

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н.В. Чухарева, А.А. Новиков

**ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ
СИСТЕМ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ
КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
В СИСТЕМЕ МАГИСТРАЛЬНЫХ
ТРУБОПРОВОДОВ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2009

УДК 622.692.5 (075.8)

ББК 39.77я73

Ч-96

Чухарева Н.В.

Ч-96

Исследование углеводородных систем при определении качественных характеристик в системе магистральных трубопроводов: учебное пособие / Н.В. Чухарева, А.А. Новиков; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 289 с.

ISBN 5-98298-431-0

Издание не имеет аналогов по методологическому подходу в решении задач, инновационно-углубленное содержание которых определяет его функциональное назначение не только как учебно-методического, но и как исследовательско-методологического.

Разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Рациональное природопользование, экологически безопасные технологии разработки месторождений, транспортировки, переработки нефти и газа» и предназначено для магистрантов, обучающихся по программе «Надежность газонефтепроводов и хранилищ».

УДК 622.692.5 (075.8)

ББК 39.77я73

Рецензенты

Кандидат технических наук
инженер товарно-транспортного отдела
ОАО «Центрсибнефтепровод»
А.В. Сгибнев

ISBN 5-98298-431-0

© ГОУ ВПО «Томский политехнический университет», 2009

© Чухарева Н.В., Новиков А.А., 2009

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2009

ВВЕДЕНИЕ

В ряду определяющих параметров при проектировании и эксплуатации систем трубопроводного транспорта нефти и газа важное место занимает проблема надежности, зависящая от комплекса проектно-технологических решений и вопросов, связанных с условиями эксплуатации, которые обусловлены рядом технологических факторов и физико-химическими свойствами транспортируемой углеводородной среды.

Успешное развитие технологий транспорта, хранения и переработки углеводородов невозможно без расширения арсенала точных методов количественного анализа, адекватно описывающих не только элементный состав, но и молекулярное строение и надмолекулярную структуру природного органического материала, его фракций, полупродуктов и целевых продуктов. Именно эти характеристики определяют как свойства объектов, так и стратегию технологических схем.

Современная трубопроводная система нефти и газа характеризуется тем, что в процессе транспорта углеводородов может наблюдаться существенное различие в качестве перекачиваемой по одним и тем же трубопроводам среды, что приводит к изменению качественных показателей углеводородов на выходе – ухудшению у одних грузоотправителей и улучшению у других. Это происходит по причине смешивания нефти или газа различных месторождений. Так, в России при поставке ОАО «АК «Транснефть» нефтей на экспорт осуществляется смешение западно-сибирских и волго-уральских низко- и среднесернистых нефтей под названием Urals. Подсчитано, что при добыче порядка 80 млн т легкой нефти в год примерно 8,7 млн т уходят на поддержание качества Urals, а остальные объемы перекачиваются без смешения. Эти данные определяют бюджетное планирование нефтяного бизнеса России.

Специалист, работа которого связана с процессами подготовки, транспортировки и переработки нефти и газа, обязан хорошо ориентироваться в физических методах исследования, знать их возможности, сильные и слабые стороны, уметь применять их при решении стоящих перед ним задач. Поэтому в настоящем пособии авторы поставили перед собой задачу познакомить с основами теории, особенностями эксперимента, возможностями и ограничениями физических методов. Это позволит грамотно выбирать и использовать тот или иной метод или группу методов для решения конкретных проблем анализа нефтей и природных газов.

1. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Технология переработки углеводородного сырья немыслима без информации о физических, химических свойствах и об их термобарических закономерностях. Сведения о качестве, характеризующиеся совокупностью физико-химических свойств нефти и газа (плотность, вязкость, компонентный состав, средняя температура кипения нефтяных фракций, давление насыщенных паров и т. д.), необходимы для проведения научных исследований, инженерных расчетов и проектирования технологических процессов транспорта, хранения и переработки природных углеводородов.

Нефть и газ являются сложными многокомпонентными системами, поэтому все свойства углеводородов в значительной степени определяются свойствами отдельных компонентов и количеством этих компонентов в смеси ¹.

На практике сведения о свойствах углеводородов можно представлять либо при помощи расчетных методов определения по известному составу и физико-химическим свойствам отдельных компонентов, используя справочные таблицы, номограммы и различные эмпирические зависимости, либо экспериментальным путем в контрольно-аналитических лабораториях. Первая группа методов носит модельный характер (некая приближенность к реальной системе) и не всегда обладает высокой степенью адекватности ². Поэтому при определении физико-химических свойств углеводородов, которые в конечном итоге определяют их рыночную стоимость, используют экспериментальные методы контроля.

¹ При определении свойств углеводородных систем используют аддитивные свойства смеси, которые вычисляются пропорционально содержанию компонентов в этой смеси.

² В соответствии с теорией А.М. Бутлерова, стандартизированные (применительно к комнатной температуре, атмосферному давлению и т.д.) физические свойства индивидуальных углеводородов можно представить в виде функции от их молярной массы и молекулярного строения. Разумеется, одной лишь информации о молярной массе недостаточно для идентификации углеводородов, содержащихся в нефти. Так, по молярной массе нельзя различить *n*-алканы от изо-алканов или от алкилцикланов и алкилбензолов. Физико-химическая индивидуальность различных классов углеводородов одинаковой молярной массы, но различающихся по молекулярному строению, вполне закономерно проявляется через такие свойства, как температура кипения и плавления, критические температуры и давления, молярный объем, давление насыщенных паров и др.[1].

Вследствие чрезвычайно сложного состава углеводородных систем (нефти), определение их свойств представляет определенные трудности, поэтому для облегчения анализа углеводородов используют разнообразные методы их предварительного разделения, как по молекулярным массам, так и по химическому составу. Согласно [2, 3] для разделения нефти и выделения различных групп углеводородов и гетероатомных компонентов применяют *химические, физические* методы и в сочетании – *физико-химические*.

Химические методы основаны на неодинаковой реакционной способности разделяемых компонентов. Химические методы разделения и идентификации компонентов нефти и газа в значительной степени утратили свое значение с развитием хроматографии и других физических и физико-химических методов исследований состава веществ. Однако, в ряде специфических случаев химические методы необходимы для полного разделения нефти, особенно для выделения гетероатомных соединений и непредельных углеводородов (методы гидрирования, изомеризации, галогенирования, сульфирования и т. д.).

Физические и физико-химические основаны на различии концентраций компонентов в сосуществующих равновесных газовой и жидкой фазах ³.

Существующие *методы разделения углеводородов* на более простые смеси (фракции или дистилляты) составляют две основные группы. Так, согласно [2] первая группа называется *группой простых методов* разделения, к которым относят перегонку, ректификацию, кристаллизацию и т. д. При этих методах разделения изменение концентрации разделяемых компонентов в сосуществующих фазах достигается только при помощи сообщаемой системы некой энергии, например при нагревании смеси.

Вторая группа методов называется *группой сложных методов*. Это методы с применением дополнительных разделяющих агентов (селективные растворители, адсорбенты и т. д.), увеличивающих степень разделения (табл. 1.1).

³ Фазовые состояния. Метан (CH_4), этан (C_2H_6) в условиях переработки нефти находятся в газообразном состоянии и составляют «сухой» газ. Пропан (C_3H_8), нормальный бутан ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$), изобутан ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) при атмосферном давлении – газы, при повышенных давлениях переходят в жидкое состояние. Они входят в состав жидких (сжимаемых, сжиженных) углеводородных газов.

Углеводороды, начиная с изопентана ($i\text{-C}_5\text{H}_{12}$), и более тяжелые ($5 < n \leq 16$) при атмосферных условиях находятся в жидком состоянии (входят в состав светлых фракций нефти).

Углеводороды, в молекулу которых входит 17 и более атомов углерода, расположенных в одну цепочку при нормальных условиях, находятся в твердом состоянии [1, 4].

Методов, позволяющих проводить разделение углеводородов на фракции, достаточно много (табл. 1.1). Рассмотрим некоторые, наиболее часто используемые.

Таблица 1.1

*Физические и физико-химические методы разделения
компонентов смесей углеводородов*

Фазовые состояния	Простые методы	Сложные методы
Газ – газ	Диффузия через мембрану	Диффузия с газом-носителем
Газ – жидкость	Перегонка и ректификация	Перегонка с водяным паром, абсорбция, азеотропная или экстрактивная ректификация
Газ – твердая фаза	Возгонка	Адсорбция
Жидкость – жидкость	Диффузия через мембрану, термическая диффузия	Экстракция
Жидкость – твердая фаза	Кристаллизация	Адсорбция, экстрактивная или аддуктивная кристаллизация

1.1. Перегонка углеводородов

Перегонка (от лат. *distillatio* – стекание каплями) – это старейший метод разделения нефти на фракции, содержащие углеводороды с близкими молекулярными массами. Процесс основан на различии температур кипения компонентов смеси.

Перегонка – это процесс, включающий частичное испарение разделяемой смеси и последующую конденсацию образующихся паров, осуществляемые однократно или многократно. В результате конденсации получают жидкость, состав которой отличается от состава исходной смеси.

Получаемый при перегонке пар содержит относительно большее количество легколетучих, или низкокипящих, компонентов, чем исходная смесь. Неиспарившаяся жидкость имеет состав, более богатый труднолетучими, или высококипящими, компонентами.

Степень обогащения паровой фазы низкокипящими компонентами, при прочих равных условиях, зависит от вида перегонки. Существуют два принципиально отличных вида перегонки:

- *простая перегонка* (дистилляция),
- *ректификация*.

Простая перегонка – процесс однократного частичного испарения жидкой смеси и конденсации образующихся паров.

Значительно более полное разделение жидких смесей на компоненты достигается путем ректификации.

Ректификация – процесс разделения гомогенных смесей летучих жидкостей путем двустороннего массо- и теплообмена между неравновесными жидкой и паровой фазами, имеющими различную температуру и движущимися относительно друг друга.

Разделение осуществляется в колонных аппаратах различной конструкции (рис. 1.2) при многократном или непрерывном контакте фаз. При каждом контакте из жидкости испаряются преимущественно низкокипящие компоненты, которыми обогащаются пары, а из паровой фазы конденсируются преимущественно высококипящие компоненты, переходящие в жидкость. Обмен компонентами между фазами позволяет получить, в конечном счете, пары с высоким содержанием низкокипящих компонентов.

