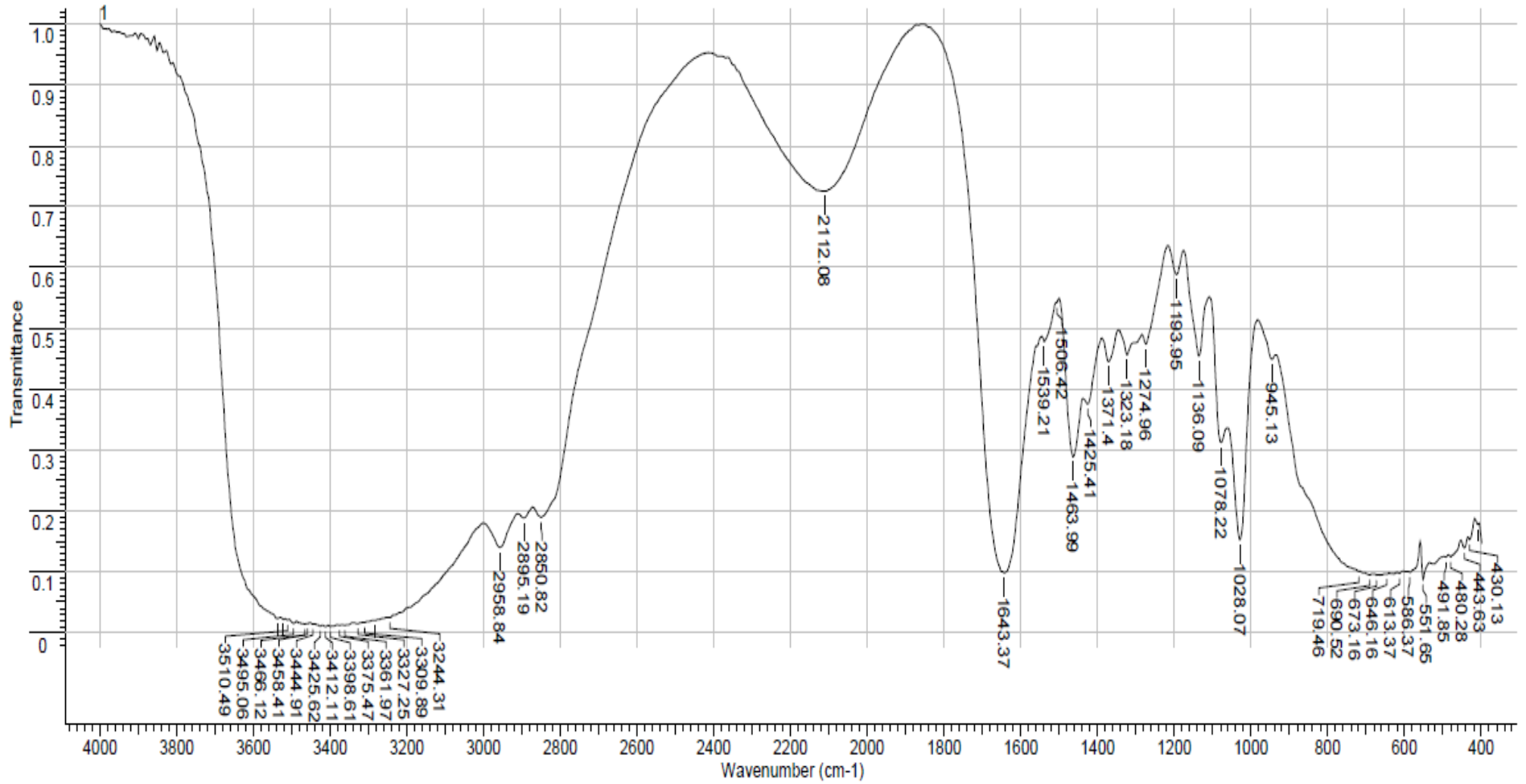


Рисунок 12 – ИК-спектр МДЭА

2 Apr 2019  
KBr

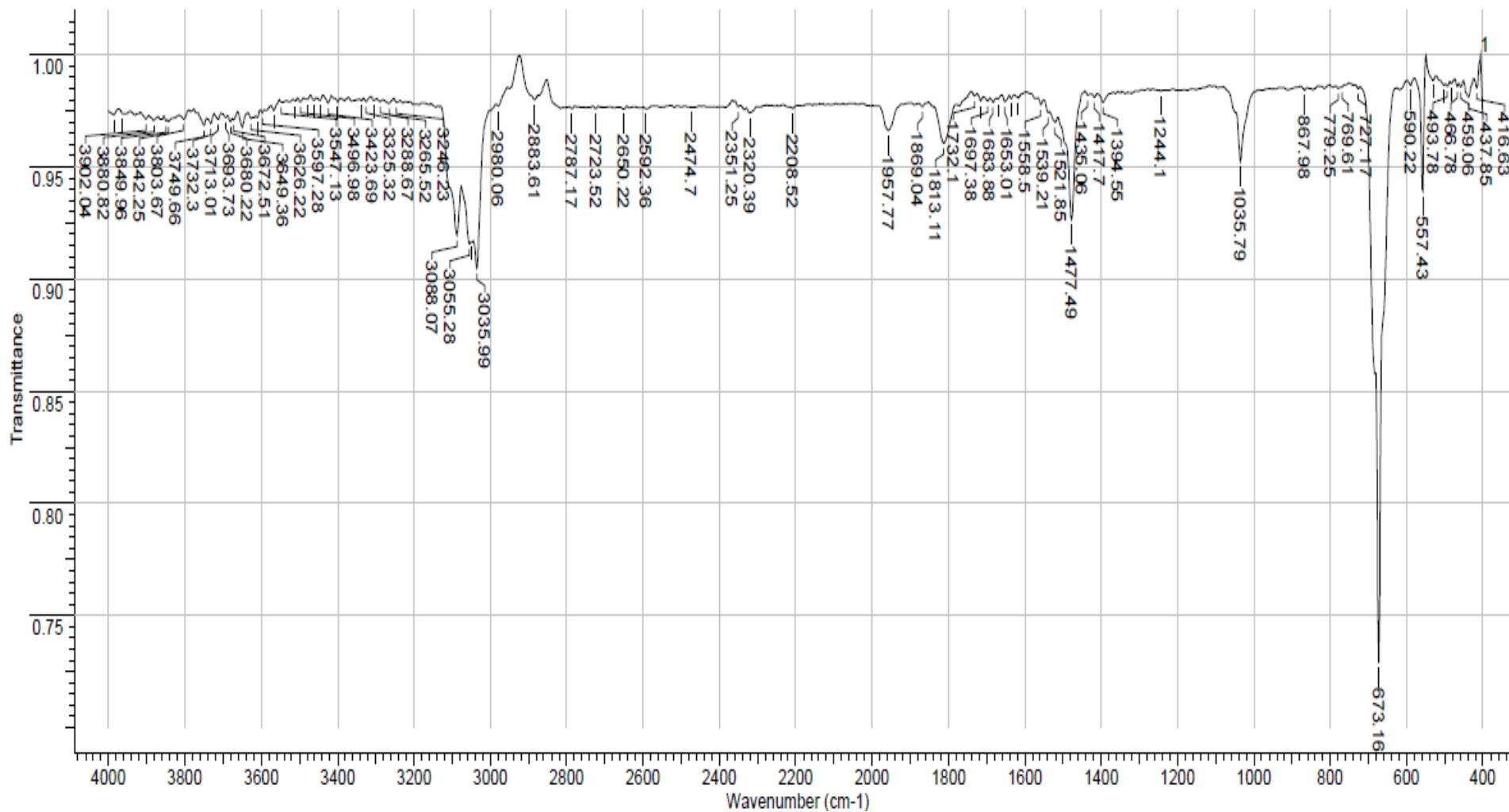


Рисунок 13 – ИК-спектр пробы №1

2 Apr 2019  
KBr

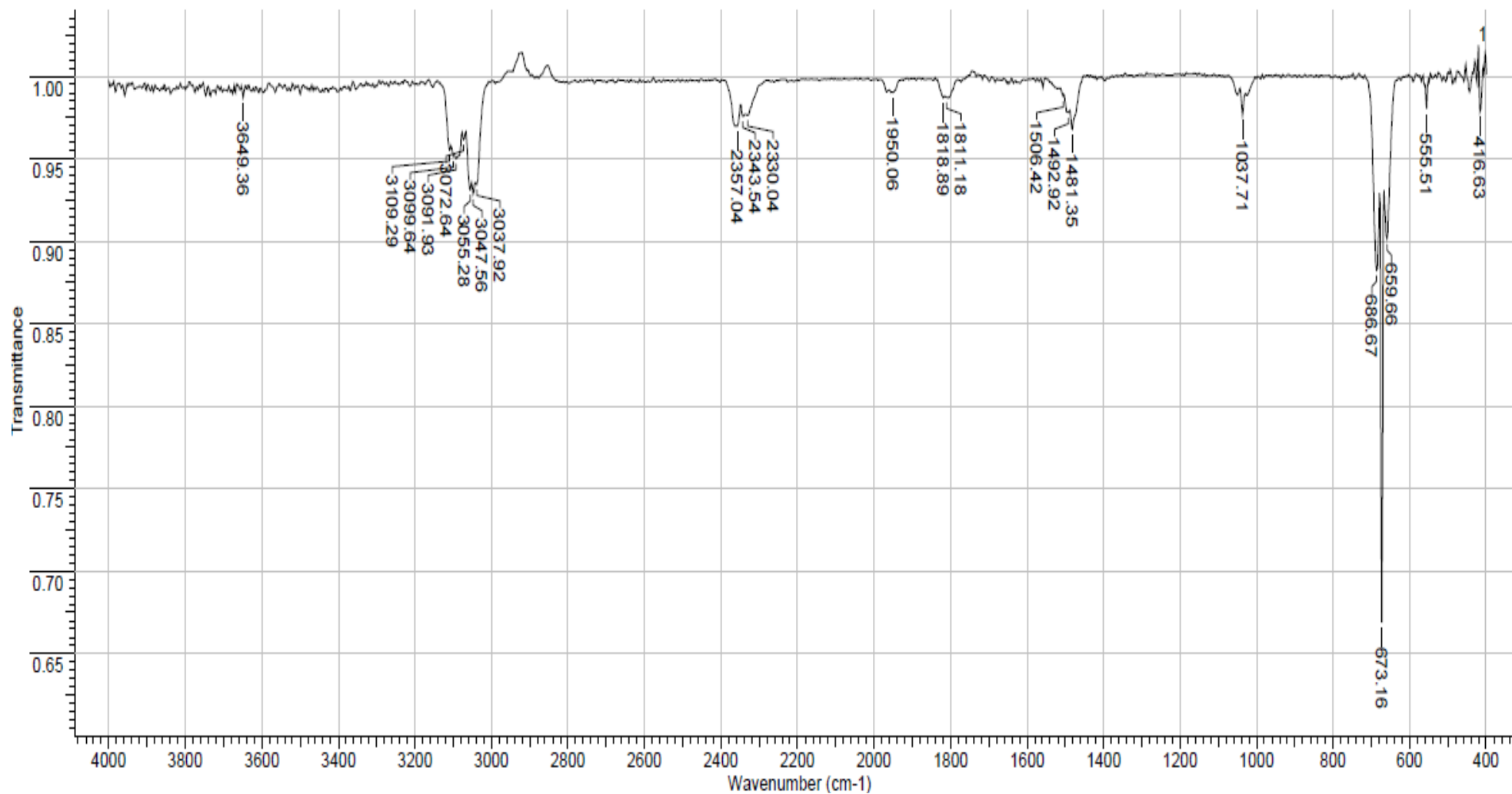


Рисунок 14 – ИК-спектр пробы № 2

