

СМОКЕ НАД МАЗУТОМ

МИХАИЛ ТУРУКАЛОВ
«Нефтегазовая Вертикаль»



«Топливный» техрегламент вступил в силу аккурат на Новый год, гармонизировав российские стандарты на нефтепродукты с мировыми. Не стал исключением и топочный мазут. Основной «мазутной» новостью оказался законодательный запрет содержания в продукте сероводорода и летучих меркаптанов. Отрасль, за исключением двух НПЗ, расположенных в Европейской части страны и экспортирующих мазут через прибалтийские терминалы, к нововведению не была готова.

Неприятно, конечно, но не смертельно. Ведь уже разработаны и производятся простые в применении, эффективные и безопасные органические поглотители сероводорода и меркаптанов на основе производных триазина, позволяющие довести характеристики мазута до требований российского техрегламента и мировых стандартов.

Российский рынок присадок-поглотителей в обозримой перспективе может достичь стабильно высоких объемов потребления. Емкость рынка в денежном выражении составит 20–40 млн в год — печальное следствие низкой глубины переработки нефти и весьма туманных шансов на ее повышение до приемлемого по современным меркам значения.

Изменения к «топливному» техрегламенту, подписанные В.Путиным 30 декабря прошлого года, не оправдали надежд бережливых нефтепереработчиков. Так, в частности, требования к топочному мазуту, определяемому техрегламентом как «жидкое остаточное нефтяное топливо для использования в стационарных тепловых и энергетических установках», изложены

в трех параграфах и одной таблице (см. «Требования ТР к топочному мазуту»).

Таблица содержит всего два пункта, устанавливающие максимально допустимое содержание серы на уровне 3,5% и температуру вспышки в открытом тигле не ниже 90°C. Все это не создает никаких новых сложностей для нефтепереработчиков. Однако 18-й параграф ТР — «топочный мазут

не должен содержать сероводород и летучие меркаптаны» — произвел эффект разорвавшейся бомбы.

Основной казус заключается в том, что действовавшие до последнего момента российские стандарты на топочный мазут никоим образом не нормировали содержание в нем сероводорода и летучих меркаптанов. Кроме того, в настоящее время в России от-

существуют стандартизированные и прошедшие метрологическую аттестацию инструментальные методики, позволяющие определить содержание сероводорода и летучих меркаптанов в мазуте.

Разработка и утверждение таких методик, по оценкам экспертов, займет не менее двух лет. Отметим, что в материалах компании BASF, посвященных органическим поглотителям сероводорода и летучих меркаптанов, содержатся ссылки на 3 (три!) инструментальных метода определения H_2S , которые широко используются на Западе.

Об убийственном в прямом смысле слова органолептическом методе определения сероводорода и летучих меркаптанов в мазуте, который из-за некомпетентности чиновников или преднамеренно попал в российский ГОСТ, «Вертикаль» писала не так давно (см. «Топливные инновации. Новый кошмар нефтепереработки», НГВ #8'09).

К «запрету» сероводорода и летучих меркаптанов отрасль не готова, поэтому нефтепереработчики и попытались лоббировать отсрочку вступления в силу 18-го параграфа ТР до 2011 года. Не судьба.

С другой стороны, вступившее в силу требование следует воспринимать как безусловный позитив для экологической обстановки и состояния здоровья персонала, обслуживающего операции слива-налива мазута, а также работников на установках, потребляющих мазут в качестве топлива (см. «Токсичность сероводорода»).

Для полноты картины стоит отметить, что история с запретом содержания сероводорода и летучих меркаптанов в мазуте стара как мир, и новое требование лишь гармонизирует российское законодательство с действующими во всем цивилизованном мире нормами. Более того, некоторые российские НПЗ, экспортирующие мазут через эстонские морские терминалы, «сероводородную проблему» уже решили (см. «Практика Эстонии»).