Каждая из последовательно получаемых фракций имеет свой состав. Во фракциях, отбираемых по мере возрастания температуры перегонки, увеличивается молекулярная масса и температура кипения углеводородов (табл. 1.2). Каждая из фракций, даже последняя, т. е. отобранная при наиболее высокой температуре, является более низкокипящей, чем остаток.

Таблица 1.2

Основные (широкие) фракции нефти

Фракция	Температурный предел кипения, °С
Бензиновая фракция	выкипает до 200
бензин легкий	выкипает до 150
бензин тяжелый	150...200
Лигроиновая фракция (тяжелая нефтя)	140...180
Керосиновая фракция	180...240
Дизельная фракция, соляровый дистиллят, легкий газойль	240...350
Мазут, масляная фракция, остаточный дистиллят	выкипает до 350
Вакуумная перегонка для получения топлив	
Вакуумный дистиллят, вакуумный газойль	350...500
Гудрон	выше 500
Вакуумная перегонка для получения масел	
Легкая масляная фракция (трансформаторный дистиллят)	350...420
Средняя масляная фракция (машинный дистиллят)	420...490
Полугудрон, гудрон	выше 400

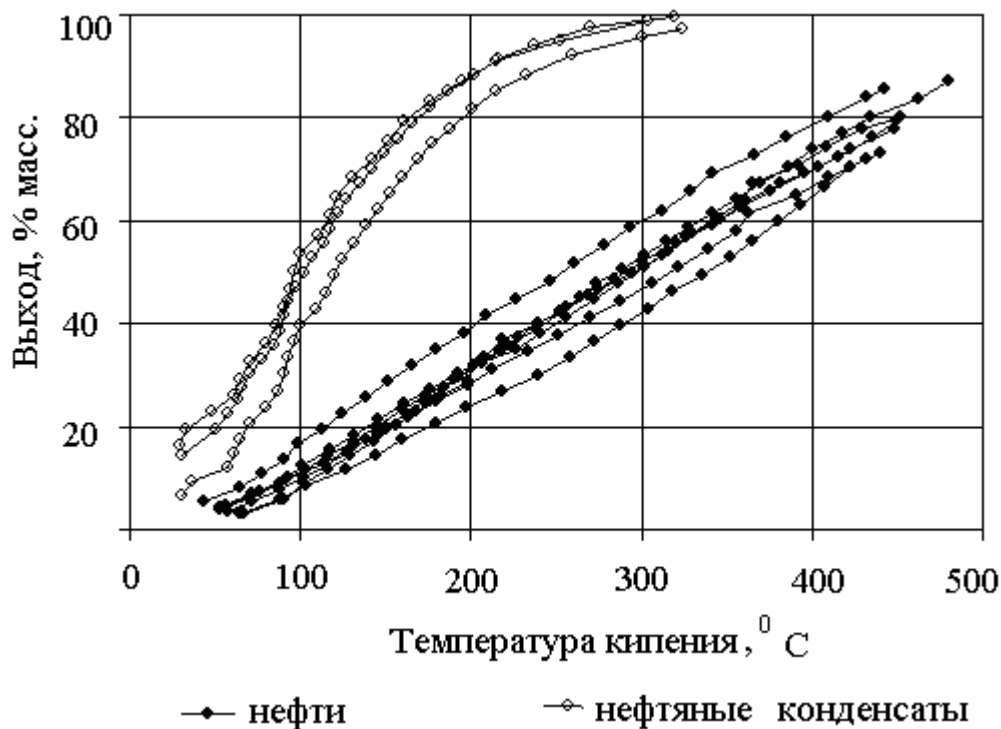


Рис. 1.1. Пример кривой ИТК

Самая легкая фракция жидких нефтепродуктов – бензиновая (углеводороды $C_5...C_{11}$ и температура возгонки (кипения) $40...180\text{ }^{\circ}\text{C}$). Далее следуют лигроин ($C_8...C_{14}$, $150...250\text{ }^{\circ}\text{C}$), керосин ($C_{12}...C_{18}$, $180...300\text{ }^{\circ}\text{C}$), газойль или соляровый дистиллят ($C_{14}...C_{20}$, $250...350\text{ }^{\circ}\text{C}$). Остаток от перегонки называется мазутом. Основные потоки колонны ректификации приведены на рис. 1.2.

Ректификация нефти осуществляется различными методами.

При атмосферной перегонке нефть нагревается не выше $350...370\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как при более высокой температуре начинается расщепление углеводородов – *крекинг*, а это нежелательно из-за того, что образующиеся непредельные углеводороды резко снижают качество и выход целевых продуктов. В результате атмосферной перегонки нефти отгоняются **светлые фракции**, выкипающие примерно от 30 до $350...360\text{ }^{\circ}\text{C}$, и в остатке остается мазут.

Для отбора из нефти фракций, выкипающих выше $350...370\text{ }^{\circ}\text{C}$, применяют **вакуум**. Кроме того, согласно [2, 5, 6], вакуум применяют для того, чтобы разделить смеси углеводородов, имеющих близкие температуры кипения при атмосферном давлении и существенно отличающиеся при пониженном давлении. Разновидностью вакуумной перегонки является **молекулярная перегонка**, которая основана на разделении жидких смесей свобод-

ным их испарением в высоком вакууме при давлении 10^{-3} мм рт. ст. и при температуре ниже точки их кипения. Процесс проводят при взаимном расположении поверхностей испарения и конденсации на расстоянии, меньшем длины свободного пробега молекул перегоняемого вещества. Благодаря вакууму молекулы пара движутся от испаряющей поверхности к конденсирующей с минимальным числом столкновений. При молекулярной перегонке изменение состава пара по сравнению с составом жидкости определяется различием скоростей испарения компонентов. Поэтому этим способом можно разделять смеси, компоненты которых обладают одинаковым давлением паров. При данной температуре жидкости и соответствующем ей давлении паров скорость молекулярной перегонки растёт с понижением давления в аппарате.

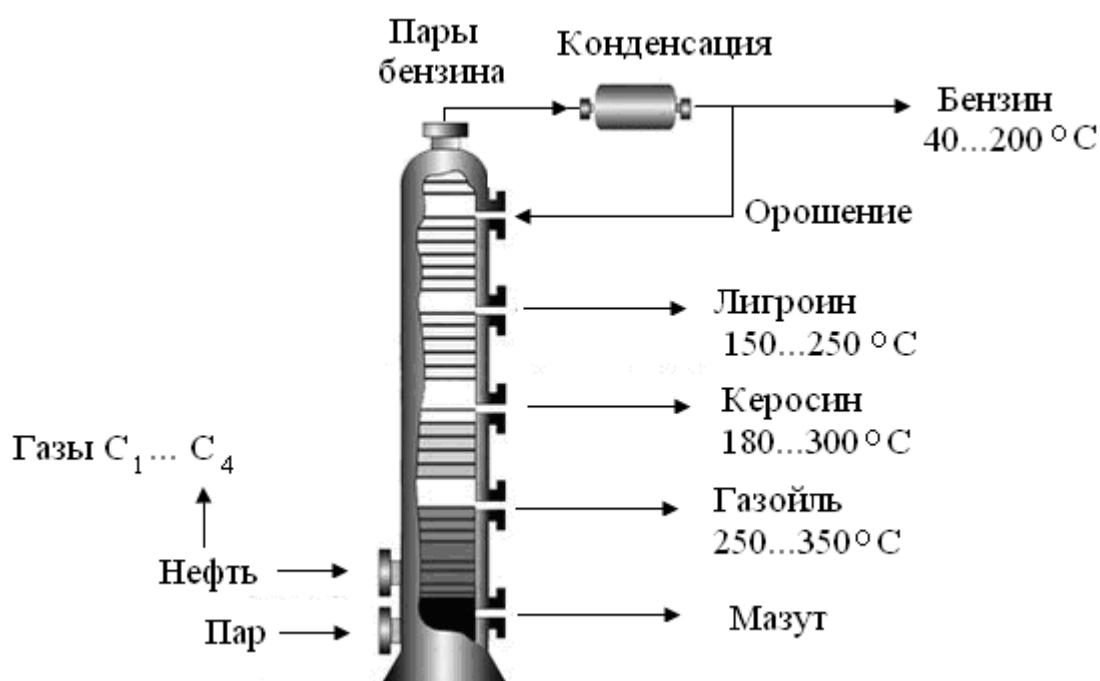


Рис. 1.2. Промышленная перегонка нефти на фракции в ректификационной колонне

Для уменьшения времени диффузии молекул летучего компонента из глубины слоя жидкости к поверхности испарения процесс в современных молекулярных кубах проводят в очень тонких плёнках жидкости, что позволяет, кроме того, уменьшить время нахождения вещества на поверхности испарения и опасность его термического разложения.

При перегонке с однократным испарением нефть нагревают в змеевике какого-либо подогревателя до заранее заданной температуры. По мере повышения температуры образуется все больше паров, которые находятся в равновесии с жидкой фазой, и при заданной температуре

парожидкостная смесь покидает подогреватель и поступает в адиабатический испаритель. Последний представляет собой пустотелый цилиндр, в котором паровая фаза отделяется от жидкой фазы. Температура паровой и жидкой фаз в этом случае одна и та же. Однократное испарение (равновесная дистилляция) редко применяется для двухкомпонентных смесей; хорошие результаты получают в основном в случае многокомпонентных смесей, из которых можно получить фракции, сильно различающиеся по составу.

При перегонке с постепенным испарением (простая дистилляция) проводится частичное испарение кипящей жидкой смеси, непрерывный отвод и последующая конденсация образовавшихся паров (рис. 1.3). В дистилляционной кубе (дистилляционной колбе) 1 кипит исходная жидкая смесь. Образующиеся пары непрерывно отводятся в конденсатор (холодильник) 2, где образуется дистиллят, который стекает в приёмник 3. При простой дистилляции содержание низкокипящих компонентов в паровой и жидкой фазах непрерывно падает. Поэтому состав дистиллята меняется во времени.