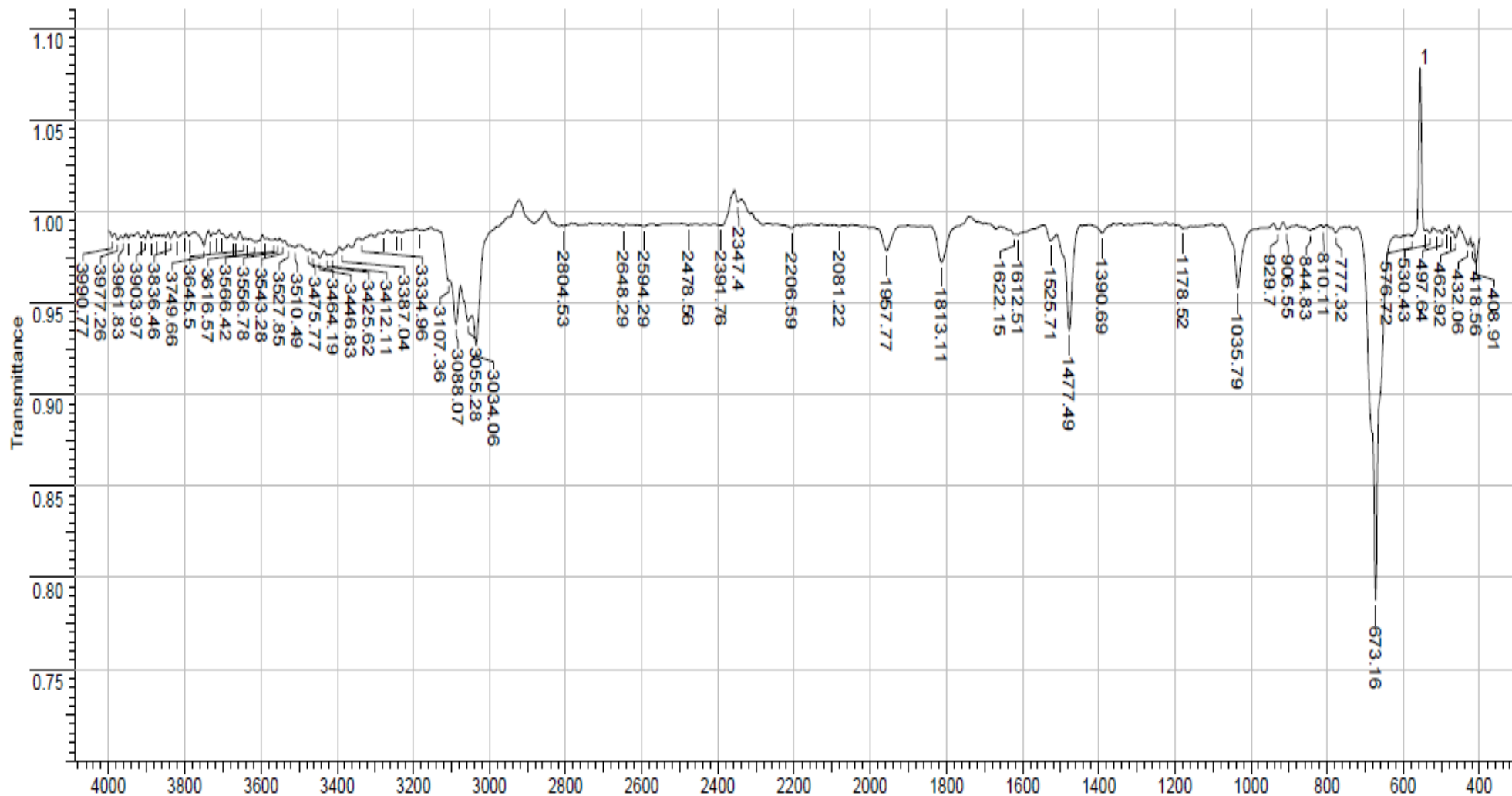


Рисунок 15 – ИК-спектр пробы № 3

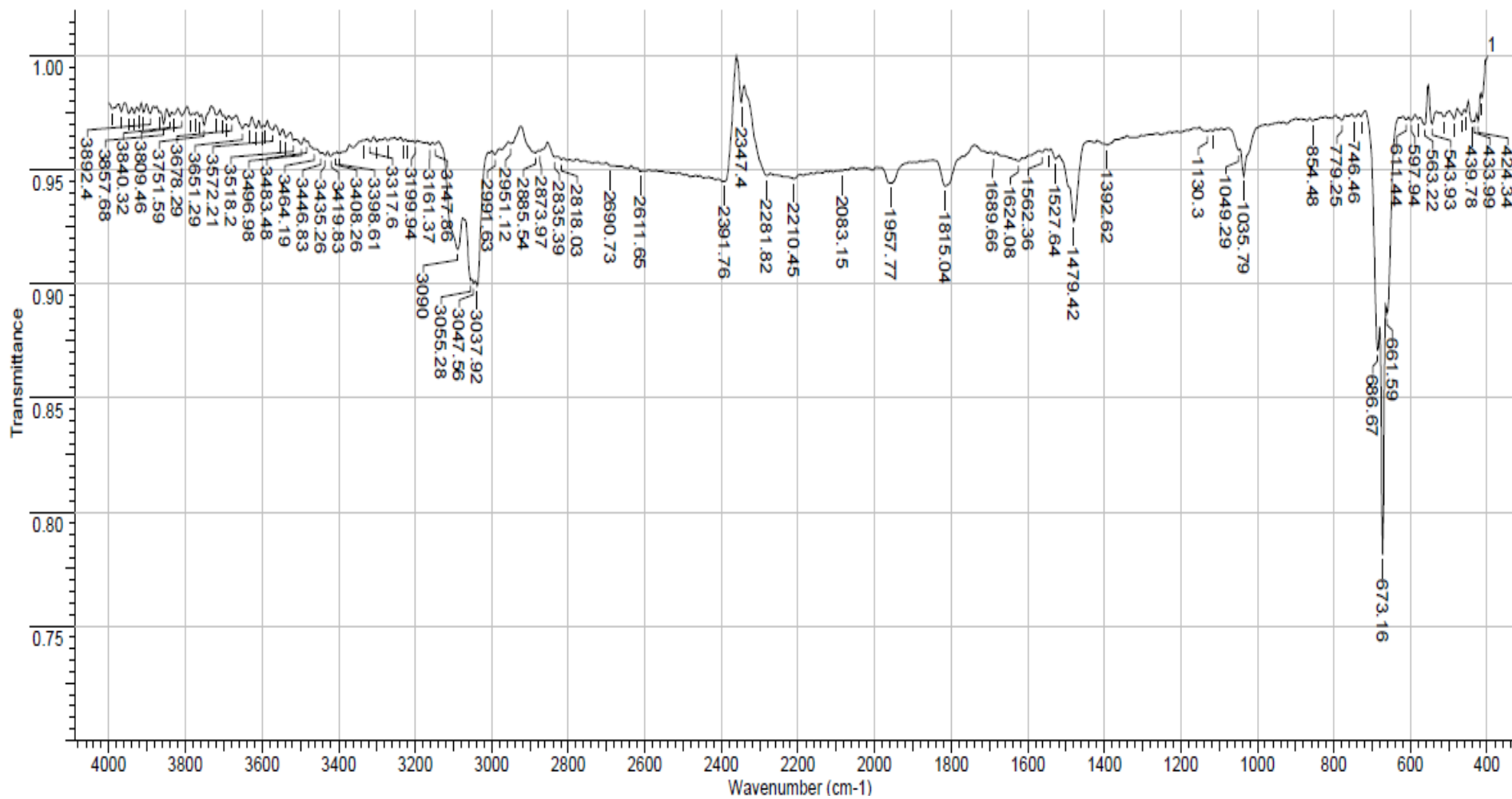


Рисунок 16 – ИК-спектр пробы № 4

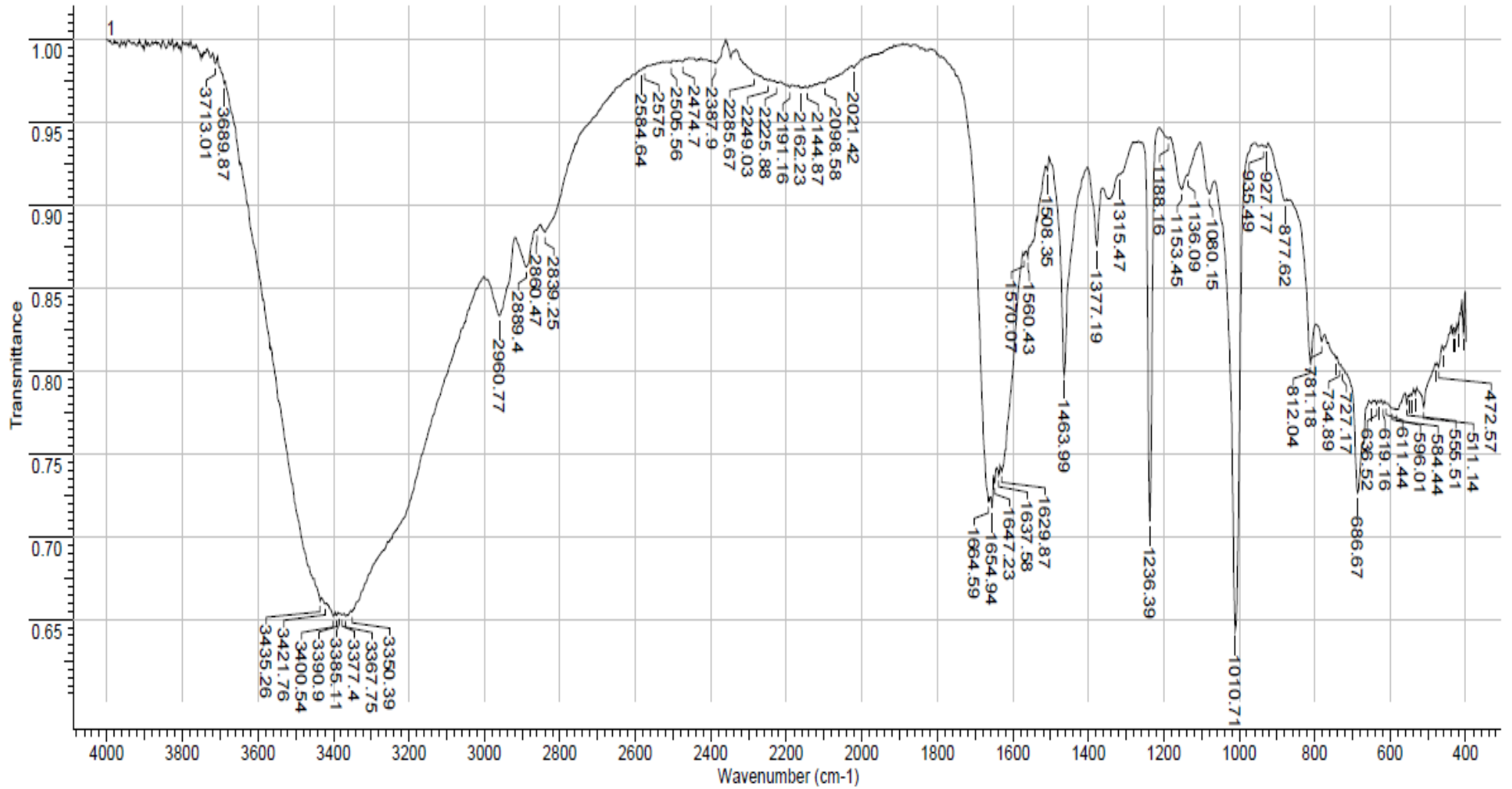


Рисунок 17 – ИК-спектр нейтрализатора «NSS-1»