Прояснить, почему же нормой в международной торговле считается не более 2 ppm сероводорода в мазуте, позволяют результаты ис-

следований Baker Petrolite. 1 ppm содержащегося в нефти или нефтепродукте H_2S в среднем может соответствовать 50 ppm сероводорода и более в воздухе герметичной цистерны над транспортируемой жидкостью. При этом 1 ppm сероводорода в топочном мазуте может означать уже 80—400 ppm H_2S в газовой фазе внутри герметичной цистерны.

Собственно поэтому нефтепереработчикам и не стоит надеяться на порог отсутствия сероводорода в мазуте на уровне 5—10 ppm — именно такую поправку пытались внести в «топливный» техрегламент несколько компаний осенью прошлого года. Ведь даже 5—10 ppm сероводорода в мазуте, судя по данным Baker Petrolite, как минимум, дадут о себе знать характерным неприятным запахом.

Откуда что берется?

Серосодержащие соединения в том или ином количестве присутствуют во всех нефтях. С вовлечением в разработку все большего числа месторождений тяжелых и высокосернистых нефтей проблема высокого содержания сероводорода и меркаптанов в темных нефтепродуктах будет только нарастать. Кроме того, по мере утяжеления фракционного состава нефтепродуктов в них закономерно увеличивается общее содержание сернистых соединений.

Специфика «сероводородной» проблемы заключается в том, что H_2S и летучие меркаптаны — негативные примеси в мазуте. Они образуются при перегонке нефти и во вторичных процессах (крекинга, висбрекинга и т.д.) в результате термической деструкции исходных серосодержащих соединений.

Уже при температуре выше 200°C деструкция сероорганики протекает с заметной скоростью. Во время атмосферной перегонки нефти сырье подогревают до 360°C, висбрекинг в зависимости от разновидности процесса проводится при 430—500°C, а каткрекинг — при 450—530°C. Следовательно, появления сероводорода и летучих меркаптанов в мазутах избежать не удастся априори,

Требования ТР к топочному мазуту

16. Топочный мазут должен соответствовать требованиям согласно приложению №3.

17. Массовая доля серы в топочном мазуте, применяемом в котельных установках, не оборудованных устройствами для очистки дымовых газов, не должна превышать 3 процента.

18. Топочный мазут не должен содержать сероводород и летучие меркаптаны.

Приложение №3

Требования к характеристикам топочного мазута

Характеристики топочного мазута **Нормы**

Массовая доля серы, не более 3,5%

Температура вспышки

в открытом тигле не ниже 90°C

причем в остатках вторичных процессов содержание ядовитых примесей гораздо выше по сравнению с прямымгонным мазутом за счет более высоких температур.

18-й параграф ТР — «топочный мазут не должен содержать сероводород и летучие меркаптаны» — произвел эффект разорвавшейся бомбы

На выходе из технологических установок мазут подвергают быстрому охлаждению, его вязкость резко увеличивается, и сероводород и летучие меркаптаны, не успевшие выделиться из мазута, на долгие годы остаются в нем, «отравляя жизнь» персоналу, вынужденному работать с таким продуктом.

Интенсивность испарения растворенного в мазуте сероводорода, главным образом, зависит от его концентрации в нефтепродукте. Существенное влияние на вы-

Вместе с тем, новое требование лишь гармонизирует российское законодательство с действующими во всем цивилизованном мире нормами

деление H_2S также оказывают интенсивность циркуляции воздуха и степень турбулизации мазута, температура мазута и газовой фазы над ним, уровень жидкости в емкости и другие факторы.

Выход есть

Возникнув вначале на западе, проблема запрета содержания

Сероводород чрезвычайно токсичен. Человек способен определить по запаху наличие H_2S в воздухе, начиная с содержания вещества на уровне 0,02 ppm, а воздух, содержащий сероводород в концентрации 300 ppm, считается уже опасным. LC50 (концентрация, в которой присутствующее в воздухе вещество убивает 50% подопытных мышей или крыс при длительности эксперимента 1 или 4 часа) для H_2S составляет 713 ppm. Типичная же концентрация сероводорода в воздухе над мазутом (необработанным присадкой) в герметичной цистерне достигает 1000 ppm.