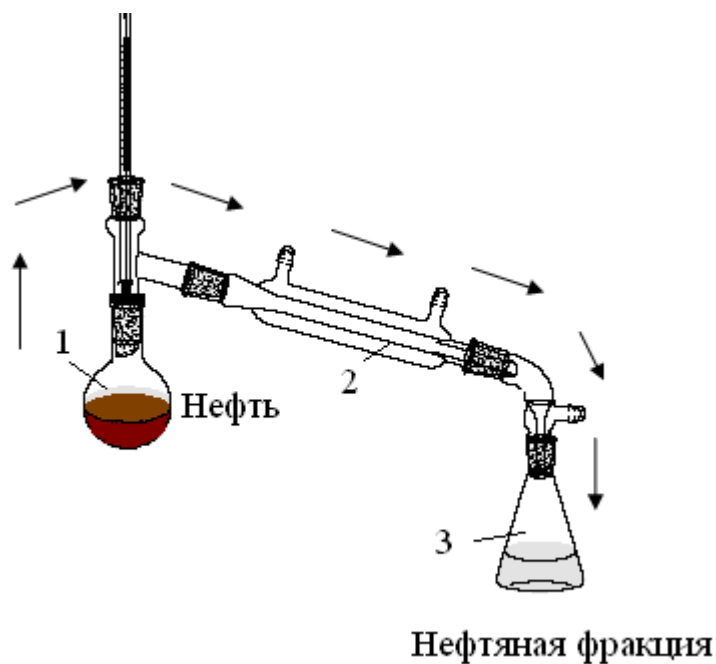


Рис. 1.3. Перегонка нефти методом простой дистилляции (постепенным испарением): 1 – дистилляционная колба (куб); 2 – холодильник; 3 – колба-приемник нефтяной фракции

Перегонка с постепенным испарением характеризуется следующим:

- отдельные порции паровой смеси переменного состава постоянно отводятся из аппарата;

- каждая последующая порция паров, образовавшихся уже при другом, изменившемся составе жидкости, отводится и конденсируется не вместе с первой порцией паров, а отдельно от нее;
- в каждый данный момент в соприкосновении с жидкостью находится не вся сумма паров отгона, а только некоторая часть их.

При однократном испарении разделение нефти на фракции происходит менее четко по сравнению с методом постепенного испарения. Однако в первом случае при одной и той же температуре нагрева в парообразное состояние переходит большая часть нефти.

Фракционная перегонка – одна из разновидностей перегонки с постепенным испарением. Такую технологию применяют для разделения смеси углеводородов на фракции, кипящие в узких интервалах температур. При этом дистилляты разных составов отводят (последовательно во времени) в несколько приемников (рис. 1.4). В приемник 1 поступает первая по времени порция дистиллята, наиболее богатая низкокипящими компонентами, в приемник 2 – менее богатая, в приемник 3 – ещё менее богатая и т. д. В каждом из этих дистиллятов (фракциях) преобладает один или несколько компонентов исходной смеси с близкими температурами кипения.

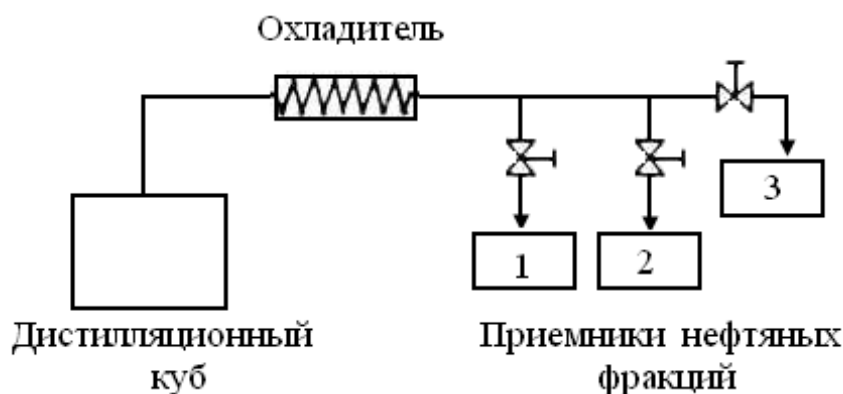


Рис. 1.4. Фракционная перегонка

Простую дистилляцию для улучшения разделения смесей часто комбинируют с противоточной *дефлегмацией*.

Дефлегмация – это частичная конденсация смесей различных газообразных продуктов с целью обогащения их низкокипящими компонентами. Дефлегмация представляет собой разновидность противоточной фракционированной конденсации. Дефлегмацией пользуются как промежуточной стадией при разделении газовых смесей, а также в процессах ректификации. Самостоятельно дефлегмация при анализе нефти практически не применяется.

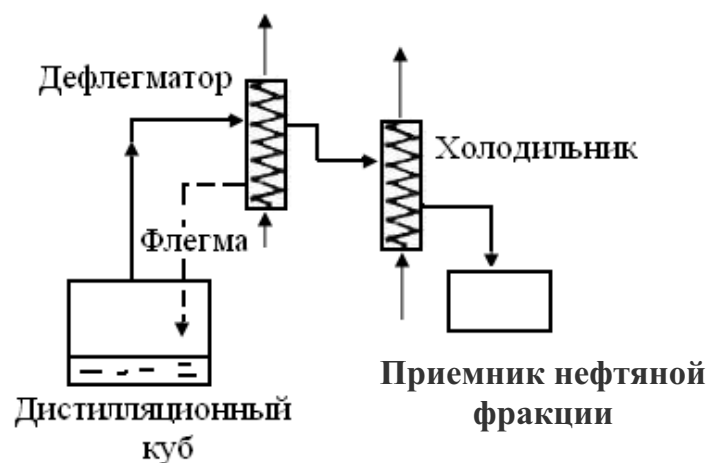


Рис. 1.5. Перегонка нефти с дефлегмацией

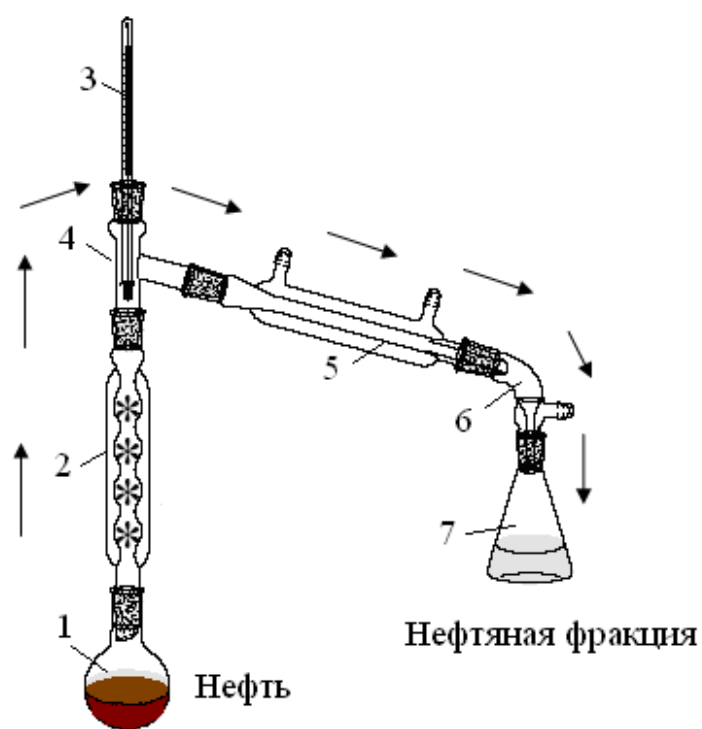


Рис. 1.6. Лабораторная установка перегонки нефти с дефлегматором:

1 – колба, где подогревается анализируемая нефть; 2 – дефлегматор;

3 – термометр; 4 – насадка Вюрца; 5 – холодильник; 6 – аллонж;

7 – колба – приемник нефтяной фракции

Установим между колбой и холодильником дефлегматор – приспособление, которое удлинит и усложнит путь следования паров, увеличит поверхность, охлаждаемую наружным воздухом; тогда часть паров будет конденсироваться, еще не дойдя до холодильника (рис. 1.5, 1.6 [7]).

Жидкость, образовавшаяся при частичной конденсации паров, называется флегмой. Флегма холоднее паров, поднимающихся из колбы. Стекая вниз, флегма встречается с потоком горячих паров и входит с ними в соприкосновение. Пары отдают флегме некоторое количество тепла. Вследствие этого высококипящие (тяжелые) компоненты, находящиеся в парах, переходят во флегму. В результате в парах увеличивается относительная концентрация легких компонентов. Флегма, наоборот, по мере стекания вниз к колбе обогащается все более тяжелыми компонентами. Таким образом, при помощи дефлегматоров удастся произвести некоторое, хотя и далеко несовершенное, разделение паровой фазы на две части: более тяжелую жидкую флегму и более легкую газовую фракцию.

Перегонка нефти с ректификацией. Дальнейшим развитием дефлегматоров являются ректификационные колонны (рис. 1.2). Фракционная перегонка смесей при помощи ректификационных колонн носит название ректификации. При ректификации потоки пара и жидкости, перемещаясь в противоположных направлениях, многократно контактируют друг с другом, причем часть выходящего из аппарата пара (или жидкости) возвращается обратно после конденсации (для пара) или испарения (для жидкости). Такое противоточное движение контактирующих потоков сопровождается процессами тепло- и массообмена. При этом восходящие потоки пара непрерывно обогащаются более летучими компонентами, а стекающая жидкость – менее летучими. При затрате того же количества тепла, что и при дистилляции, ректификация позволяет достигнуть большего извлечения и обогащения по нужному компоненту или группе компонентов.

При ректификации происходит наиболее тесное и непрерывное взаимодействие пара с флегмой. Флегма образуется от частичной конденсации пара. Ректификация отличается от дефлегмации. В дефлегматорах разделение паровой смеси происходит главным образом путем охлаждения ее по всей высоте дефлегматора и частичной конденсации тяжелых углеводородов. В ректификационных же колоннах съем тепла происходит только наверху колонны.

По способу проведения различают **непрерывную** и **периодическую** ректификацию. В первом случае разделяемая смесь непрерывно подается в ректификационную колонну и из колонны непрерывно отводятся две и большее число фракций, обогащенных одними компонентами и обедненных другими.