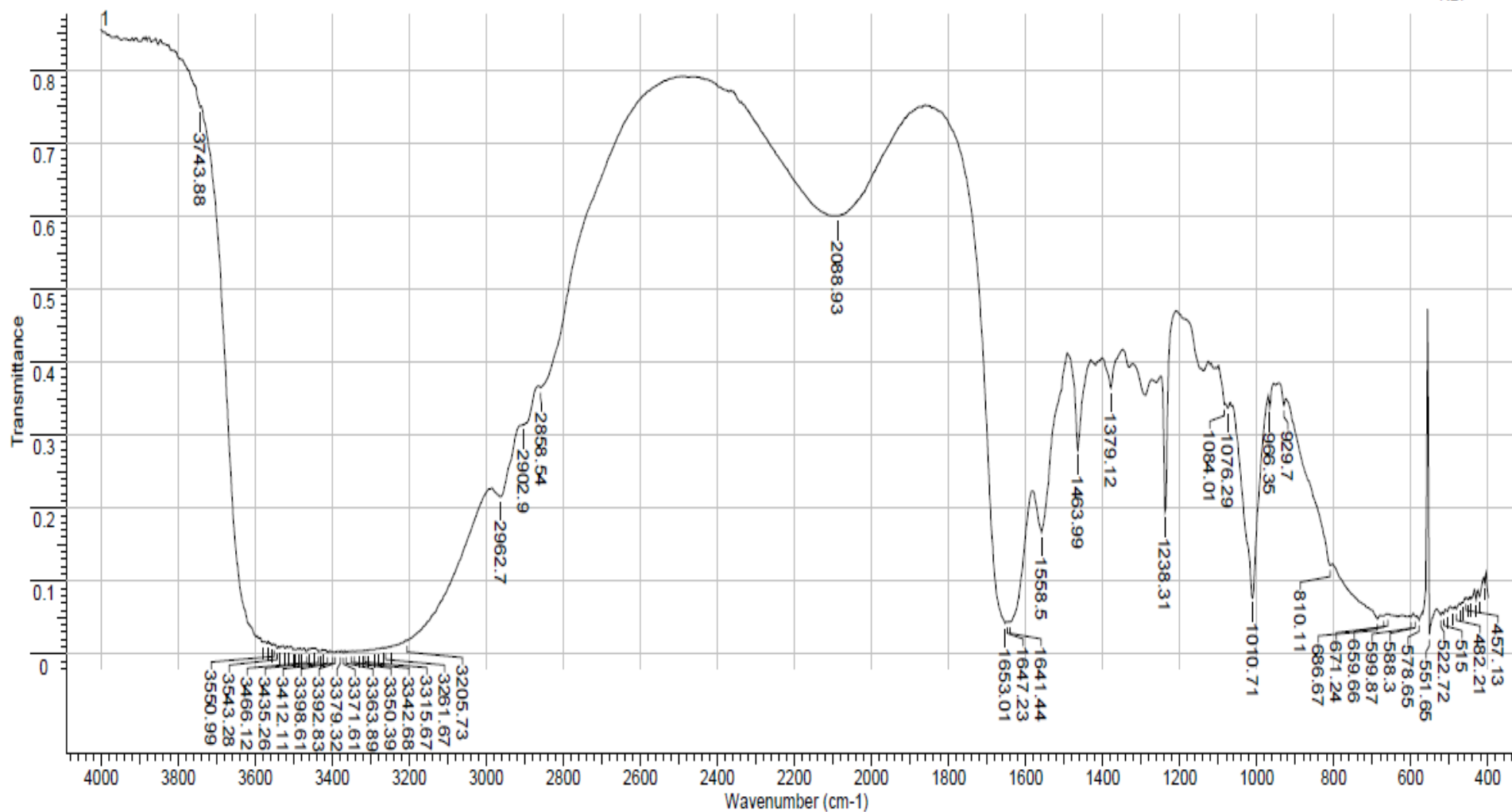


Рисунок 18 – ИК-спектр нейтрализатора «НСС-1» без нагрева и перемешивания

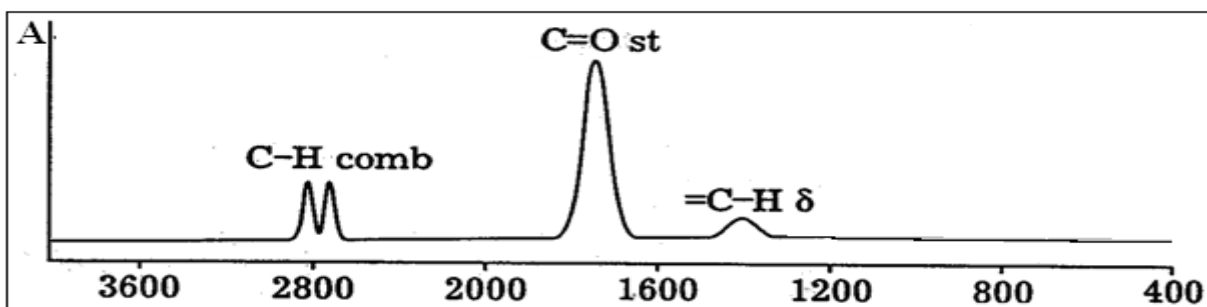


Рисунок 19 – ИК-спектр альдегидов и кетонов

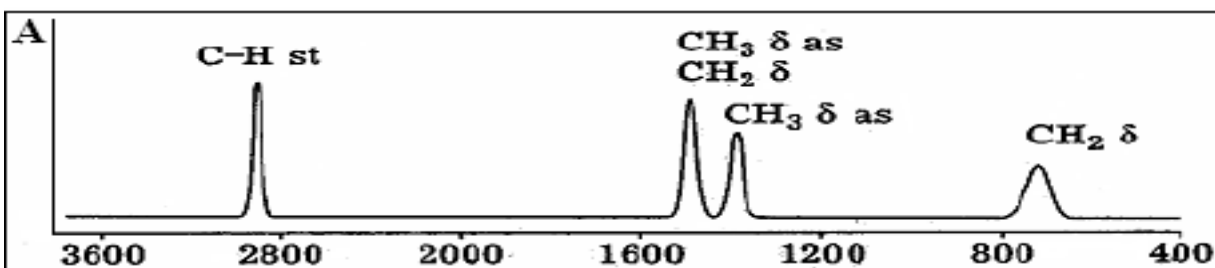


Рисунок 20– ИК-спектр алканов

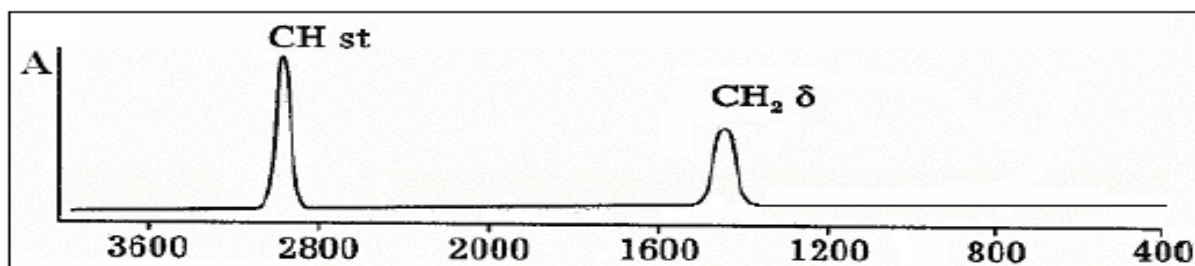


Рисунок 21– ИК-спектр циклических алканов

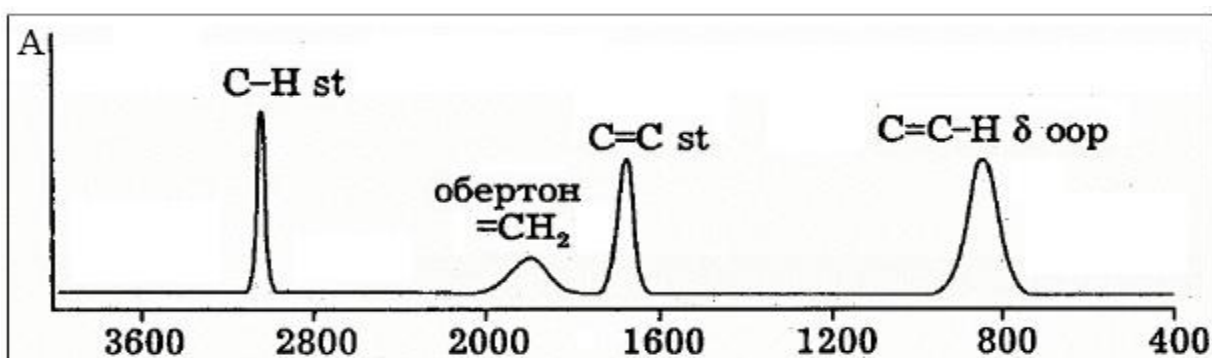


Рисунок 22– ИК-спектр алкенов



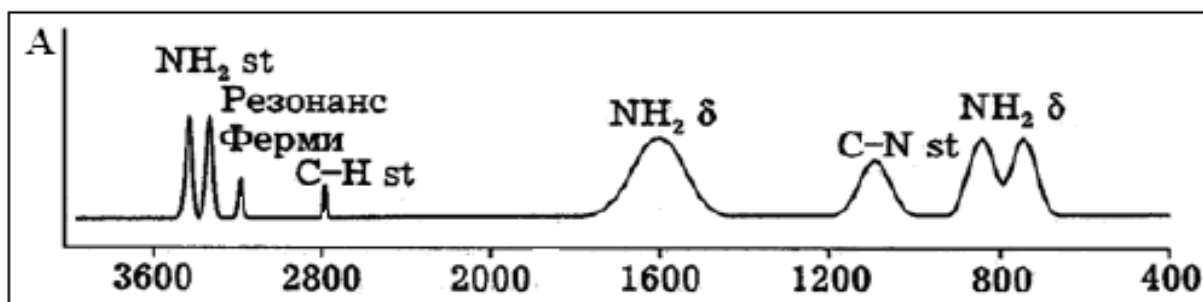


Рисунок 23– ИК-спектр первичных аминов

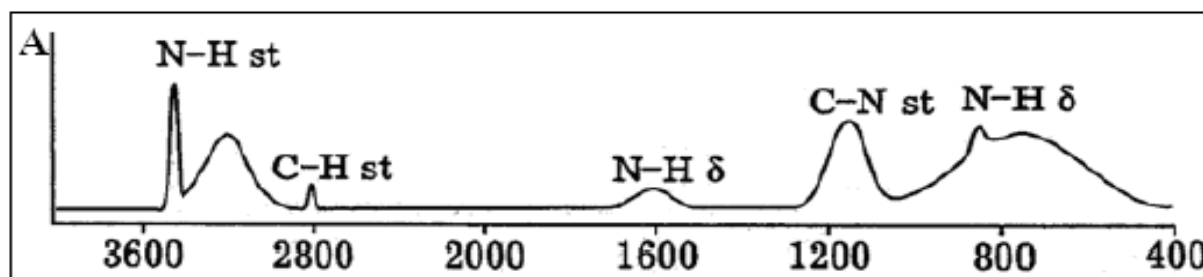


Рисунок 24– ИК-спектр вторичных аминов

Проводилась ИК спектроскопия нейтрализатора, компонентов нейтрализатора и модельного раствора с заданным содержанием нейтрализатора.

На рисунках 19,20,21,22,23,24 представлены индивидуальные ИК спектры основных групп соединений, содержащихся в исследуемых образцах.

Из данного исследования можно сделать вывод, о не обнаружении в составе нейтрализатора свободных альдегидных групп, что свидетельствует о реакции формальдегида с компонентами нейтрализатора, входящего в состав КФК.

На рисунке 10 представлен ИК спектр КФК-85, исходя из полученных данных в нем присутствует формальдегид.

Так же на рисунках 13, 14, 15, 16 представлены ИК-спектры образцов, с которыми проходили эксперименты. В их составе так же не обнаружено свободных альдегидных групп.

В пробе №2 выпал характерный осадок бурого цвета, что свидетельствует о связи серосодержащих соединений нейтрализатором.

В пробе №1 исходя из ИК спектра можно сделать вывод о возможном нахождении азот содержащих соединений, что свидетельствует о переизбытке нейтрализатора.

Во всех пробах и нейтрализаторе был обнаружен переизбыток азотсодержащих соединений, что обуславливает высокую эффективность нейтрализатора, за счет его высокой реакционной способности.

Если НСС-1 синтезировать без нагрева и перемешивания, то невозможно установить точный состав, так как он расслаивается. При отстаивании в течении 3х суток становится мутным, раствор не равномерно распределен, нет точной границы раздела фаз.

Без нагрева, состав не отличается от «НСС-1», не нагревается и не перемешивается. К сожалению синтез «НСС-1» происходит только при соблюдении определенных условий описанных выше.

На рисунке 10 представлен ИК спектр КФК. Для формальдегида характерны волновые числа в диапазоне 2880-2650 (3,47-3,77) 975-780 (10,26-12,82). На рисунке 17 данные значения отсутствуют, что свидетельствует о связи формальдегида до других соединений, допустимых в товарной нефти.

Нейтрализатор после синтеза однородный, без запаха формальдегида.

В результате нейтрализации в пробе № 2 выпал осадок буро-желтого цвета, что свидетельствует о необратимой реакции нейтрализатора с сернистыми соединениями.

При переизбытке КФК раствор не переходил в гомогенную смесь, и не перемешивался, поэтому использование состава являлось нецелесообразным. Раствор был мутный с выраженным запахом формальдегида.

При недостатке КФК раствор не переходил в гомогенную смесь, и не перемешивался, поэтому использование состава являлось нецелесообразным. Раствор был светлый с выраженным запахом аммиака, наблюдалась граница раздела фаз.

В безводном растворе состав не перемешивался, был мутным, с запахом формальдегида.

## Рецептура НСС-1.

Состав:

- КФК 85 - 30 масс.ч.
- МДЭА – 40 масс.ч.
- Кубовый остаток колонны регенерации ТХЭ – 10 масс.ч.
- Вода – 20 масс.ч.

Компоненты тщательно перемешиваются.