сероводорода и летучих меркаптанов в мазуте инициировала работы по поиску простых и эф-

К настоящему времени в странах с действующим «антисероводородным» законодательством сформировался рынок присадок-поглотителей H_2S и летучих меркаптанов

фективных решений западными же химическими компаниями. К настоящему времени в странах с действующим «антисероводо-

Химическое решение не требует больших затрат, и основной статьей расходов станет лишь закупка присадок-поглотителей

родным» законодательством сформировался рынок присадок-поглотителей H_2S и летучих меркаптанов.

Практика Эстонии

До введения в Эстонии жестких требований к выбросам сероводорода и летучих меркаптанов экспортируемый через ее территорию мазут при перегрузке в танкеры обрабатывался специальными присадками, химически связывающими эти соединения, и в результате покупатель получал груз, содержащий не более 2 ppm H_2S .

В настоящее время Директива Министерства окружающей среды Эстонии №115 ограничивает выбросы сероводорода и летучих меркаптанов в воздух окружающей среды. Одночасовое и 24-часовое предельные рассеивания сероводорода в воздух лимитированы уровнем 8 мг/м^3 , который определяется как среднее значение измерений в течение 1 или 24 часов, или расчетным путем. В свою очередь, 1- и 24-часовое предельные рассеивания летучих меркаптанов в воздух ограничены на уровне 0,2 и $0,02 \text{ мг/м}^3$ соответственно.

Директива также потребовала установить на территории терминалов датчики сероводорода и летучих меркаптанов и снабдить ими весь персонал, работающий на сливно-наливной эстакаде. Теперь путь на Запад российскому мазуту, «дымящему» сероводородом и меркаптанами, через территорию прибалтийского соседа закрыт.

Подробную информацию о доступных на рынке присадках сложно назвать открытой. Однако опрошенные нами технологи в качестве наиболее перспективных выделили именно органические нефтерастворимые поглотители. Вместе с тем эксперты отметили, что российские НПЗ в последнее время отказываются от применения формальдегидных присадок из-за токсичности действующего вещества.

Преимущества органических оснований (например МЭА) как поглотителей сероводорода и меркаптанов заключаются в высокой скорости реакции и приемлемой растворимости/диспергируемости этого класса веществ в нефти. В то же время такие поглотители обладают и серьезными недостатками: химические реакции обратимы, а амины неселективны по отношению к сероводороду.

Обработка мазутов щелочными растворами, несмотря на дешевизну реагентов и необратимость химической реакции, также считается бесперспективной из-за высоких капитальных и операционных издержек по сравнению с дозированием жидких нефтерастворимых присадок. Другие проблемы щелочных реагентов заключаются в их отравляющем действии на катализаторы, ограниченности максимально допустимой температуры ввода в мазут, неселективности по отношению к H_2S и закономерном росте содержания металла (как правило, Na) в продукте.

Хорошими перспективами на российском рынке обладают присадки-поглотители H_2S и летучих меркаптанов на основе производных триазина. Одну из таких присадок — Kerofine 3628 — разработала и производит компания BASF.

Kerofine 3628 представляет собой не содержащий металлов органический поглотитель сероводорода и меркаптанов на основе производных триазина. Основные достоинства присадки в том, что она селективно связывает сероводород и меркаптаны в жидкие стабильные неразлагающиеся вещества. Скорость реакции наиболее высока при типичных тем-

пературах перекачки мазута (70–120°C) на предприятиях. Наконец, применение присадки требует минимальных капложений по сравнению с традиционными технологиями.

Присадка обладает высокой реакционной способностью. Конверсия сероводорода достигает более 90% уже при дозировке Kerofine 3628 : $H_2S = 5:1$. Для глубокой очистки мазута до остаточного содержания H_2S в мазуте не более 2 ppm достаточно соотношения присадки и сероводорода в пределах 10:1.