При **периодической** ректификации исходная жидкая смесь одновременно загружается в куб колонны. Пары из куба поступают в колонну и поднимаются к дефлегматору, где происходит их конденсация. В начальный период весь конденсат возвращается в колонну, что отве-

чает т. н. режиму полного орошения. Затем конденсат делится на флегму и дистиллят. По мере отбора дистиллята из колонны выводятся сначала легколетучие компоненты, затем среднелетучие и т. д. Нужную фракцию отбирают в соответствующий сборник. Операция продолжается до полной переработки первоначально загруженной смеси.

С целью повышения концентрации высококипящих компонентов в остатке от перегонки нефти в ректификационную колонну вводится *испаряющий агент*. В качестве испаряющего агента используются пары бензина, лигроина, керосина, инертный газ, чаще всего – водяной пар.

Применение водяного пара приводит к снижению температуры, увеличению четкости разделения нефтяных фракций и повышению концентрации высококипящих компонентов в остатке.

Простейшая лабораторная установка перегонки жидкости с водяным паром представлена на рис. 1.7.

Пар, образующийся в паровике, поступает в колбу, куда помещают перегоняемые углеводороды. Чтобы пар не конденсировался в колбе, ее тоже нагревают. Затем водяной пар вместе с парами перегоняемой нефти попадает в холодильник, где происходит охлаждение и разделение на две фазы, одна из которых – жидкая, скапливается в сборнике [7].

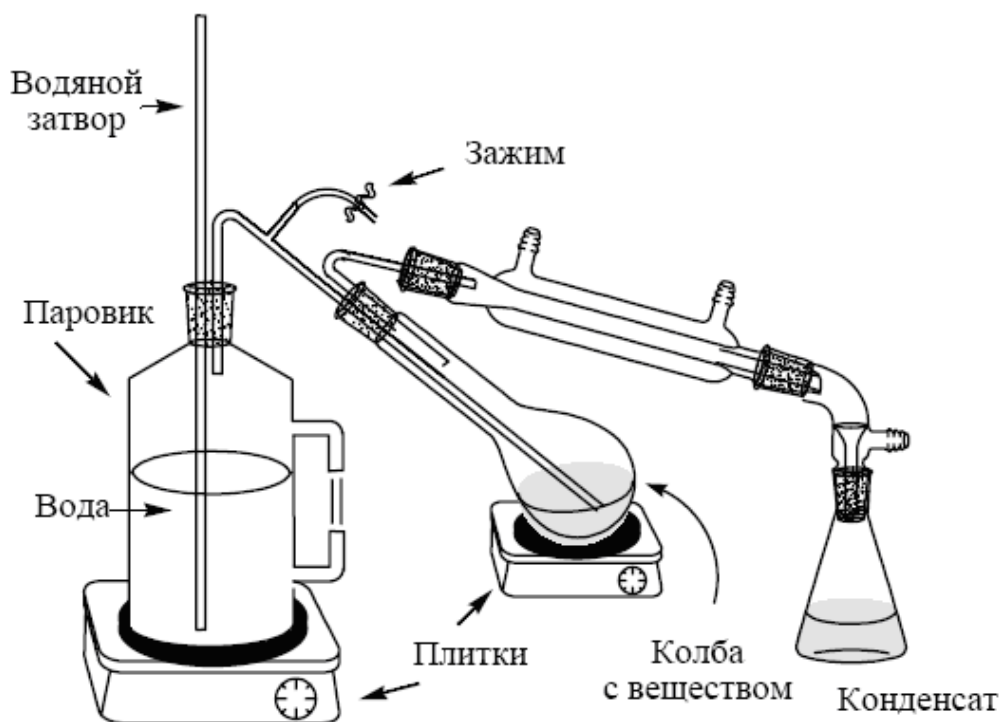


Рис. 1.7. Лабораторная установка перегонки нефти с водяным паром

В присутствии водяного пара в ректификационной колонне снижается парциальное давление углеводородов и их температура кипения. В результате наиболее низкокипящие углеводороды, находящиеся в жидкой фазе после однократного испарения, переходят в парообразное состояние и вместе с водяным паром поднимаются вверх по колонне. Водяной пар проходит всю ректификационную колонну и уходит с верхним продуктом, понижая температуру в ней на 10...20 °С. На практике применяют перегретый водяной пар и вводят его в колонну с температурой, равной температуре подаваемого сырья или несколько выше (обычно не насыщенный пар при температуре 350...450 °С под давлением 0,1...0,3 МПа).

Влияние водяного пара заключается в следующем:

- *интенсивно перемешивается кипящая жидкость, что способствует испарению низкокипящих углеводородов;*
- *создается большая поверхность испарения тем, что испарение углеводородов происходит внутрь множества пузырьков водяного пара.*

Расход водяного пара зависит от количества отпариваемых компонентов, их природы и условий куба колонны. Для хорошей ректификации жидкой фазы в нижней части колонны необходимо, чтобы примерно 25 % ее переходило в парообразное состояние.

В случае применения ***в качестве испаряющего агента инертного газа*** происходит большая экономии тепла, затрачиваемого на производство перегретого пара, и снижение расхода воды, идущей на его конденсацию. Весьма рационально применять инертный газ при перегонке сернистого сырья, т. к. сернистые соединения в присутствии влаги вызывают интенсивную коррозию аппаратов. Однако инертный газ не получил широкого применения при перегонке нефти из-за громоздкости подогревателей газа и конденсаторов парогазовой смеси (низкий коэффициент теплоотдачи) и трудности отделения отгоняемого нефтепродукта от газового потока.

Удобно ***в качестве испаряющего агента использовать легкие лигроино-керосино-газойлевые нефтяные фракции***, так как это исключает применение водяного пара при перегонке сернистого сырья, вакуума и вакуумсоздающей аппаратуры и, в то же время, избавляет от сложностей работы с инертным газом.

Чем ниже температура кипения испаряющего агента и больше его относительное количество, тем ниже температура перегонки. Однако чем легче испаряющий агент, тем больше его теряется в процессе перегонки.

В лабораторной практике в основном применяется простая перегонка нефти с ректификацией паровой фазы на установках периодического действия.

Использование принципа перегонки с однократным испарением в сочетании с ректификацией паровой и жидкой фаз позволяет *в промышленности* достигать высокой четкости разделения нефти на фракции, непрерывности процесса и экономичного расходования топлива на нагрев сырья. Кроме того, ректификация часто применяется в комплексе с другими процессами разделения, такими как абсорбция, экстракция и кристаллизация.

Рассмотренные методы перегонки нефти дают достаточно четкие разделения компонентов, однако оказываются непригодными, когда из нефтяных фракций требуется выделить индивидуальные углеводороды высокой чистоты (96–99 %), которые служат сырьем для нефтехимической промышленности (бензол, толуол, ксилол и др.).

Для выделения индивидуальных углеводородов требуются специальные методы перегонки: *азеотропная* или *экстрактивная* ректификация. Эти методы основаны на введении в систему постороннего вещества (*селективного растворителя*), увеличивающего разницу в летучести разделяемых углеводородов, что позволяет при помощи ректификации выделить индивидуальный углеводород высокой чистоты.

Углеводородные системы можно рассматривать в первом приближении как идеальные, которые подчиняются закону Рауля:

$$p_i = P_i \cdot x_i, \quad (1.1)$$

где p_i – парциальное давление i -го компонента;

P_i – давление насыщенного пара i -го компонента при данной температуре;

x_i – молярная доля i -го компонента в растворе.

В этом случае коэффициент относительной летучести α разделяемых компонентов рассчитывается как отношение давлений насыщенных паров по уравнению:

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.2)$$

При введении полярного растворителя система становится неидеальной:

$$p_i = \gamma_i \cdot P_i \cdot x_i, \quad (1.3)$$

где γ_i – коэффициент активности i -го компонента.

Коэффициент относительной летучести разделяемых компонентов в присутствии растворителя α равен следующему отношению:

$$\alpha = \frac{\gamma_1 \cdot P_1}{\gamma_2 \cdot P_2}. \quad (1.4)$$

Если $\alpha = 1$, то это нераздельнокипящая смесь. Если добавлен растворитель, то изменяется соотношение между γ_1 и γ_2 и увеличивается тем самым коэффициент относительной летучести.

Если растворитель по летучести приближается к разделяемой смеси, то он образует так называемую *azeотропную смесь* с одним из компонентов. Ректификация в присутствии такого вещества называется **azeотропной**. Обычно при разделении углеводородов методом азеотропной ректификации используют низкокипящие растворители – спирты (метиловый, этиловый), уксусную кислоту, кетоны, простые и сложные эфиры.

Азеотропная смесь – это жидкая смесь, которая при данном давлении не разделяется на компоненты путем перегонки. Например, 96%-й водный раствор этилового спирта (спирт-ректификат) перегонкой при нормальном давлении нельзя разделить на абсолютный спирт (100%-й) и воду. Температура кипения для азеотропной смеси может быть как меньше, так и больше температуры кипения компонента. Например, смесь из 95,57 % C_2H_5OH ($t_{кип} = 78,5\text{ }^{\circ}C$) и 4,43 % H_2O ($t_{кип} = 100\text{ }^{\circ}C$) образует азеотропную смесь, кипящую при $78,15\text{ }^{\circ}C$. Напротив, азеотропная смесь из 69,2 % HNO_3 ($t_{кип} = 84\text{ }^{\circ}C$) и 30,8 % H_2O кипит при $121,8\text{ }^{\circ}C$.

При изменении давления изменяется не только температура кипения, но и состав азеотропной смеси, этим они отличаются от чистых жидкостей.

Если летучесть растворителя мала (высококипящие растворители) и растворитель не образует азеотропов с разделяемыми компонентами, то это **экстрактивная ректификация**. Растворитель остается в жидкой фазе и удерживает одно из разделяемых веществ, которое лучше растворяется в нем. С помощью экстрактивной ректификации можно разделить близки кипящие смеси аренов и нафтенев.

Одно из преимуществ экстрактивной ректификации по сравнению с азеотропной заключается в возможности создания высокой концентрации растворителя в колонне – от 79 до 90 %, что повышает селективность и эффективность разделения. При азеотропной ректификации содержание растворителя в системе определяется составом азеотропов и часто недостаточно велико, что снижает эффективность разделения. Кроме того, растворители, применяемые при экстрактивной ректификации, характеризуются более высокой селективностью, чем азеотропообразующие компоненты [2, 5].