В реакционную смесь добавляют 40 масс.ч. аммиачной воды 25 %, после чего содержимое колбы нагревается в течении часа при температуре 60 – 70 °С при постоянном перемешивании. Отстаивается в течении 72 часов.

Приготовление модельного раствора.

В качестве углеводородного компонента используется каменноугольный бензол с составом:

- 1) Бензол – 99,99 % масс.
- 2) Сероводород – 0,00002 % масс.
- 3) Тиофен – 0,002 % масс.
- 4) Общая сера – 0,00009 % масс.

Общая сера представляет собой сумму всех сернистых соединений в растворе.

Дополнительно в модельный раствор вводится стандарт ТГТ в количестве 500 ppm.

Тетрагидротиофен в составе:

- 1) Тетрагидротиофен 98%
- 2) Буферный раствор 2%

В 500г бензола вводится 0.25г ТГТ.

Приготовленный раствор ТГТ в бензоле разливается в четыре колбы по 150 мл в каждую из них добавляют по 5 мл воды и следующие количества НСС – 1:

- 1) 0,5 мл – 4500 ppm

2) 0,3 мл – 2700 ppm

3) 0,1 мл – 900 ppm

4) 0 мл – 0 ppm

Колбы устанавливаются на мешалку и перемешиваются в течение 3 часов.

После проведения ИК спектроскопии на аппарате ФСМ 1201 были получены результаты, на основании которых можно сделать вывод, о не обнаружении в нейтрализаторе формальдегида и его функциональных групп.

Были проведены хроматографические исследования и получены результаты представленные в таблице 20, соответствующие действующему ГОСТУ на содержание сернистых соединений в нефти, а именно 16 ppm. В таблице представлены данные по проведенному исследованию которые, дают однозначный ответ, который подтверждает о обнаружении 16 ppm ТГТ.

Таблица 16 – Хроматографические данные по содержанию сернистых соединений в исследуемой пробе № 2

Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*мин	Высота, %	Площадь, %
3,09	ТГТ	42,908	1,3868	0,242	0,0165
3,63	Бензол	176575,25 6	8389,5	99,7063	99,7931

Сырье загружается в реактор с мешалкой, после чего при постоянной температуре 60-70 °С тщательно перемешивается и отправляется в бак-отстойник, где охлаждается и отстаивается в течение 72 часов.

После чего поступает в другой реактор, где смешивается с продуктом, который необходимо очистить от сероводорода и серосодержащих соединений. На рисунке 25 представлена схема процесса и аппаратного обеспечения для синтеза нейтрализатора и очистки сырья.

