**Почему нельзя использовать поглотители (скавенджеры) сероводорода и меркаптанов на основе формальдегида?**

Для очистки нефтей от сероводорода и меркаптанов С1-С2 на промыслах до соответствия требованиям ГОСТ Р 51858-2002 широкое распространение получили технологии с применением нейтрализаторов на основе формальдегида или триазинов (аминоформальдегидные смеси) как наиболее простые, не требующие больших капитальных затрат. Несмотря на эффективность аминоформальдегидных смесей как нейтрализаторов сероводорода, они имеют ряд серьезных недостатков, а именно:

1. Высокая токсичность из-за содержания формальдегида, ПДК которого (0,5 мг/м3) в 20 раз меньше, чем сероводорода (10 мг/м3), т.е. формальдегид в 20 раз токсичнее, чем сероводород.
2. Большой расход и высокая стоимость. Удельный расход нейтрализатора составляет 2-3 литра на тонну нефти, что в денежном выражении составляет 90-120 рублей на тонну нефти.

3. Формальдегид легко окисляется растворенным в нефти и газе кислородом до
муравьиной кислоты.

H – CHO + 0,5 O2 → HCOOH

Муравьиная кислота является сильным коррозионно-активным веществом и вызывает интенсивную коррозию оборудования, а также активно реагирует с этаноламинами на блоках очистки газов с образованием формиатов, в результате чего происходит интенсивная деградация этаноламинов.

4. Нейтрализация сероводорода формальдегидом происходит по реакции:

 (n-1)H2C=S

 CH2 = O + H2S → H2C = S + Н2О ---------→ [-CH2-S-]n

c образованием труднорастворимого полимера – полиметиленсульфида, что приводит к забивке нефтепроводов и оборудования АВТ на НПЗ (ООО «КИНЕФ, Саратовском, Сызранском НПЗ и Рязанской НПК). [1, 2]

 Для нейтрализации сероводорода и меркаптанов в АО «ВНИИУС» разработан реагент (каталитический комплекс), не содержащий формальдегид (процесс ДМС-1МА) [3]. Суть процесса заключается в окислении сероводорода до элементной серы и меркаптанов в дисульфиды. Окисление проводится воздухом в присутствии катализаторного комплекса – раствор катализатора ИВКАЗ (50 ppm) в NH4OН под давлением 0,4-1,0 МПа и температуре 40-50°С. Расход катализаторного комплекса составляет 0,2-0,6 кг на тонну нефти в зависимости от исходного содержания сероводорода и меркаптанов.

 Окисление сероводорода и меркаптанов происходит по реакциям:

NH4OH + H2S → NH4SH + H2O

 Kt

NH4SH + 0,5 O2 → S° + NH4OH

RSH + NH4OH → NH4RS + H2O

 Kt

2 NH4RS + 0,5 O2 → RSSR + 2 NH4OH

  H2O

 Процесс ДМС-1МА впервые был внедрен на УПВСН «Кутема» НГДУ «Нурлатнефть» ПАО «Татнефть» в 2005 году. На установке была достигнута очистка нефти от сероводорода до его остаточного содержания менее 15 ppm.

 На Студенцовском месторождении Самарской области в 2018 году на ДНС-215 ООО «ТНС-Развитие» произошло значительное снижение пропускной способности нефтепровода (∅150 мм, L=10 км), по которой очищенная нейтрализаторами на основе формальдегида транспортируется до пункта приема. Анализы показали, что труба забивалась полиметиленсульфидом в смеси с механическими примесями.

 В 2019 году на ДНС-215 узел подачи нейтрализаторов был реконструирован под процесс ДМС-1МА, который позволил добиться глубокой (менее 15 ppm) очистки нефти от сероводорода.

 Для защиты персонала от токсичных реагентов и оборудования нефтегазоперерабатывающих заводов от коррозии в 1997 г. был введен в действие РД 153-39-026-97 [4]. В 2000 году был подписан приказ Минтопэнерго [5] и, наконец, в 2001 году был издан приказ Минэнерго [6].

 К сожалению, 5 мая 2011 г. Минэнерго РФ издал приказ №228 [7] об отмене всех этих исключительно важных документов, и началось массовое использование токсичных нейтрализаторов сероводорода и меркаптанов на основе формальдегида. Для успешной, безаварийной работы нефтегазоперерабатывающих заводов необходимо восстановить порядок сертификации химпродуктов, включив в перечень тестов обязательное определение их термостабильности при Т≥350°С с анализом продуктов их разложения.

 **Список использованной литературы**

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

2. Тыщенко В.А., Федоров И.И., Чернова М.М., Чернова В.М. и др. Моделирование процесса образования отложений, вызванных применением формальдегидсодержащих поглотителей сероводорода // Технологии нефти и газа. 2017. №2. с. 14-17.

3. Вильданов А.Ф., Аслямов И.Р., Хрущева И.К. и др. Окислительно-каталитический процесс ДМС-1МА для очистки тяжелых нефтей от сероводорода и меркаптанов // Нефтяное хозяйство. 2012. №11. с. 138-140.

4. РД 153-39-026-97 «Требование к химпродуктам, обеспечивающие безопасное применение их в нефтяной отрасли. Требования к химпродуктам, правила и порядок допуска их к применению в технологических процессах добычи и транспорта нефти».

5. Приказ Минтопэнерго России №117 «О сертификации химпродуктов, применяемых в технологических процессах добычи и транспорта нефти».

6. Приказ Минэнерго РФ №294 «О запрещении применения хлорорганических реагентов в процессе добычи нефти».

7. Приказ Минэнерго РФ №228 «О признании утратившими силу актов Минтопэнерго России и Минэнерго России».