1.2. Экстракция углеводородов

Использование селективных растворителей положено и в основу принципа экстракции. В отличие от азеотропной (растворитель образует с одним из компонентов азеотропы) и экстрактивной (растворитель хорошо растворяется в жидкой фазе, удерживает в ней одно из разделяемых веществ, расслоение жидкой фазы недопустимо) ректификаций при **экстракции** растворитель образует *отдельную фазу и полностью не растворяется в смеси.*

Массовое отношение между углеводородной смесью и растворителем должно быть строго определенным, так как при избытке растворителя разделяемая смесь может полностью раствориться в нем, а при избытке разделяемой смеси в ней полностью может раствориться сам растворитель.

1.3. Абсорбция углеводородов

Абсорбция – типовой процесс – это поглощение газов или паров из газовых или парогазовых смесей жидким поглотителем (абсорбентом). Поглощаемый газ называют абсорбтивом, а не поглощённый газ называют сухим газом. Различают физическую и химическую абсорбцию, которая называется хемосорбция. Физическая абсорбция в большинстве случаев обратима. На этом свойстве абсорбционных процессов основано выделение поглощённого газа из раствора – десорбция.

Следует отличать понятие «метод абсорбции», который часто включает в себя другие типовые процессы и десорбцию. Этот метод позволяет многократно использовать поглотитель и выделять поглощённый компонент или компоненты в чистом виде. Однако следует помнить, что не поглощённые компоненты, т. н. сухой газ выносит с собой значительную часть наиболее лёгких компонентов из числа поглощённых. Поэтому метод абсорбции следует применять с учётом его особенностей.

В промышленности процесс абсорбции применяется главным образом для извлечения ценных компонентов из газовых смесей или для очистки этих смесей от вредных примесей.

Абсорбционные процессы широко распространены в химической технологии и являются основной технологической стадией ряда важнейших производств (например, абсорбция SO_2 в производстве серной кислоты, абсорбция паров бензола, сероводорода и других компонентов коксового газа, абсорбция углеводородов C_4 из контактного газа дегидрирования бутана, изо-бутана, изо-пентана и т. п.). Метод абсорбции позволяет подготовить смесь ценных углеводородов для разделения их с помощью метода ректификации. В единстве своём эти методы образуют абсорбционно-ректификационный способ разделения сложных смесей.

1.4. Кристаллизация углеводородов

Метод кристаллизации применяется для выделения из нефтяных фракций индивидуальных углеводородов (например, *n*-алканов), имеющих наиболее высокие температуры кристаллизации. Температура кристаллизации зависит от размеров молекул и степени их симметрии. Так, температура кристаллизации *n*-алканов повышается с увеличением их молекулярной массы.

Другим примером могут служить ксилолы (табл. 1.3 [5]). Наибольшая степень симметрии молекул *n*-ксилола, по сравнению с *m*- и *o*-ксилолом, указывает на то, что *n*-ксилол характеризуется наибольшей плотностью «упаковки» молекул в кристаллической решетке.

Таблица 1.3

*Физико-химические характеристики *n*-ксилолов*

Ксилолы	Температура кристаллизации, °С	Температура кипения, °С
о-ксилол	–25	144
м-ксилол	–48	139
п-ксилол	+13	138,3

Кристаллизация может проходить следующим образом. При понижении температуры углеводородной смеси образуется жидкая фаза *A* и равновесная твердая фаза *B*, обогащенная более высокоплавким компонентом.

Другой механизм кристаллизации: при понижении температуры для системы «*n*-ксилол – *m*-ксилол» до температуры 0 °С начинается кристаллизация *n*-ксилола (*m*-ксилол находится в жидком состоянии). При дальнейшем снижении температуры вся система затвердевает, поэтому очень важно не пропустить температуру начала кристаллизации *m*-ксилола. Эта температура носит название *эвтектической температуры*, а жидкая фаза – *эвтектической смеси*.

Если смесь, которую необходимо разделить методом кристаллизации, обладает повышенной вязкостью, снижающей скорость кристаллизации, к этой смеси добавляют селективные растворители, *и тогда кристаллизация называется экстрактивной*. Растворитель выполняет несколько функций:

- *селективно разделяет низкоплавкие компоненты;*
- *обеспечивает существование жидкой фазы при температуре ниже температуры застывания эвтектической смеси, что позволяет повысить выход высокоплавкого компонента;*
- *снижает вязкость раствора после кристаллизации, что способствует более полному удалению жидкой фазы на стадии фильтрования.*

Эффективным методом разделения углеводородов является **метод зонной плавки**. Метод состоит в том, что вещество помещают в трубку, которая медленно движется вперед и назад через чередующиеся зоны нагрева и охлаждения. Каждая зона вещества при этом подвергается многократной перекристаллизации (эффективный теплообмен). Это приводит к тому, что очищенный углеводород концентрируется в одной части трубки, а примеси – в другой.

1.5. Адсорбция углеводородов

Выделение некоторых классов соединений, присутствующих в углеводородной смеси, осуществляется с большей избирательностью на адсорбентах, чем с помощью селективных растворителей.

Алкены несколько лучше растворяются в селективных растворителях, чем алканы с тем же числом углеродных атомов, что создает принципиальную возможность их разделения экстракцией. Однако растворимость углеводородов в полярных растворителях снижается в гомологических рядах с увеличением молекулярной массы веществ, поэтому в смесях широкого фракционного состава растворимости алкенов и алканов взаимно перекрываются и разделить их экстракцией практически невозможно. Использование адсорбционного метода позволяет решить эту задачу [2].

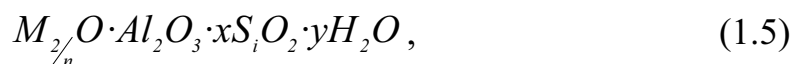
Различают 2 вида адсорбентов:

- *адсорбенты с неупорядоченной кристаллической структурой и неоднородной пористостью (силикагель, оксид алюминия, активированные угли);*
- *адсорбенты с однородными порами (цеолиты).*

Рассмотрим некоторые из них. **Силикагель** – это высушенный гель кремниевой кислоты. В зависимости от пористой структуры силикагели подразделяют на мелкопористые и крупнопористые, которые классифицируют по маркам в зависимости от размеров зерен. Например, КСМГ – крупный силикагель мелкопористый гранулированный. Размер зерен крупного силикагеля от 2,8 до 7,0 мм, шихты от 1,0 до 3,6 мм, мелкого силикагеля от 0,25 до 2,0 мм.

Цеолиты (в переводе с греч. «кипящий камень») – наиболее селективные абсорбенты, обладающие упорядоченной кристаллической структурой и определенным размером входных окон. Поэтому цеолиты еще называют *молекулярными ситами*. Они способны сорбировать только те молекулы, критический диаметр которых меньше эффективного диаметра окон.

Цеолиты имеют следующий состав:



где **M** – щелочной или щелочно-земельный металл (Na, K, Mg, и т. д.),

n – валентность металла.

В промышленности выпускают цеолиты различных структурных типов: тип А ($x = 2$), тип X ($x = 2,4 \dots 2,8$) и тип Y ($x = 4,8$).

В табл. 1.4. приведен эффективный диаметр окон цеолитов различных марок по данным [2].

Таблица 1.4

Эффективный диаметр цеолитов в зависимости от его марки

Марка цеолита		Эффективный диаметр, нм
РФ	США	
КА	3А	0,3
NaA	4А	0,4
CaA	5А	0,5
CaX	10X	0,8
NaX	13X	0,9

Цеолиты являются прекрасными осушителями газов и жидкостей, хорошими поглотителями серосодержащих соединений. Разделение как жидких, так и газообразных углеводородов на цеолитах также широко применяется в современной адсорбционной хроматографии.

1.6. Диффузия

Термическая диффузия. Принцип разделения углеводородов методом термической диффузии состоит в следующем: если смеси веществ поместить между стенками, одна из которых холодная, а другая стенка горячая, то молекулы одного вещества перемещаются к холодной стенке и в силу конвекции опускаются вниз, молекулы другого вещества направляются к горячей стенке и поднимаются вверх [5]. Другими словами, температурный градиент приводит к возникновению градиента концентраций.

При термической диффузии провести полное количественное разделение углеводородов невозможно, так как в средней части разделительной колонки всегда образуется средняя переходная температурная зона, в которой остается значительное количество неразделенной смеси углеводородов. Другой недостаток термической диффузии заключается в малой скорости термодиффузионного разделения: равновесие в колонке устанавливается очень долго в течение нескольких суток.

Разделение углеводородных газов и жидкостей **диффузией через непористые полимерные мембраны** основано на различии в форме молекул разделяемых компонентов и их растворимости в материале мембраны.

Перенос вещества через непористые мембраны включает стадии сорбции, диффузии и десорбции с противоположной стороны мембраны. Обычно сорбция и десорбция протекают быстро по сравнению с диффузией, скорость которой определяет суммарную скорость переноса.

Мембранное газоразделение и испарение через мембрану обусловлены градиентом концентрации по толщине пористых либо непористых мембран на основе полимеров или с жёсткой структурой. Используются для разделения газовых и жидких смесей.

Мембранное газоразделение – это разделение на компоненты газовых смесей или их обогащение одним из компонентов. При использовании *пористых мембран* с размером пор от $5 \cdot 10^{-3}$ до $30 \cdot 10^{-3}$ мкм разделение газов происходит вследствие *кнудсеновской диффузии*.

Кнудсеновская диффузия – это перенос газов через сквозные поры в твердых телах при относительно малых давлениях газа или размерах пор, когда частота столкновений молекул газа со стенками пор превышает частоту взаимных столкновений молекул.

Для ее осуществления необходимо, чтобы длина свободного пробега молекул была больше диаметра пор мембраны, т. е. частота столкновений молекул газа со стенками пор превышала частоту взаимных столкновений молекул. Поскольку средние скорости молекул в соответствии с кинетической теорией газов обратно пропорциональны квадратному корню их масс, компоненты разделяемой смеси проникают через поры мембраны с различными скоростями. В результате *фильтрат* (*пермеат*, то есть фаза, прошедшая через мембрану) обогащается компонентом с меньшей молярной массой, концентрат – с большей.