На рисунках 26, 27, 28 представлены хроматограммы исследуемых модельных смесей

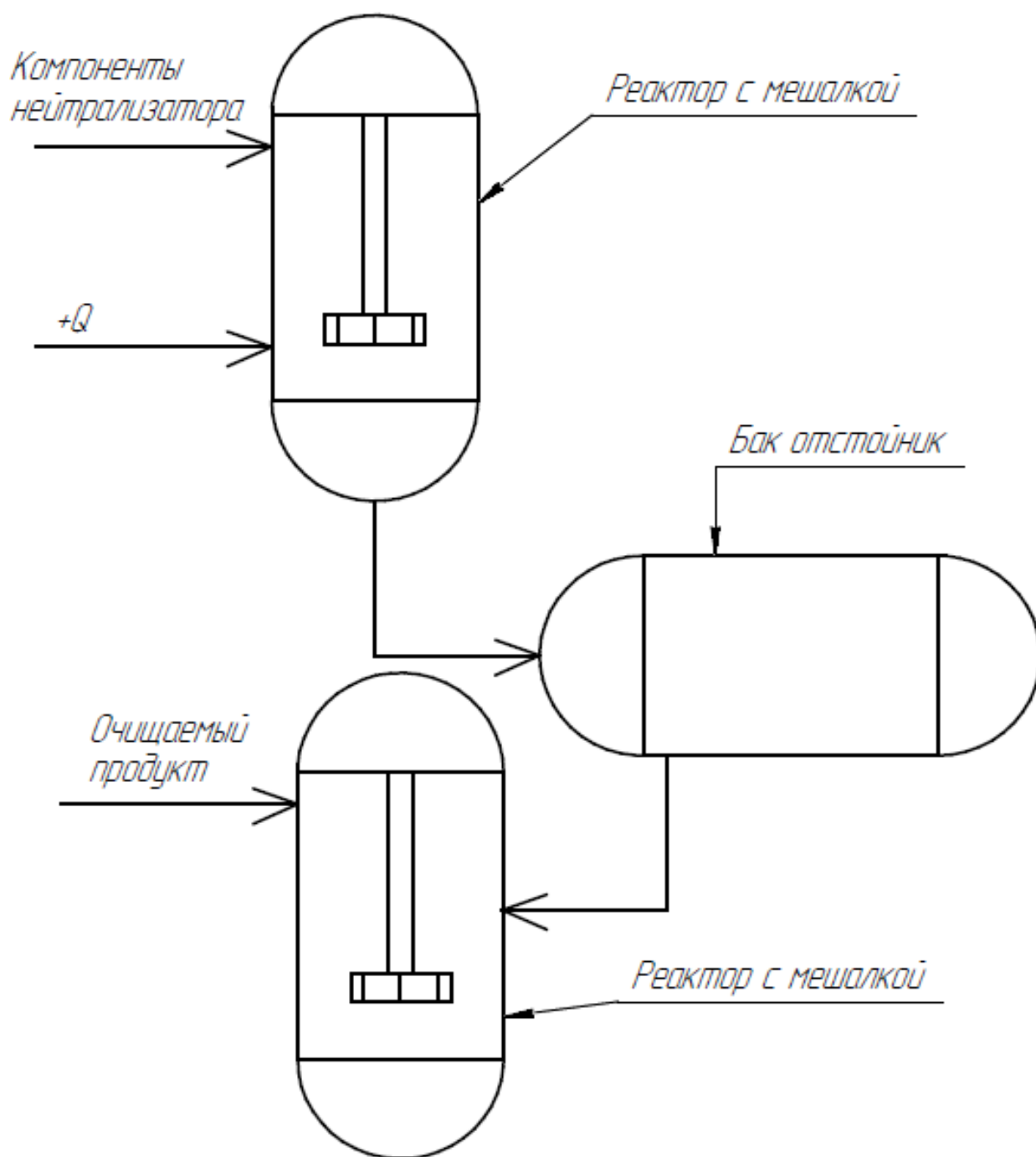


Рисунок 25 – схема процесса синтеза нейтрализатора и очистки сырья

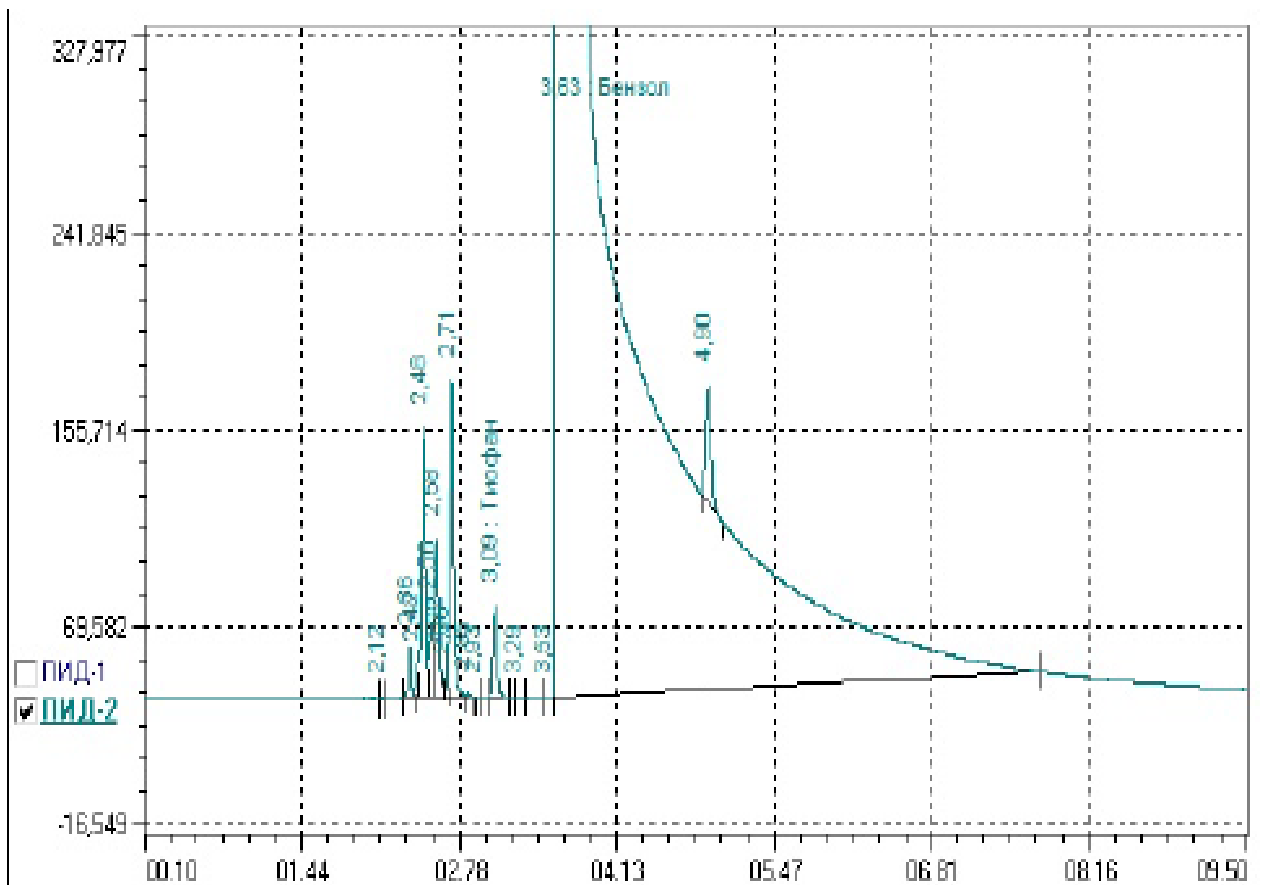


Рисунок 26 – Хроматограмма пробы №1

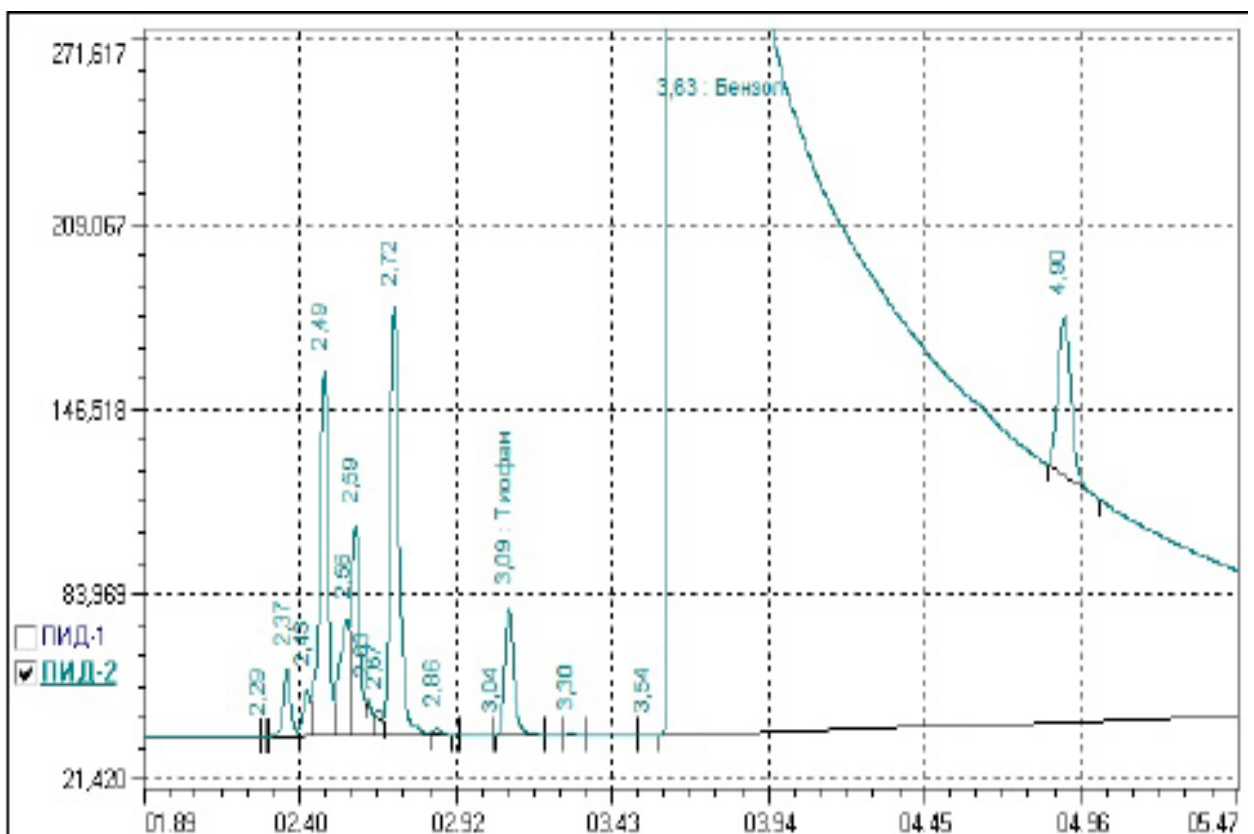


Рисунок 27 – Хроматограмма пробы №2

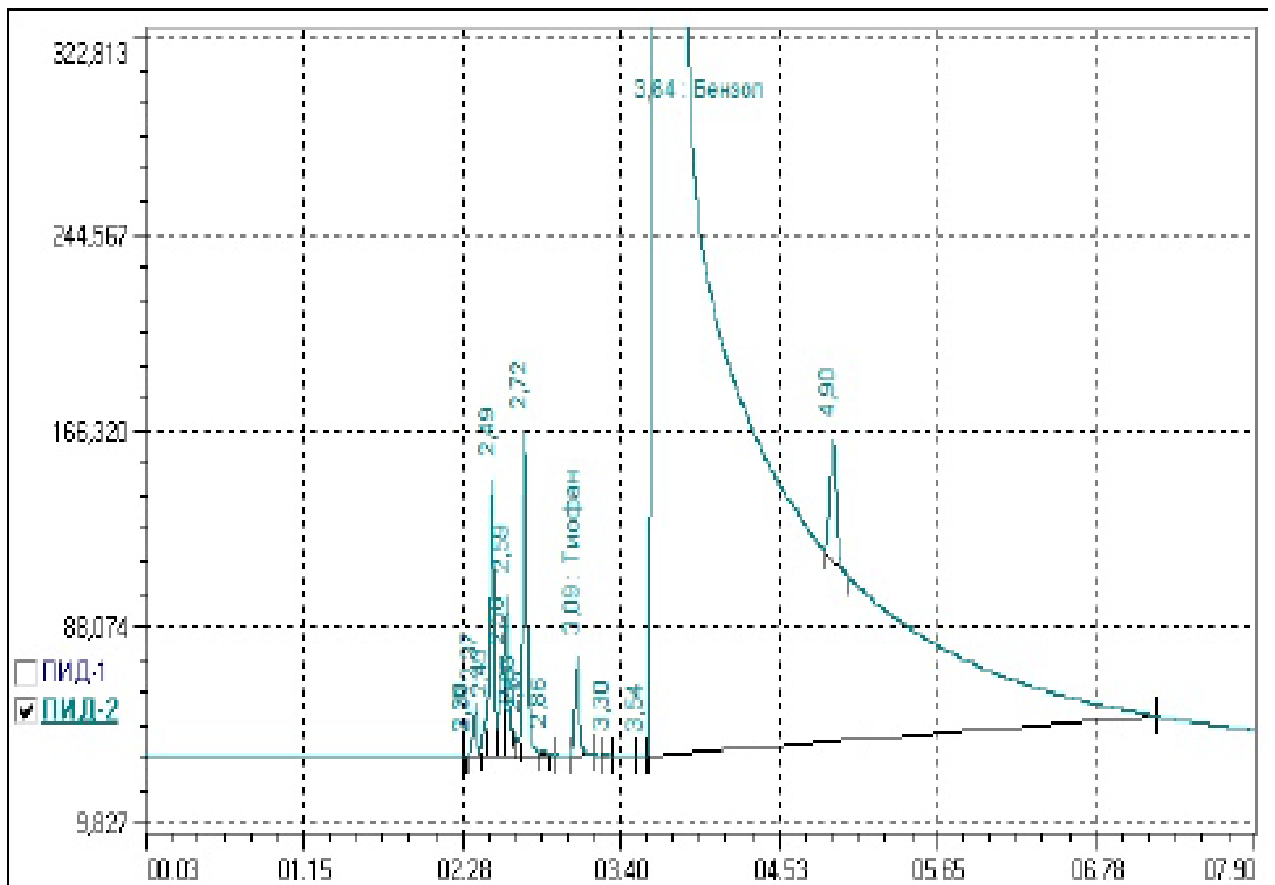


Рисунок 28 – Хроматограмма пробы №3

## 2.2 Выводы по главе 2

В результате проведенного исследования:

1. Предложен нейтрализатор с новым составом без формальдегида.
2. Проведены эксперименты с разработанным нейтрализатором, доказывающее его эффективность.
3. Проведен анализ нового нейтрализатора, подтверждающих желаемый состав. Были проведены хроматографические исследования, ИК-спектроскопия.
4. Проведен сравнительный анализ, существующий нейтрализаторов и технологий, с новым составом.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных лабораторных работ и исследований решено рекомендовать применение реагента «НСС-1»:

1. В качестве эффективного нейтрализатора сероводорода и меркаптанов в товарном нефтегазоконденсате, системах сбора и подготовки нефти, в водных системах;

2. При проведении капитального и подземного ремонта скважин в составе жидкостей нейтрализации, а также в системах поддержания пластового давления путем дозирования в закачиваемую пласт-воду.

3. Для решения экологических проблем по утилизации попутно добываемых сероводородсодержащих вод на нефтегазоконденсатных месторождениях;

4. Для обеспечения безопасного проведения капитального и подземного ремонта скважин.

Так же были проведены исследования и получены ИК-спектры индивидуальных веществ, проб и нейтрализатора «НСС-1».

Результаты работы:

1. Данный нейтрализатор является высокоэффективной композицией для нейтрализации сернистых соединений в углеводородах.

2. В качестве реактивов используются отходы производств.

3. Минимальная энергоемкость и аппаратное обеспечение для синтеза данного нейтрализатора.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Афанасьев, С.В. Теория и практика огнезащиты древесных изделий: монография/ С. В. Афанасьев, Балакин В.М. // - Самара: Изд-во СНЦ РАН, 2012. – С.10-14.
2. Афанасьев, С.В. Карбамидоформальдегидный концентрат: Технология. Переработка: монография /С.В. Махлай, С.В. Афанасьев //- Самара: Изд-во СНЦ РАН, - 2012. – С.8-12.
3. Афанасьев, С.В. Нефть. Газ. Новации. Научно-технический журнал / С.В. Афанасьев, В. А. Волков, А.Н. Турапин, В.Г. Беликова, А.С. Кириллов, Д.В. Кушнарченко, 2014, № 4. С. 99-102.
4. Баймухаметов, М. К. Определение содержания хлористых солей в нефти, обработанной нейтрализаторами сероводорода и меркаптанов / М. К. Баймухаметов К. Ю., Муринов Е. А. Ярополова // Нефтяное хозяйство. - 2008. - №5. - С.76-77.
5. Богатырев, Т. С. Абсорбент для очистки попутных нефтяных газов / Т. С. Богатырев, Ф.Р. Исмагилов, А.И. Шатилов. // Материалы V - Международной учебно-научно-практической конференции «Трубопроводный транспорт - 2009». - Уфа. - 2009. - С. 20-22.
6. Богатырев, Т. С. Исследование и подбор новых реагентов для нейтрализации сероводорода. / Т. С. Богатырев, Ф. Р. Исмагилов // Сборник трудов II Международной научно-практической конференция «Инновационные технологии в производстве, науке и образовании», Т. 1, - Грозный, - 2012. - С. 382- 389.
7. Богатырев, Т. С. Исследование и разработка новых реагентов для процессов подготовки и переработки сернистой нефти и газа. / Т. С. Богатырев, З. Ф. Исмагилова, И. И. Козлова. // Материалы X Юбилейной окружной конференции молодых ученых «Наука и инновации XXI века», Т1, -Сургут, - 2010г. - С.49-50

8. Богатырев, Т. С. Исследование очистки серосодержащего углеводородного сырья. / Т. С. Богатырев, В. М. Андрианов, Ф. Р. Исмагилов // Нефтепереработка и нефтехимия. - М. - 2012. - №2. - С. 38-41.

9. Богатырев, Т. С. Очистка нефти от сероводорода и меркаптанов перед поставкой транспортным организациям / Т. С. Богатырев, Ф. Р. Исмагилов, А.В Курочкин // Материалы VII - Международной учебно-научно- практической конференции «Трубопроводный транспорт - 2011». - Уфа. – 2011. -С. 15-16.

10. Богатырев, Т. С. Технологии обессеривания и утилизации попутного нефтяного газа: проблемы и пути их решения. / Т. С. Богатырев, А. С. Эльдерханов, В. А. Тельбухов // Материалы международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в производстве, науке и образовании», Т1, - Грозный, - 2010г. - С 354-358.

11. Богатырев, Т. С. Утилизация сернистого попутного газа. / Т. С. Богатырев, Ф. Р. Исмагилов, Л. А. Коханчиков, М. И. Денильханов // «Химия и технология топлив и масел», М.: -2011. - №1. -С. 3-7.

12. Большаков, Г.В. Сераорганические соединения нефтей. / Г.В. Большаков // Новосибирск, Наука, 1986. -С.24-28.

13. Гарифуллин, Р. Г. Очистка нефти от сероводорода в промышленных условиях / Р. Г. Гарифуллин, А. М. Мазгаров, И. К. Хрущева // Технологии нефти и газа. - 2007. - №1. - С. 11-18.

14. Гарифуллин, И. Ш. Опытнo-промысловые испытания технологии очистки сточных вод дозированием химических реагентов / И. Ш. Гарифуллин, М. К. Баймухаметов, И. Р. Гизатуллин, А. М. Шайхулов // Геология, разработка, эксплуатация и экология нефтяных месторождений Башкортостана и Западной Сибири: Сборник научных трудов. Вып. 118.Уфа: Геопроект. - 2006. - С.87-90.

15. Глущенко, В.Н. Биозараженность нефтяных месторождений / В.Н. Глущенко, С.А. Зеленая, М.Ц. Зеленый, О.А. Пташко //- Уфа: Белая река, 2012.-С.60-66.

16. Заявка 2003106922/04 Российская Федерация, МПК7 С 1 G29/20, Способ очистки нефти, газоконденсата и их фракций от меркаптанов и сероводорода / Исмагилов Ф. Р., Андрианов В. М, Дальнова Ю. С, Сафин Р. Р., Исмагилова З. Ф., Слесарев С. П.; опубл: 20.12.04.

17. Заявка 2003109384/04 Российская Федерация, МНК7 С 10 G19/02. Способ очистки нефти от сероводорода/ Фахриев А. М., Фахриев Р. А.; опубл. 10.10.04.

18. Исмагилов, Ф. Р. Разработка нейтрализаторов сероводородов и меркаптанов для использования в системах транспорта и хранения углеводородов. / Ф. Р. Исмагилов, Т. С. Богатырев, З. Ф. Исмагилова // Материалы V Международной учебно- научно- практической конференции «Трубопроводный транспорт - 2009». - Уфа. - 2009. - С, 63-65.

19. Каменщиков, Ф.А. Борьба с сульфатвосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях / Ф.А. Каменщиков // - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», Институт компьютерных исследований, 2007, -412с.

20. Копылов, А.Ю. Использование попутного нефтяного газа на месторождениях сернистой нефти: проблемы, перспективы и решения / А.Ю. Копылов, А.Ф. Вильданов, Р.Г. Насретдинов // Экологический вестник России. -2011. - №2,-С. 8-10.

21. Крячков, А. А. Технология подготовки газового конденсата / А. А. Крячков // Нефть Газ Промышленность. - 2005. - №6. - С.46-48.

22. Ляпина, Н.К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов. / Н.К. Ляпина // М, Наука, 1984, 119 с.

23. Максимова, Т.В. Новый показатель качества транспортируемого природного газа - молярная доля диоксида углерода / Т.В Максимова, А.А. Макинский, Б.Д. Донских //Газ. Пром-сть. - 2011. -№ 2. -С. 30-32.

24. Масланов, А. А. Предотвращение осложнений при добыче высокосернистой нефти. /А.А. Масланов//Современные наукоемкие технологии. -2005. -№11. -С.59.

25. Мастобаев, Б.Н. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте нефти / Б. Н. Мастобаев // - М.: Химия 2002-296 с.