Ввод присадки в поток мазута осуществляется при помощи стандартных дозирочных насосов. Также с целью достижения максимальной эффективности действия поглотителя необходимо обеспечить интенсивное перемешивание поддержанием турбулентного режима течения в трубопроводе, для чего применяются широко используемые в химической технологии и недорогие стационарные смесители.

Проблема создает рынок

Запрет содержания сероводорода и летучих меркаптанов в топочном мазуте, очевидно, станет мощным драйвером для формирования рынка присадок-поглотителей в России. Крупнейшими его игроками в обозримой перспективе будут иностранные поставщики с готовыми решениями, ведь на разработку и освоение крупнотоннажного производства собственных реагентов времени, увы, не осталось.

Масштабы уже формирующегося российского рынка поглотителей сероводорода и меркаптанов поражают. В 2008 году на российских НПЗ было произведено 63,9 млн тонн топочного мазута, который содержал в среднем от 20 до 40 ppm сероводорода. Если весь производимый в России мазут приводить в соответствие с нормами Технического регламента, то потребность рынка при использовании наиболее эффективных триазиновых поглотителей сероводорода можно оценить весьма внушительными

цифрами — в денежном выражении не менее 20–40 млн. Лакомый кусочек для производителей, способных предложить эффективные и удобные в применении продукты!

По всей видимости, российский рынок поглотителей сероводорода уже в скором времени достигнет показателей, близких к нашим оценкам. С одной стороны, правительство не считает целесообразным пересматривать действующий «топливный» техрегламент. Наиболее простое же в рамках техрегламента решение — отправка всех некондиционных нефтепродуктов на экспорт; в случае содержащего сероводород мазута не сработает. С таким продуктом откажутся работать прибалтийские терминалы, а западные потребители гарантированно не примут дымящий ядами российский мазут.

В условиях кризиса массовое строительство углубляющих

мощностей, которые бы позволили снизить выход мазута на российских НПЗ, остается под большим вопросом. Этот фактор, в свою очередь, в обозримом будущем не позволит компаниям закупать меньше поглотителей, чем объективно необходимо для обеспечения «отсутствия» сероводорода и летучих меркаптанов в топочном мазуте. Судьба, поджидающая систематических нарушителей требований техрегламента, ясна из участвовавших в последнее время облав на «самовары» и продавцов «паленого» бензина. И, конечно же, 57-го пункта техрегламента, гласящего, что «лица, виновные в нарушении требований настоящего регламента, несут ответственность в соответствии с законодательством Российской Федерации».

В конечном счете, запрет содержания сероводорода и меркаптанов в мазуте не столь ката-

строфичен для отрасли, как может показаться на первый взгляд. Химическое решение не требует больших затрат, и ос-

Крупнейшими поставщиками станут зарубежные производители с готовыми решениями, ведь на разработку и освоение крупнотоннажного производства собственных реагентов времени, увы, не осталось

новой статьёй расходов станет лишь закупка присадок-поглотителей. Главное, чтобы компании не затягивали с решением «сероводородной» проблемы и НПЗ не страдали от штрафов за нарушение «топливного» техрегламента. И, конечно, чтобы присадки поставлялись регулярно и в достаточных объемах. 



Конференция Нефтегаз-Реклама - 2009 Технологии продаж нефтяникам и газовикам

29 июня 2009 года, Москва, отель "Татьяна"

На конференции Вы узнаете:

- Как организовать маркетинговую работу в компании.
- Кого выгоднее нанимать для проведения этой работы.
- Кто сегодня умеет анализировать рынок.
- Правила взаимодействия с фирмами на аутсорсинге.
- Как выбрать нефтегазовую выставку или конференцию.
- Что такое "нефтегазовый интернет" и как его использовать.
- Что надо сделать со своим корпоративным сайтом.
- Пути использования возможностей отраслевой прессы.
- Как создавать "продающие" тексты и модули.
- Direct mail – кому поручить рассылки.
- Что такое правильный рекламный проспект.
- Как готовить выступление руководителя компании.

При поддержке журнала «Нефтегазовая вертикаль»

Телефоны: (495) 749-11-29, 749-11-69

www.su.oilgas.su