При применении *непористых мембран* разделение газов осуществляется за счет разной скорости диффузии компонентов через перегородки. Для таких мембран проницаемость газов и паров на 2–3 порядка ниже, чем для пористых, но селективность значительно выше.

Испарение через мембрану – это разделение жидких смесей, компоненты которых имеют разные коэффициенты диффузии. Из исходного раствора через мембрану в токе инертного газа или путем вакуумирования отводятся пары пермеата, которые затем конденсируются. Состав паров зависит от температуры процесса, поэтому для увеличения скорости разделяемый раствор нагревают до $30 \dots 60$ °С.

Мембраны – это непористые полимерные пленки из резины, целлофана, полипропилена или полиэтилена, фторопласта и т. п. Большой эффект разделения достигается при использовании для изготовления мембран лиофильных материалов.

Мембраны могут быть пропитаны селективным растворителем, связывающим один из компонентов, что облегчает процессы переноса через мембрану [2, 8].

1.7. Влияние углеводородного состава нефти на свойства нефтепродуктов

Преобладание отдельных групп углеводородов в различных фракциях нефти неодинаково сказывается на их товарных свойствах. Так, бензиновые фракции, содержащие значительные количества изопара-

финовых и ароматических углеводородов, обладают высоким октановым числом. При повышенном количестве парафинов нормального строения – низким октановым числом [13].

Дизельные топлива, в которых преобладают нормальные парафиновые углеводороды, отличаются легкой воспламеняемостью (характеризуемой цетановым числом), ухудшающейся с увеличением в них числа боковых цепей. При одинаковой разветвленности моноциклические нафтены имеют, как правило, более высокие цетановые числа, чем ароматические углеводороды; с возрастанием содержания циклов в молекулах цетановое число снижается [1, 10]. Наиболее трудно воспламеняются ароматические бициклические углеводороды. Однако присутствие значительного количества нормальных парафинов резко ухудшает низкотемпературные свойства дизельных и реактивных топлив.

Высокими индексами вязкости обладают базовые масляные фракции, в состав которых входят преимущественно нафтены с небольшим содержанием циклов в молекулах и длинными малоразветвленными парафиновыми цепями. Нафтеносодержащие углеводороды с относительно высоким содержанием циклов имеют более высокие плотность и вязкость (значительно возрастающую при понижении температуры), чем циклические углеводороды, которые кипят в тех же температурных пределах, но имеют малое число циклов.



2. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ

Различают несколько видов анализа нефтей, нефтяных фракций и природных газов. В настоящее время существует достаточно большой спектр методик изучения состава различных веществ. Рассмотрим наиболее распространенные современные методы, которые применяют для исследований углеводородов. К ним относятся спектральные методы идентификации углеводородов и других компонентов нефти и газа, методы анализа, основанные на радиоактивности химических элементов, методы хроматографического исследования.

2.1. Спектральные методы исследования углеводородов

Современная наука и техника для определения состава веществ широко использует разнообразные методы, среди которых большое распространение получили спектральные, введенные в практику аналитической химии в 1860 г. немецкими учеными Бунзеном и Киргофером. Эти ученые впервые установили, что каждому химическому элементу соответствует вполне конкретный, присущий только ему спектр излучения, по характеру и интенсивности которого можно судить о наличии и количестве рассматриваемого элемента.

Многоэлементность, экспрессность, низкие пределы обнаружения, возможность определения многих элементов в малых пробах и анализа на расстоянии, автоматизация – все это быстро превратило спектральные методы анализа в эффективные методы исследования. В настоящее время спектральный анализ широко используется для идентификации различных углеводородов [14].

***Спектральный анализ** – совокупность методов определения состава объекта, основанный на изучении спектров взаимодействия материи с излучением, включая спектры электромагнитного излучения, радиации, акустических волн; распределения по массам и энергиям элементарных частиц и др. Традиционно различают атомный и молекулярный спектральный анализ, «эмиссионный» по спектрам испускания и «абсорбционный» по спектрам поглощения, а также «масс-спектрометрический» по спектрам масс атомарных или молекулярных ионов.*

Современные методы спектроскопии, согласно [15], можно классифицировать по ряду признаков:

- по типу оптических явлений;
- в соответствии с диапазоном энергии электромагнитного излучения;
- по изучаемым объектам.

По типу оптических явлений различают спектроскопию испускания, поглощения и рассеяния.

В соответствии с диапазонами энергии электромагнитного излучения спектроскопию разделяют на следующие основные виды:

- *рентгеновская спектроскопия;*
- *оптическая спектроскопия (инфракрасная, ультрафиолетовая, лазерная);*
- *радиоспектроскопия (радиочастотная и микроволновая);*
- *γ -спектроскопия.*

По изучаемым объектам спектроскопия подразделяется:

- *ядерная;*
- *атомная;*
- *молекулярная.*

К ядерной спектроскопии (включающей α -, β -, γ -спектроскопию) относится аналитическая мессбауэровская спектроскопия. К атомной спектроскопии относится атомно-эмиссионная, атомно-флуоресцентная, атомно-абсорбционная, рентгенофлуоресцентная, ЭПР-спектроскопия (электронный парамагнитный резонанс) и ЯМР-спектроскопия (ядерно-магнитный резонанс). К молекулярной спектроскопии относятся электронная молекулярная абсорбционная спектроскопия (в УФ- и видимой областях спектра), ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, микроволновая и люминесцентная спектроскопии.

2.1.1. Молекулярная спектроскопия

Методы молекулярной спектроскопии чрезвычайно разнообразны. Разнообразны и решаемые с их помощью задачи – от исследования структуры молекул до анализа сложных многокомпонентных смесей. Согласно [17], в молекулярной спектроскопии можно выделить следующие основные направления:

- *идентификация веществ:* основана на том, что каждое соединение, включая изомеры, имеет свой собственный и только ему присущий спектр излучения; это свойство используется для качественного анализа тех веществ, спектры которых уже известны;
- *количественный анализ:* измерение интенсивностей молекулярных спектров позволяет проводить с очень высокой чувствительностью количественный анализ различных веществ, не разрушая их;
- *структурно-групповой (функциональный) анализ:* систематическое изучение молекулярных спектров веществ с одинаковыми структурными группами, такими, как, например, гидроксильные, карбоксильные, карбонильные и другие, показало, что в их спектрах имеются характерные полосы, с помощью которых можно решать обратную за-

дачу – по характеристичным полосам определять в исследуемом соединении наличие той или иной структурной группы;

- *определение энергетических состояний* (уровней) молекул и связанных с ними таких молекулярных постоянных, как межъядерные расстояния, частоты колебаний, энергии электронных переходов, энергии диссоциации; эти данные важны для расчета термодинамических функций веществ в газовой фазе методами статистической термодинамики, что позволяет определять состав продуктов различных химических реакций, не прибегая к сложным экспериментам;

- *определение строения молекул и вещества*, то есть пространственного расположения ядер и расстояний между ними;

- *кинетические исследования химических реакций*;

- *определение различных тепловых эффектов* (например, теплоты испарения или сублимации, теплоты реакции) по изменению интенсивности спектров в зависимости от температуры вещества.

Принцип молекулярной спектроскопии. Известно, что при прохождении электромагнитного колебания от источника излучения через вещество последнее поглощает лучи только определенной длины волны. В спектре поглощения этого вещества имеются характерные полосы поглощения, соответствующие частотам поглощенных лучей.

Молекула углеводорода обладает определенным запасом внутренней энергии. Эта энергия складывается из энергии взаимодействия электронов с ядрами, энергии колебательного движения атомов, энергии вращательного движения атомов или групп атомов. Энергия взаимодействия электронов с ядрами (энергия электронных переходов) в 10–20 раз превышает энергию колебательных движений внутри молекулы и в 1000 раз энергию вращательных движений.

В зависимости от того, какие лучи электромагнитного спектра пропускать через исследуемые углеводороды, могут возбуждаться либо вращательные движения, либо колебательные, либо переходы, либо все движения одновременно. *Возбуждение того или иного движения в молекуле происходит тогда, когда его частота совпадает с частотой электромагнитного колебания.* Таким образом, в основе молекулярной спектроскопии лежит физическое явление резонанса [5].

Ультрафиолетовая и видимая части спектра. Современный инструментальный вариант молекулярной спектроскопии, реализованный в ультрафиолетовой и в видимой частях спектров, называется *спектрофотометрией*.

Границы видимой области спектра составляют 400...750 нм (*нанометры*, 10^{-7} нм), а в ультрафиолетовой области – ~10...400 нм (табл. 2.1 [15]).

Таблица 2.1

Области электромагнитных волн молекулярной спектроскопии

Область	Частота, Гц	Длина волны	
		в используемых единицах	в метрах
Ультрафиолетовая дальняя зона ближняя зона	$10^{16} \dots 10^{15}$	10...200 нм	$10^{-8} \dots 2 \cdot 10^{-7}$
	$10^{15} \dots 7,5 \cdot 10^{14}$	200...400 нм	$2 \cdot 10^{-7} \dots 4 \cdot 10^{-7}$
Видимая	$7,5 \cdot 10^{14} \dots 4 \cdot 10^{14}$	400...750 нм	$4 \cdot 10^{-7} \dots 7,5 \cdot 10^{-7}$
Инфракрасная ближняя зона средняя зона дальняя зона	$4 \cdot 10^{14} \dots 1,2 \cdot 10^{14}$	0,75...2,5 мкм	$7,5 \cdot 10^{-7} \dots 2,5 \cdot 10^{-6}$
	$1,2 \cdot 10^{14} \dots 6 \cdot 10^{12}$	2,5...50 мкм	$2,5 \cdot 10^{-6} \dots 5 \cdot 10^{-5}$
	$6 \cdot 10^{12} \dots 10^{11}$	50...10 ³ мкм	$5 \cdot 10^{-5} \dots 10^{-3}$
Микроволновая	$10^{11} \dots 10^9$	0,1...10 см	$10^{-3} \dots 0,1$

Поглощение энергии в ультрафиолетовой области обусловлено изменениями энергетического состояния внешних электронов. В молекулах углеводородов электроны находятся на связывающих молекулярных орбиталях. В случае гетероатомных соединений (серосодержащих, кислородсодержащих, азотсодержащих) электроны имеются также на несвязывающих орбиталях.