26. Минцаев, М. Ш. Способ чистки попутных газов с получением легко утилизируемого биоцида. / М. Ш. Минцаев, Т. С. Богатырев, Ф. Р. Исмагилов. С. С. Юсупов. М. И. Денильханов. // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности, - М: - 2011. - №11. - С. 48-50.

27. Низамов, К. Р. Разделение нефтей на виды по ГОСТ Р 51858-2002 для поставки потребителям Российской Федерации и на экспорт / К. Р. Низамов, М. К. Баймухаметов, З. Г. Мурзагильдин, Е. А. Ярополова, В. А.Фролов // Нефт. хоз-во. -2008. -№ 2.-С. 98-100,

28. Оболенцев, Р.Д. Сераорганические соединения нефтей Урало-Поволожья и Сибири. / Р.Д. Оболенцев, А.Я. Байкова//-М: Наука. 1973. - С.25-27.

29. Патент 2119526 Российская Федерация, МПК7 С 10 G29/06. Способ очистки газоконденсата, нефти и нефтепродуктов от сероводорода. / Фахриев А.М., Фахриев Р.А; опубл.: 27.09.98.

30. Патент 2252949 Российская Федерация, МПК7 С 10 G27/06. Способ очистки нефти от сероводорода/ ФахриевА.М., Фахриев Р.А.; опубл. 27.05.05.

31. Патент 2262975 Российская Федерация, МПК7 В 01 D19/00. Способ подготовки сероводородсодержащей нефти / Фахриев А. М., Фахриев Р. А., Т. Р. Фахриев; опубл. 27.10.05.

32. Патент 2275415 Российская Федерация, МПК7 С 10 G53/12. Способ подготовки сероводородсодержащей нефти / Фахриев А. М., Фахриев Р. А.; опубл, 27,04.06.

33. Патент 2283856 Российская Федерация, МПК7 С 10 G19/02. Способ подготовки сероводород содержащей нефти / Фахриев А.М., Фахриев Р.А.; опубл. 20.09. 06.

34. Патент 2352610 Российская Федерация, МПК 7 С 10 G19/02. Аппарат и способ для экстрагирования сернистых соединений из углеводородного потока. / Луиджи Л., Тертел Д. А., Томас А. В.; опубл. 02.04.09.

35. Патент 2424035 Российская Федерация, МПК 7 С 10 G29/00. Установка подготовки сероводородсодержащей нефти. / Шаталов А. П., Сахабутдинов Р. З., Гарифуллин Р. М.; опубл, 20,04,10.

36. Патент RU 2561169 C1 Российская Федерация, C10G 29/20. Нейтрализатор (поглотитель) сероводорода и способ его использования/ Волков В.А. Беликова В.Г. Афанасьев С.В. Махлай С.В. Казачков В.А., Фахриев Р.А.; опубл.08.27.15

37. Патент RU2673543 C2 Российская Федерация, C10G 29/20, C07C 41/60, C07C 43/30, C07C 43/317. Способ получения нейтрализатора сероводорода и меркаптанов/ Вагапов Р.А., Мингазетдинов И.Ф.; опубл. 28.11.18.

38. Патент RU45292 Российская Федерация, МС7U1, В 01 D19/00. Установка очистки нефти. / Сахабутдинов Р. З, Гарифуллин Р. М., Большаков А. М. и др.; опубл. 10.05.05.

39. Рабартдинов, З. Р. Сероводород как индикатор технологичности систем сбора и подготовки нефти / З. Р. Рабартдинов, И. З. Денисламов, Р. В. Сахаутдинов//Нефт. х-во. - 2009. - № 12. - С. 118-119.

40. Росляков, А.Д. Анализ технологий очистки углеводородного сырья от сернистых соединений / А.Д. Росляков, В.В. Бурлий // Экология и промышленность России. -2010. - №2. - С.42-45,

41. Сафин, Р.Р. Направления подготовки сернистых нефтей, газоконденсатов и продуктов их переработки к транспортировке и хранению / Р.Р. Сафин, Ф.Р. Исмагилов // Экология промышленного производства. - 2004. - №2. - С. 35-39.

42. Харлампи, Х.Э. Сераорганические соединения нефти методы очистки и модификации / Х.Э. Харлампи // Соросовский образовательный журнал. Т.6. -2000. - №7 - С.42-46.

43. Хитцман, Д.. Новые обработки на основе нитратов для борьбы с сероводородом /Д. Хитцман, М. Деннис // Нефтегазовые технологии. - 2005, - №7. - С.24-27.

44. Шаймардаиов, В. Х., Масленников Е. П., Усанов Е, П. Разработка высокоэффективной технологии очистки нефти от газа. / В. Х. Шаймардаиов, Е.П. Масленников, У. Е. Псанов // Роснефть. - 2007. - №4. - С. 59-61.

45. Advansecin physical organic chemistry, Annual ISSN: 0065-3160 Academic press LTD-Elsevierscience LTD, 24-28 Oval road, London, England, NW1 7DX, pp. 8-12.

46. Analytic chemistry Semimonthly ISSN: 0003-2700E-ISSN: 1520-6882Amer chemical SOC, 1155 16TH ST, NW, Washington, USA, DC, 20036, pp. 6-9.

47. Canadian journal of chemistry Monthly ISSN: 0008-4042E-ISSN: 1480-3291 Canadian science publishing, NRC research press, 65 Auriga DR, Suite 203, Ottawa, Canada, ON, K2E 7W6, pp. 14.

48. Chemistry & Chemical technology quarterly ISSN: 1996-4196 E-ISSN: 1996-4196 LVIV Polytech NATL UNIV, 12, LVIV, Lviv Oblast, Ukraine, 79000, pp. 2-6.

49. Chemistry and industry Monthly ISSN: 0009-3068E-ISSN: 2047-6329Wiley periodicals, INC, One Montgomery ST, Suite 1200, San Francisco, USA, CA, 94104, pp. 8-14.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Результаты хроматографических исследований

NetChrom v2.1

Дата: 09.04.2019

Время: 16:47:33

1

Имя файла хроматограммы	Бензол на содержание тиофана Петров 1.chr
Метод	Изотерма 60.met
Время записи	09.04.2019 16:29:54
Тип хроматографа	Кристаллюкс-4000М
Модуль детекторов	ПИД-ПИД
Номер хроматографа	1
Имя хроматографа	Кристаллюкс-4000М, зав. №342, 2010 г.
Рабочие детекторы	ПИД-1 / ПИД-2
Оператор	Голованов А.А.

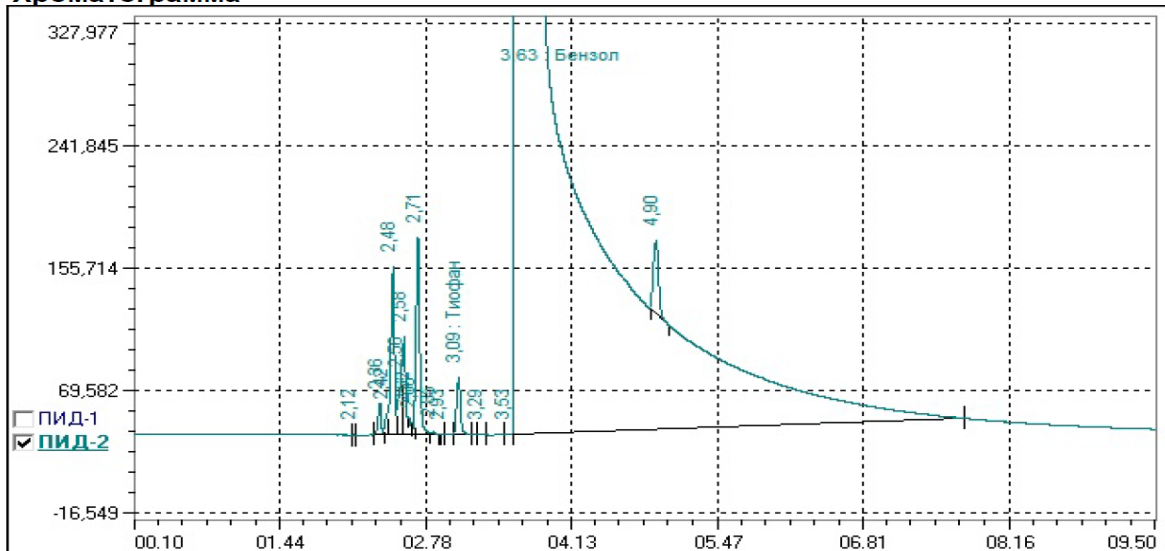
### Проба

Номер пробы	41	Дата отбора	21.03.2019	Время отбора	12:52:46
Место отбора	КАТЗ				
Наименование					

### Колонка 2

Наименование	DB-WAX (ПЭГ 20М)
Длина, метров	30
Диаметр, мм	0,32
Тип	Капиллярная
Производитель	Agilent
Описание	

### Хроматограмма



### Пики

№	Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*мин	Высота, %	Площадь, %
1	2,12		0,054	0,0005	0,0000	0,0000
2	2,36		22,084	0,5643	0,0129	0,0069
3	2,43		14,992	0,3656	0,0088	0,0044
4	2,48		118,261	3,7333	0,0690	0,0454
5	2,56		37,567	1,3838	0,0219	0,0168
6	2,59		68,940	2,2975	0,0402	0,0280
7	2,62		1,357	0,0248	0,0008	0,0003
8	2,66		8,386	0,2216	0,0049	0,0027
9	2,71		138,577	4,6111	0,0809	0,0561
10	2,85		1,289	0,0374	0,0008	0,0005
11	2,93		0,107	0,0025	0,0001	0,0000
12	3,09	Тиофан	40,608	1,3362	0,0237	0,0163
13	3,29		0,702	0,0226	0,0004	0,0003
14	3,53		0,347	0,0130	0,0002	0,0002

NetChrom v2.1 09.04.2019 16:47:34

2/2

№	Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*мин	Высота, %	Площадь, %
15	3,63	Бензол	170799,447	8202,0327	99,7053	99,7920
16	4,90		51,493	2,4797	0,0301	0,0302
17	11,34		0,083	0,0005	0,0000	0,0000
18	14,82		0,055	0,0005	0,0000	0,0000
			171304,348	8219,1276	100,0000	100,0000



Имя файла хроматограммы	Бензол на содержание тиюфана Петров 2.chr
Метод	Изотерма 60.met
Время записи	09.04.2019 16:00:33
Тип хроматографа	Кристаллюкс-4000М
Модуль детекторов	ПИД-ПИД
Номер хроматографа	1
Имя хроматографа	Кристаллюкс-4000М, зав. №342, 2010 г.
Рабочие детекторы	ПИД-1 / ПИД-2
Оператор	Голованов А.А.

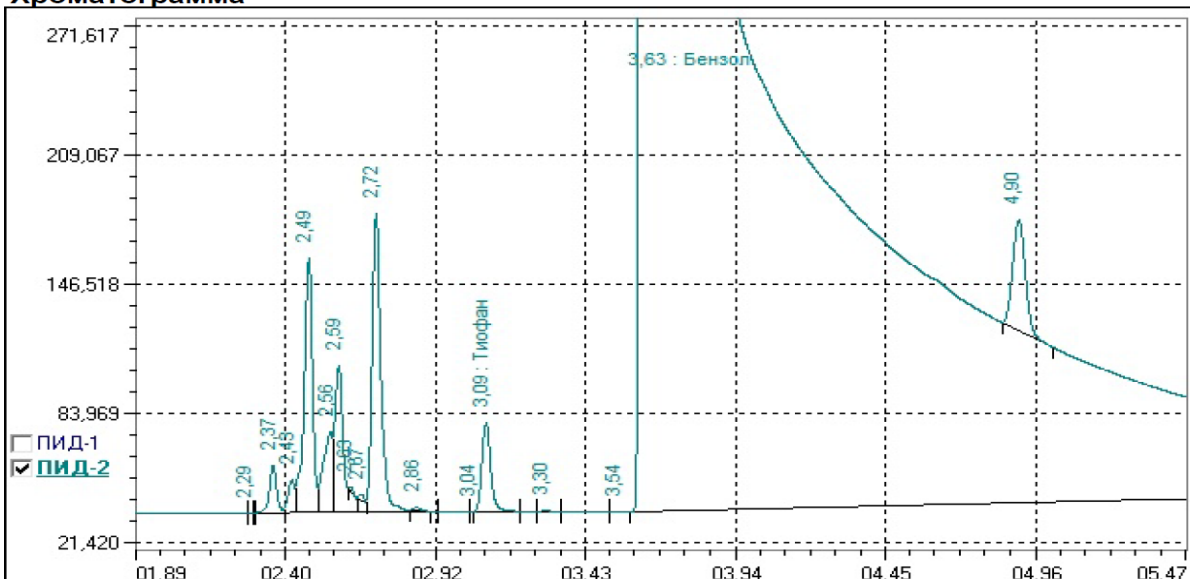
**Проба**

Номер пробы	39	Дата отбора	21.03.2019	Время отбора	12:52:46
Место отбора	КАТЗ				
Наименование					

**Колонка 2**

Наименование	DB-WAX (ПЭГ 20М)
Длина, метров	30
Диаметр, мм	0,32
Тип	Капиллярная
Производитель	Agilent
Описание	

**Хроматограмма**



**Пики**

№	Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*мин	Высота, %	Площадь, %
1	2,29		0,053	0,0003	0,0000	0,0000
2	2,37		23,064	0,5757	0,0130	0,0068
3	2,43		15,644	0,3702	0,0088	0,0044
4	2,49		123,210	3,8186	0,0696	0,0454
5	2,56		38,664	1,3991	0,0218	0,0166
6	2,59		71,251	2,5015	0,0402	0,0298
7	2,63		1,777	0,0294	0,0010	0,0004
8	2,67		2,867	0,0459	0,0016	0,0005
9	2,72		144,677	4,6677	0,0817	0,0555
10	2,86		1,289	0,0377	0,0007	0,0004
11	3,04		0,043	0,0005	0,0000	0,0000
12	3,09	Тиюфан	42,908	1,3868	0,0242	0,0165
13	3,30		0,774	0,0239	0,0004	0,0003
14	3,54		0,276	0,0092	0,0002	0,0001

№	Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*мин	Высота, %	Площадь, %
15	3,63	Бензол	176575,256	8389,5004	99,7063	99,7931
16	4,90		53,297	2,5282	0,0301	0,0301
17	10,05		0,062	0,0003	0,0000	0,0000
18	12,65		0,069	0,0003	0,0000	0,0000
19	14,79		0,051	0,0004	0,0000	0,0000
20	14,80		0,081	0,0003	0,0000	0,0000
			177095,312	8406,8963	100,0000	100,0000

Имя файла хроматограммы	Бензол на содержание тиофана Петров 3.chr
Метод	Изотерма 60.met
Время записи	09.04.2019 16:18:33
Тип хроматографа	Кристаллюкс-4000М
Модуль детекторов	ПИД-ПИД
Номер хроматографа	1
Имя хроматографа	Кристаллюкс-4000М, зав. №342, 2010 г.
Рабочие детекторы	ПИД-1 / ПИД-2
Оператор	Голованов А.А.

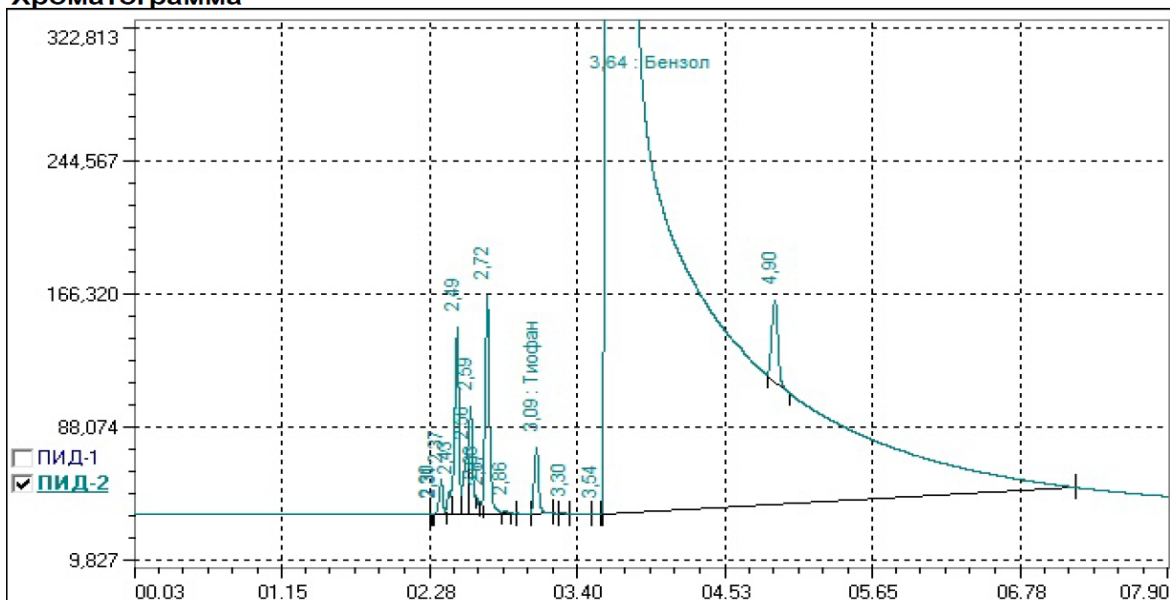
**Проба**

Номер пробы	40	Дата отбора	21.03.2019	Время отбора	12:52:46
Место отбора	КАТЗ				
Наименование					

**Колонка 2**

Наименование	DB-WAX (ПЭГ 20М)
Длина, метров	30
Диаметр, мм	0,32
Тип	Капиллярная
Производитель	Agilent
Описание	

**Хроматограмма**



**Пики**

№	Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*мин	Высота, %	Площадь, %
1	2,30		0,080	0,0010	0,0000	0,0000
2	2,31		0,093	0,0006	0,0001	0,0000
3	2,37		20,486	0,5181	0,0128	0,0070
4	2,43		13,906	0,3300	0,0087	0,0044
5	2,49		109,490	3,4089	0,0683	0,0459
6	2,56		34,468	1,2442	0,0215	0,0168
7	2,59		63,362	2,0907	0,0396	0,0282
8	2,63		1,539	0,0260	0,0010	0,0003
9	2,67		7,581	0,1910	0,0047	0,0026
10	2,72		128,498	4,1679	0,0802	0,0561
11	2,86		1,137	0,0331	0,0007	0,0004
12	3,09	Тиофан	38,318	1,2283	0,0239	0,0165
13	3,30		0,712	0,0225	0,0004	0,0003
14	3,54		0,275	0,0083	0,0002	0,0001

№	Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь, мв*мин	Высота, %	Площадь, %
15	3,64	Бензол	159735,365	7411,0909	99,7081	99,7909
16	4,90		47,623	2,2622	0,0297	0,0305
			160202,933	7426,6235	100,0000	100,0000

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Технические условия на поглотитель сероводорода

ОКП 24 5853

Группа Л 21  
ОКС (71.080.99)

СОГЛАСОВАНО  
Генеральный директор  
ЗАО Корпорация «Тольяттиазот»

\_\_\_\_\_ Королев Е.А.

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

УТВЕРЖДАЮ  
Директор  
ООО «Дельта-пром инновации»,  
кандидат технических наук  
\_\_\_\_\_ В.А. Волков

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

### Реагент НАК «Дельта»

### Технические условия

ТУ 2458-008-67048683-2014

Дата введения «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.  
Срок действия - неограничен

Начальник Бюро по разработке  
и защите объектов интеллектуальной  
собственности ОАО «Тольяттиазот»,  
доктор технических наук

\_\_\_\_\_ С.В. Афанасьев

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Директор департамента реализации  
технологий и продукции  
ООО «Дельта-пром инновации»

\_\_\_\_\_ В.М. Керосиров

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

г. Самара 2014

## 1 Область применения

1.1 Настоящие технические условия распространяются на нейтрализатор агрессивных компонентов на основе отработанного абсорбента с отделения абсорбционной очистки агрегата синтеза аммиака АМ-76 ЗАО «Тольяттиазот (далее – реагент НАК «Дельта»).

1.2 Реагент НАК «Дельта» предназначен для нейтрализации сернистых соединений нефти, водонефтяных эмульсиях, природном газоконденсате, в сточных и пластовых водах нефтегазовых месторождений, очистки природных и технологических газов от кислых серосодержащих примесей, используется в качестве ингибитора коррозии нефтепромыслового оборудования, а также в качестве биоцида.

Реагент НАК «Дельта» представляет собой смесь многофункционального реагента МЛ-СУПЕР и/или фракции эфираальдегидной, метилдиэтанолamina-отработанного с системы очистки углекислого газа агрегата аммиака, карбамидоформальдегидного концентрата КФК 85.

Пример записи при заказе и в других документах: Реагент НАК «Дельта» 2458-008 67048683-2014.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящих технических условиях использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.005-88	ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
ГОСТ 12.1.007-76	ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
ГОСТ 12.1.010-76	ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования
ГОСТ 12.1.018-93	ССБТ. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования
ГОСТ 12.1.044-89	ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения
ГОСТ 12.4.010-75	Средства индивидуальной защиты: рукавицы специальные. Технические условия
ГОСТ 12.4.021-75	ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования
ГОСТ 12.4.028-76	ССБТ. Респираторы ШБ-1 «Лепесток». Технические условия
ГОСТ 12.4.068-79	ССБТ. Средства индивидуальной защиты дерматологические. Классификация и общие требования
ГОСТ 12.4.121-83	ССБТ. Противогазы промышленные фильтрующие.

	Технические условия
ГОСТ 12.4.131-83	Халаты женские. Технические условия
ГОСТ 12.4.132-83	Халаты мужские. Технические условия
ГОСТ 12.4.137-84	Обувь специальная кожаная для защиты от нефти, нефтепродуктов, кислот, щелочей, нетоксичной и взрывоопасной пыли. Технические условия
ГОСТ Р 12.4.230.1-07	ССБТ. Средства защиты глаз. Общие технические требования
ГОСТ Р 12.4.026-2001	ССБТ. Цвета сигнальные, знаки безопасности и разметка сигнальная. Назначение и правила применения. Общие технические требования и характеристики. Методы испытаний
ГОСТ 17.2.3.02-78	Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями
ГОСТ 13950-91	Бочки стальные сварные и закатные с гофрами на корпусе. Технические условия
ГОСТ 18995.1-73	Продукты химические жидкие. Методы определения плотности
ГОСТ 20287-91	Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания
ГОСТ 9078-84	Поддоны плоские. Общие технические условия
ГОСТ 1510-84	Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение.
ГОСТ 2517-85	Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
ГОСТ 14192-77	Маркировка грузов.
ГОСТ 19433-88	Грузы опасные. Классификация и маркировка.
ГОСТ 20010-93	Перчатки резиновые технические. Технические условия
ГОСТ 21650-76	Средства скрепления тарно-штучных грузов в транспортных пакетах. Общие требования
ГОСТ 24597-81	Пакеты тарно-штучных грузов. Основные параметры и размеры
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 26319-84	Грузы опасные. Упаковка
ГОСТ 27651-88	Костюмы женские для защиты от механических воздействий, воды и щелочей. Технические условия
ГОСТ 27653-88	Костюмы мужские для защиты от механических воздействий, воды и щелочей. Технические условия
ГОСТ 27575-84	Костюмы мужские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия

**Примечание.** При пользовании настоящими техническими условиями проверить действие ссылочных документов по состоянию на 01 января текущего года. Если ссылочный документ заменен или изменен, то следует пользоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

### 3 Технические требования

3.1 Реагент НАК «Дельта» должен соответствовать нормам и требованиям, определенным настоящими техническими условиями.

3.2 Реагент НАК «Дельта» должен соответствовать характеристике, указанной в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика реагента НАК «Дельта»

Наименование	Обозначение НД Методы испытаний	Характеристика качества		Примечание
		Наименование показателя	Значение по НД	
Реагент НАК «Дельта»	По 7.2	1 Внешний вид	Подвижная однородная жидкость от светло-коричневого до бурового цвета	-
	ГОСТ 18995.1, раздел 1	2 Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup> в пределах	0,900-1,200	-
	ГОСТ 20287	3 Температура застывания, °С, не выше	минус 20	-
	По 7.3	Концентрация водородных ионов Н <sup>+</sup>	8,0-12,0	-

\* Контроль качества веществ проводит поставщик

### 3.3 Требования к сырью

Используемое сырье при изготовлении реагента НАК «Дельта» должно соответствовать требованиям, указанным в настоящих технических условиях (таблица 2).