В органических соединениях ультрафиолетовое поглощение связано с переходом валентных σ - и π -электронов со связывающих орбиталей на разрыхляющие (нестабильные), а также с переходами электронов неподеленных пар гетероатомов (n -электронов) типа $n \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$.

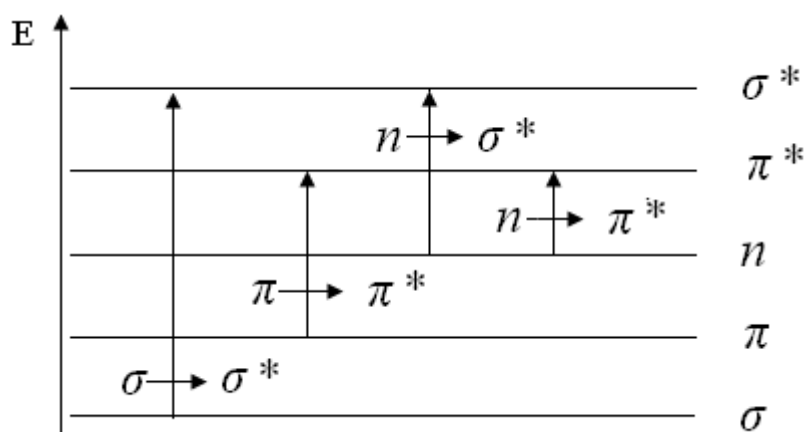


Рис. 2.1. Относительное расположение энергетических уровней молекулярных орбиталей и типы электронных переходов

На рис. 2.1 показаны переходы n - и π -электронов на разрыхляющие орбитали. Через $\sigma \rightarrow \sigma^*$ обозначается переход σ -электронов со связывающей на разрыхляющую орбиталь (σ -электроны – это гибридные электроны, участвующие в образовании простых C–C и C–H связей. Они близко расположены к ядру, прочно с ним связаны, и для их перехода на разрыхляющую σ -орбиталь необходима большая энергия. Такой энергией обладают ультрафиолетовые лучи с длиной волны менее 160 нм (труднодоступная область ультрафиолета, ближняя (вакуумная) зона). Так как в образовании связей в молекулах алканов и нафтенных участвуют только σ -электроны, то, как правило, ультрафиолетовые спектры для данных углеводородов не характерны.

Через $\pi \rightarrow \pi^*$ обозначается переход π -электронов двойных связей непредельных и ароматических углеводородов на разрыхляющие π -орбитали. Эти электроны слабее, чем σ -электроны, связаны с ядром, и для их возбуждения и перехода на разрыхляющие орбитали требуется меньшая энергия. Так, олефины поглощают ультрафиолетовое излучение в области 170...180 нм, а диеновые и ароматические углеводороды дают характерные полосы ультрафиолетовых спектров в области более 200...400 нм.

Примечание. В соответствии со строением углеродного скелета углеводороды делят на алифатические (с открытой углеродной цепью) и циклические (с замкнутой углеродной цепью). В зависимости от типа связей между атомами углерода как алифатические, так и циклические углеводороды делятся на насыщенные, содержащие только s-связи, и ненасыщенные, содержащие как s-, так и p-связи.

К насыщенным углеводородам принадлежат алканы и циклоалканы. Алканы являются насыщенными, или предельными, углеводородами, поскольку все свободные валентности атомов углерода заняты атомами водорода. Простейшим представителем алканов служит метан CH_4 . Начиная с него, можно построить ряд, в котором каждый последующий углеводород отличается от предыдущего на одну группу CH_2 . Общая формула гомологического ряда алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Нафтенны, содержащиеся в нефти насыщенные алициклические углеводороды ряда циклопентана и циклогексана, а также более сложные би- и полициклические углеводороды, имеющие от 2 до 5 циклов в молекуле. **Нафтенны** входят в состав всех нефтей и присутствуют во всех нефтяных фракциях.

Диены (диеновые углеводороды) – ненасыщенные углеводороды с открытой цепью, содержащие в молекуле не менее двух двойных связей и образующие гомологический ряд общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Диеновые углеводороды различаются расположением двойных связей; такое расположение вследствие эффектов сопряжения связей сказывается на их реакционной способности. Существуют три класса диенов:

- Аллены – диены с кумулированными связями, замещённые производные 1,2-пропадиена $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$.
- Сопряжённые диены или 1,3-диены – замещённые производные 1,3-бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

- *Изолированные диены, в которых двойные связи располагаются через две и более простых связи C–C.*

Олефины, алкены, гомологический ряд ненасыщенных углеводородов общей формулы C_nH_{2n} с открытой цепью и одной двойной углерод-углеродной связью, относятся к ациклическим соединениям. Родоначальник ряда этилен $CH_2 = CH_2$, поэтому олефины называют также этиленовыми углеводородами.

Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ облегчается с увеличением длины цепи сопряжения в молекуле, так как для такого перехода требуется меньшая энергия, при этом поглощается волна большей длины. В табл. 2.2 приведены значения длин волн, соответствующие максимумам поглощения в УФ-спектрах для углеводородов, молекулы которых содержат различное число сопряженных двойных связей.

Таблица 2.2

Значения длин электромагнитных волн углеводородов в ультрафиолетовой области

Углеводород		Число сопряженных связей	Длина волны, нм
название	формула		
Этилен	C_2H_4	1	162
Бутадиен	C_4H_6	2	217
Бензол	C_6H_6	3	203, 255
Нафталин	$C_{10}H_8$	5	228, 286, 314
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	7	258, 356, 380

На рис. 2.2 приведен УФ-спектр нафталина и антрацена, увеличение числа сопряженных связей в молекуле углеводорода приводит к смещению спектра в длинноволновую область.

В случае гетероатомных соединений нефти алифатического ряда ультрафиолетовые спектры возникают в результате $n \rightarrow \sigma^*$ перехода неподеленных пар электронов гетероатомов. Полосы поглощения находятся в коротковолновой области, менее 200 нм. Если гетероатом находится рядом с двойной связью или ароматическим ядром, то поглощение происходит в области 200...300 нм [5, 14, 16].

Поскольку спектры поглощения в УФ- и видимой областях связаны с электронными переходами, то эти спектры называются также *электронными спектрами*.

Характерной особенностью молекулярных электронных спектров поглощения, резко отличающей их от других спектров, является широкополосная структура, обусловленная наложением множественных переходов. Лишь в некоторых случаях, например для простых молекул в газовой фазе, а также иногда в растворах в малополярных растворителях, спектры

поглощения сохраняют относительно узкополосную структуру (несколько нанометров) отдельных электронно-колебательных переходов. В подавляющем случае (в том числе для углеводородов нефти) типичная ширина полос спектров поглощения в УФ-области и видимой областях составляет десятки нанометров (табл. 2.1), поэтому такие спектры со слабо выраженной структурой (чем меньше ширина полос, тем более выражена структура вещества) малоинформативны с точки зрения качественного анализа. Поэтому идентификация веществ по их УФ- и видимым спектрам поглощения имеет довольно ограниченное применение [15]. Для этого значительно целесообразнее использовать спектроскопию в ИК-области, методы атомной спектроскопии, которые зачастую обладают более высокой чувствительностью и селективностью.

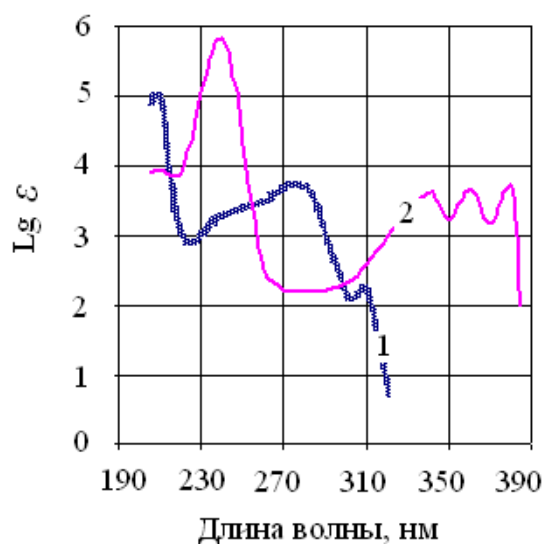


Рис. 2.2. Ультрафиолетовые спектрограммы углеводородов:
1 – нафталин; 2 – антрацен; $Lg \epsilon$ – логарифм молярного коэффициента поглощения

Инфракрасная спектроскопия и спектры комбинационного рассеяния. Область электромагнитного спектра связана с колебаниями атомов в молекулах. Колебательные движения могут быть:

- линейными (валентными);
- деформационными;
- групповыми.

Линейные колебания проходят вдоль связи. При деформационном колебании меняются углы между валентностями (рис. 2.3, 2.4 [5]).

Групповые колебания – это колебания скелета органической молекулы. Например, колебания цепочки из метиленовых групп в молекуле n -алкана, колебания третичной бутильной, изопропильной и других групп.

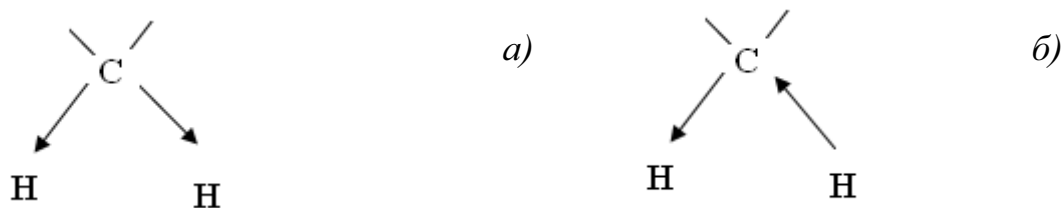


Рис. 2.3. Валентные колебания: а) симметричное; б) асимметричное

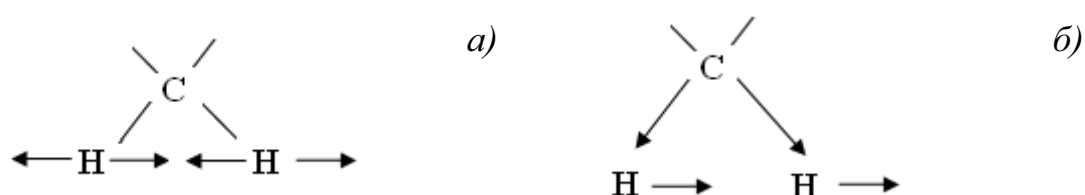


Рис. 2.4. Деформационные колебания: а) симметричное; б) асимметричное

Колебательные спектры регистрируются как в форме инфракрасных спектров (ИК), так и спектров комбинационного рассеяния (КР).