Таблица 2 – Состав и содержание сырья реагента НАК «Дельта»

Наименование	Обозначение НД	Характеристика качества*		Примечание
		Наименование показателя	Значение по НД	
Многофункциональный реагент «МЛ-СУПЕР»	ТУ 2383-002-51881692-2000 [1]	Внешний вид	Подвижная вязкая жидкость от светло-коричневого до бурого цвета, допускается наличие пены и незначительного осадка	0+5
Спиртосодержащий растворитель Фракция головная этилового спирта (эфироальдегидная фракция)	ОСТ 10217 [2]	Внешний вид	Прозрачная, бесцветная или с желтоватым (зеленоватым) оттенком жидкость	0+5
Метилдиэтаноламин-отработанный с систем очистки углекислого газа агрегата аммиака	ТУ 2423-032-00206492-2014 [3]	Внешний вид	Маслянистая прозрачная гигроскопичная малолетучая жидкость	55+60
Карбамидоформальдегидный концентрат КФК-85	ТУ 2223-009-00206492-2007 [4]	Внешний вид	Однородная вязкая жидкость от бесцветного до светло-желтого цвета	35+40

\* Контроль качества веществ проводит поставщик (изготовитель)

3.4 Реагент НАК «Дельта» изготавливается путем смешения компонентов в емкости с помощью насоса, обеспечивающего циркуляцию жидкости в течение 30 минут до получения гомогенной смеси, при атмосферном давлении и температуре окружающей среды от минус 10 до плюс 25 °С.

### 3.5 Маркировка

Транспортная маркировка должна соответствовать ГОСТ 14192 с нанесением на тару следующих данных, характеризующих продукцию:

- наименование предприятия изготовителя или его товарный знак;
- наименование продукта;

- номер партии;
- дата изготовления;
- масса нетто, брутто;
- обозначение настоящих технических условий;
- манипуляционных знаков «верх», «беречь от солнечных лучей», ограничение температуры (с указанием верхнего предела плюс 40°C), «герметичная упаковка»;
- маркировка, характеризующая опасность груза по ГОСТ 19433: Класс 9, подкласс 9.1, классификационный шифр 9153 . Номер чертежа знака опасности 9 .

### 3.6 Упаковка

3.6.1 Для поставки потребителю реагент НАК «Дельта» в соответствии с требованиями заказчика разливают в стальные бочки вместимостью 216,5 дм<sup>3</sup> (БЗ 1А1, ГОСТ 13950) или полиэтиленовые евробочки (L-Ring Plus Drums) вместимостью 227 дм<sup>3</sup> (ТУ 2297-001-54011141-01) [4]. Коэффициент наполнения бочек допускается не более 0,9. Или заливают в автоцистерны. Степень (уровень) заполнения автоцистерн рассчитывают с учетом полного использования их вместимости (грузоподъемности) и объемного расширения продукта при возможном перепаде температур в пути следования (или при хранении).

3.6.2 Упаковка для перевозки реагента НАК «Дельта» должна соответствовать требованиям ГОСТ 26319.

## 4 Требования безопасности

4.1 Реагент НАК «Дельта» по степени воздействия на организм относится к 3 классу опасности (вещества умеренно опасные) по ГОСТ 12.1.007, не обладает кожно-раздражающим действием при однократном воздействии, но при длительном воздействии вызывает сухость кожи и раздражение слизистых оболочек. Предельно допустимая концентрация реагента в воздухе рабочей зоны 5 мг/м<sup>3</sup>.

Реагент НАК «Дельта» является трудногорючей, взрывобезопасной жидкостью. Температура самовоспламенения, °С – 410. Полностью растворим в воде.

### 4.2 Характеристика сырья

4.2.1 Многофункциональный реагент МЛ-СУПЕР по степени воздействия на организм относится к 4 классу опасности (вещество малоопасное) по ГОСТ 12.1.007. Все ингредиенты относятся к 4 классу малоопасных соединений согласно классификации ГОСТ 12.1.007. При длительном контакте оказывает раздражающее действие на кожный покров и



слизистую оболочку глаз. Негорюч. Продукт является безвредным для окружающей среды, не содержит опасных элементов.

4.2.2 Фракция эфиральдегидная -вторичные продукты, получаемые при ректификации спирта сырца. Эфиральдегидная фракция – прозрачная, бесцветная или с желтоватым (зеленоватым) оттенком жидкость. Состоит в основном из этилового спирта. По степени воздействия на организм относится к 4 классу опасности (малоопасные вещества) по ГОСТ 12.1.007. Предельно допустимая концентрация его паров в воздухе рабочей зоны 1000 мг/м<sup>3</sup>. Легковоспламеняющаяся жидкость. Температура самовоспламенения не менее 404°C. Определение категории и группы взрывоопасной смеси с воздухом проводят по ГОСТ 12.1.044.

4.2.3 Метилдиэтаноламин-отработанный с систем очистки углекислого газа агрегата аммиака по степени воздействия на организм относится к 3 классу опасности (умеренно опасные вещества) по ГОСТ 12.1.007. Это маслянистая прозрачная гигроскопичная малолетучая жидкость, хорошо растворимая в воде. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны 5 мг/м<sup>3</sup>. Трудногорючая жидкость, не образует взрывоопасных смесей с воздухом. Не проникает через неповрежденную кожу. Оказывает раздражающее действие на глаза. Температура самовоспламенения 662°C.

4.2.4 Карбамидоформальдегидный концентрат КФК-85 по степени воздействия на организм относится к 3 классу опасности (умеренно опасные вещества) по ГОСТ 12.1.007. Обладает умеренно выраженным раздражающим действием на кожу и резко выраженным - на слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. В основном состоит из карбамида (класс опасности 3, умеренно-опасное вещество) и формальдегида (класс опасности 2, высокоопасное вещество). При нормальных условиях – трудногорючая, взрывобезопасная жидкость. При нагревании может разлагаться с образованием токсичных и горючих соединений. Температура самовоспламенения 424 °С.

Пожароопасные свойства определяют по ГОСТ 12.1.044.

4.3 Производство реагента НАК «Дельта» должно обеспечиваться безопасностью при соблюдении требований ГОСТ 12.1.044, правил взрывобезопасности (ГОСТ 12.1.010) и правил пожаровзрывобезопасности статического электричества (ГОСТ 12.1.018).

4.4 Производственные помещения должны быть оборудованы приточно-вытяжной и местной вентиляцией (ГОСТ 12.4.021), обеспечивающей состояние воздуха рабочей зоны по СанПиН 2.2.4.548 [6].

4.5 Конкретный перечень веществ, подлежащих контролю в воздухе рабочей зоны и периодичность контроля согласовываются с местными органами Роспотребнадзора по ГОСТ

12.1.005. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать нормативов, установленных по ГН 2.2.5.1313[7].

4.6 Работаящие при производстве реагента НАК «Дельта» должны быть обеспечены индивидуальными средствами защиты: хлопчатобумажными халатами (ГОСТ 12.4.131, ГОСТ12.4.132); хлопчатобумажными костюмами по ГОСТ 27651 или ГОСТ 27653, резиновыми перчатками (ГОСТ 20010); рукавицы специальные типов ГОСТ 12.4.010-75; защитными очками (ГОСТ Р 12.4.230.1), респираторами типа ШБ-1 «Лепесток» (ГОСТ 12.4.028), кремами для защиты кожи (ГОСТ 12.4.068). Все работающие должны проходить медосмотр в соответствии с Приказом Министерства здравоохранения и социального развития РФ от 16.08.2004 № 83[8].

4.7 В аварийных ситуациях и при пожаре необходимо использовать фильтрующие промышленные противогазы типа 1 марки А или БКФ по ГОСТ 12.4.121, костюмы защитные по ГОСТ 27651, ботинки кожаные по ГОСТ 12.4.137, рукавицы специальные типов ГОСТ 12.4.010.

4.8 Средства пожаротушения: песок, кошма, тонко распыленная вода, пенные и углекислотные огнетушители по СНиП 2.01.02[9].

4.9 В помещениях для производства и хранения на видном месте должны быть вывешены знаки безопасности со смысловыми значениями по ГОСТ Р 12.4.026.

4.10 При разливе реагент НАК «Дельта» засыпать песком, землей и удалить в специально отведенные места утилизации.

4.11 Естественное и искусственное освещение согласно СНиП 23-05 [10].

4.12 Отопление и вентиляция в производственных помещениях должны соответствовать СНиП 41-01-03 [11].

4.13 К работе допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие профессиональное обучение и специальный инструктаж о мерах безопасной работы.

## **5 Требования охраны окружающей среды**

5.1 Защита окружающей среды при производстве, транспортировании и хранении реагента НАК «Дельта» обеспечивается герметизацией тары с сырьем, технологического оборудования и тары с продуктом. Контроль за соблюдением предельно-допустимых выбросов (ПДВ) должен осуществляться в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.3.02.

5.2 Контроль выбросов в атмосферу проводится по методикам, утвержденным в установленном порядке, с периодичностью, согласованной с местными органами Роспотребнадзора и охраны окружающей среды. Контроль за содержанием в атмосферном воздухе вредных веществ осуществляется в соответствии с требованиями СанПиН

2.1.6.1032[12]. В атмосферном воздухе населенных мест содержание вредных веществ не должно превышать величин установленных по ГН 2.1.6.1338[13], ГН 2.1.6.1339[14].

5.3 Требования к охране поверхностных источников воды предъявляются в соответствии с СанПиН 2.1.5.980[15].

5.4 Накопление и утилизация производственных отходов осуществляется в соответствии с требованиями СанПиН 2.1.7.1322[16].

## **6 Правила приемки**

6.1 Реагент НАК «Дельта» принимают партиями. Партией считается любое количество продукта однородного по показателям качества и сопровождаемого одним документом о качестве.

При отгрузке в автоцистернах за партию принимают каждую автоцистерну.

6.2 Документ о качестве должен содержать:

- наименование предприятия-изготовителя или товарный знак;
  - наименование продукта;
  - номер партии и количество мест в партии;
  - массу брутто и нетто;
  - дату изготовления;
  - обозначение настоящих технических условий.
- результаты проведенных анализов или подтверждение соответствия продукта требованиям настоящих технических условий;

6.3 Контроль качества реагента НАК «Дельта» производится по арбитражным пробам. Контрольную проверку качества предприятие-изготовитель производит по показателям в соответствии с таблицей 1 настоящих технических условий.

6.4 Проверка реагента НАК «Дельта» на соответствие его показателей требованиям и нормам настоящих технических условий проводится по методам контроля, изложенным в п.

6.5 Партию реагента НАК «Дельта» принимают, если результаты анализов по всем показателям соответствуют требованиям настоящих технических условий. При получении неудовлетворительных результатов анализа хотя бы по одному из показателей проводят повторный анализ. Результаты повторного анализа распространяются на всю партию, при неудовлетворительном результате бракуют всю партию.

## **7 Методы испытаний**

7.1 Отбор проб реагента производят по ГОСТ 2517. Для объединенной пробы следует отобрать 50 -100 дм<sup>3</sup>.

7.2 Внешний вид, цвет определяют визуальным осмотром представительной пробы, помещенной в стакан В-1-100 ТС по ГОСТ 25336 в проходящем свете на белом фоне.

7.3 Определение показателя рН проводят с помощью лабораторного рН-метра при температуре (20±2)°С.

7.4 Плотность определяется при 20°С по ГОСТ 18995.1.

7.5 Температура застывания определяется по ГОСТ 20287.

## **8 Транспортирование и хранение**

8.1 Транспортирование и хранение реагента НАК «Дельта» производится по ГОСТ 1510 с нижеследующими дополнениями.

8.2 Перевозка в бочках осуществляется железнодорожным транспортом в крытых вагонах повагонными отправлениями или автомобильным транспортом в соответствии с правилами перевозок грузов, действующими на данном виде транспорта. По согласованию с потребителем допускается транспортирование в автоцистернах самовывозом.

8.3 При перевозке в бочках допускаются мелкие отправки. Бочки при отгрузке пакетами формируют на плоских поддонах по ГОСТ 9078 в соответствии с требованиями ГОСТ 21650 и ГОСТ 24597. Масса пакета не должна превышать грузоподъемность поддона.

8.4 Реагент НАК «Дельта» должен храниться в герметично-закрытой таре или емкостях изготовителя (потребителя). Бочки с реагентом НАК «Дельта» хранят в складских помещениях или под навесом. Не допускается совместное хранение с окислителями, кислотами, щелочами. Допускается хранение на открытых площадках, защищенных от воздействия прямых солнечных лучей.

## **9 Указания по эксплуатации**

9.1 Технология изготовления реагента НАК «Дельта» заключается в смешении многофункционального реагента МЛ-СУПЕР и/или эфиральдегидной фракции, абсорбента (36-38)%-ного водного раствора метилдиэтанолamina (МДЭА), карбамидоформальдегидного концентрата КФК-85. Сырье поступает на участок приготовления в кубовых емкостях. С помощью насоса осуществляется загрузка необходимых компонентов по разработанной рецептуре. Перемешивание осуществляется в течение 30 мин до получения гомогенной смеси.