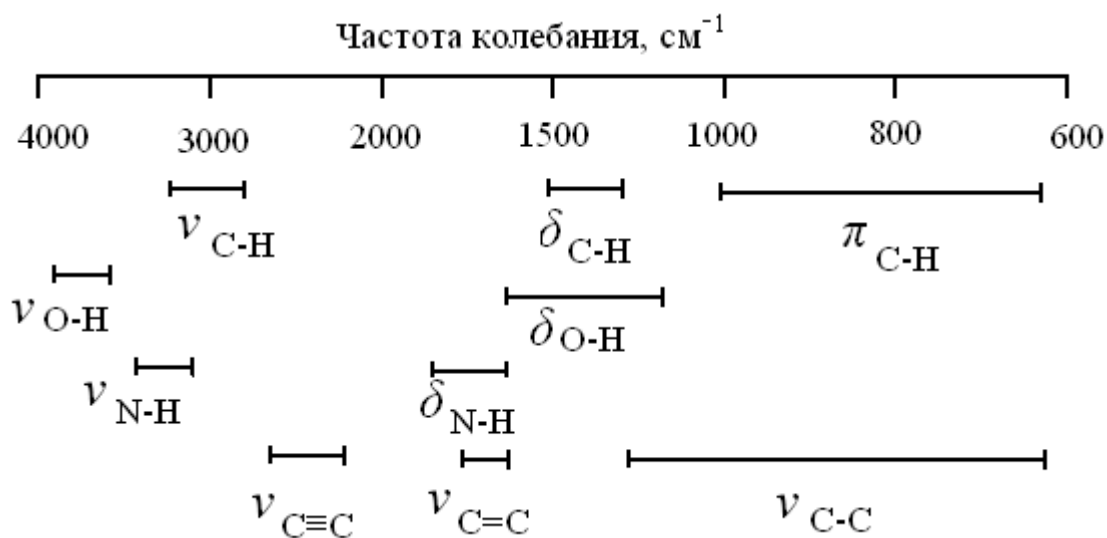


Рис. 2.5. Характеристические частоты функциональных групп в органических соединениях

В инфракрасной области, в отличие от средней УФ-области, поглощают все органические соединения. Каждая структурная группа характеризуется своим набором полос поглощения, число, положение и интенсивность которых зависит в большей или меньшей степени от состава остальной части молекулы. Обычно инфракрасные спектры органических соединений изучают в диапазоне 1...25 мкм (ближняя и средняя зоны, табл. 2.1).

Каждому веществу присущ свойственный только ему набор полос, и не существует двух веществ, которые имели бы одинаковые колебательные спектры. В настоящее время имеются специальные атласы ИК-спектров для различных классов соединений. На рис. 2.5, в табл. 2.3. представлены характеристические частоты некоторых функциональных групп в органических соединениях.

Таблица 2.3

Характеристические частоты колебаний некоторых групп

<i>Группа (тип колебаний)</i>	<i>Волновое число, см⁻¹</i>
O–H (валентные)	3350...3250
N–H (валентные)	3460...3280
C–H (валентные)	2980...2850
C–C (валентные)	2300...2100
C=O (валентные)	1870...1650
C=N (валентные)	1620...1560
C=C (валентные)	1645...1615
N–H (деформационные)	1650...1590
C–H (деформационные)	1470...1360
O–H (деформационные)	1440...1260

Для идентификации молекул органических веществ особое внимание уделяют области спектра (по данным [5, 14, 15]) в пределах от 600 до 1300...1400 см⁻¹. В эту область попадают полосы, отвечающие колебаниям одинарных связей C–C, C–N, C–O и многим деформационным колебаниям. В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесение полос спектрограмм к отдельным связям невозможно, однако весь набор полос в этой области спектра является характеристикой ядерного скелета молекулы в целом. Эту область называют областью пальцев. По колебательным спектрам в этой области можно идентифицировать даже изомеры (рис. 2.6, 2.7).

Для регистрации инфракрасных спектров применяют разнообразные методики. Идентификация неизвестного вещества по ИК-спектру заключается в сопоставлении его спектра с эталонным. Учитывая, что колебательные спектры, зарегистрированные на различных спектрометрах или в различных условиях, могут отличаться между собой, важнейшим условием сравнения спектров является стандартизация условий их регистрации. Информационно-поисковые системы, созданные на базе современной вычислительной техники, позволяют отыскать нужный спектр в атласе.



Рис. 2.6. Инфракрасные спектры n-гексана

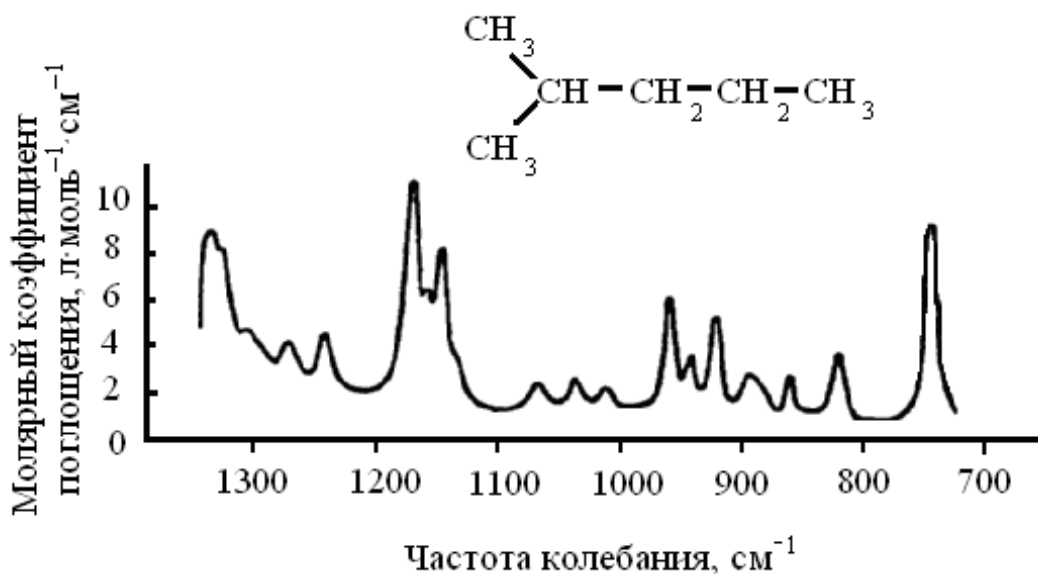


Рис. 2.7. Инфракрасные спектры 2-метилпентана

Примечание: ИК-спектры записывают в координатах либо «молярный коэффициент поглощения – частота колебания (волновое число)» [2,15], либо в координатах «процент поглощения (пропускания) – частота колебания (волновое число)» [5]. Процент пропускания определяется из соотношения

$$\frac{J}{J_0} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где J – интенсивность излучения, прошедшего через слой исследуемого вещества;

J_0 – интенсивность падающего излучения.

Процент поглощения равен следующему соотношению:

$$100 - \frac{J}{J_0} \cdot 100. \quad (2.2)$$

Газообразные образцы исследуют в специальных газовых кюветах. Газовая кювета представляет собой цилиндр длиной около 10 сантиметров с прозрачными в ИК-излучении окнами из бромистого калия (KBr) или фторида кальция (CaF_2) на торцах и вакуумными кранами для наполнения исследуемым газом и его откачки (рис. 2.8 [17]).

Существуют многоходовые кюветы (рис. 2.9, табл. 2.4), в которых с помощью зеркал обеспечивается многократное прохождение пучка лучей через слой газа. В таких кюветах общая длина пути пучка лучей через исследуемый газ может составлять от 1 до 10 м.



Рис. 2.8. Газовая кювета из нержавеющей стали с никелевым покрытием:
1 – входной и выходной вентили;
3 – окна диаметром 40 мм



Рис. 2.9. Кювета газовая многоходовая от 0,8 до 4,8 м

Таблица 2.4

Технические характеристики газовой многоходовой кюветы

Параметр	Значение
Тип газовой кюветы	многоходовая, 3-зеркальная
Длина оптического пути	4,8 м
Материал покрытия зеркал	Al
Материал окон кюветы	KBr
Материал кюветы	стекло, алюминиевый сплав
Рабочий диапазон давлений	1,3 атмосферы
Тип газовых вентилей	сильфонный, нерж. сталь
Объем кюветы	2,4 л
Габариты	145×125×455 мм
Масса	3,5 кг

Чистые жидкости исследуют в виде тонких пленок, получаемых сдавливанием капли жидкости между двумя пластинами (рис. 2.10), изготовленными из галогенидов щелочных или щелочно-земельных металлов (CaF_2 , KBr , LiF).



Рис. 2.10. Кювета жидкостная разборная с комплектом прокладок 0,1...1 мм: материал окон KBr и CaF_2



Рис. 2.11. Кювета жидкостная разборная 10, 20, 40 мм: окно диаметром 40 мм (материал окон KBr и CaF_2)

Исследуемый раствор (образец-растворитель) помещают в кюветы. В качестве растворителей применяют свободные от влаги жидкости, прозрачные в тех областях спектра, где ожидается появление спектральных полос. Наиболее часто применяемые: бензол, хлороформ, тетрахло- рэтилен, диоксан. Растворы вводятся и удаляются из кюветы через специальные отверстия. Существуют кюветы регулируемой толщины. В таких кюветах прокладка отсутствует. Одно окно кюветы закреплено, другое, находящееся в поршневом уплотнении, перемещается с помощью специального винта, что позволяет плавно менять толщину поглощающего слоя от 0,01 до 1 мм и более.

С помощью колебательных спектров можно проводить качественный анализ смесей веществ неизвестного или частично известного состава. Если требуется определить примесь в каком-либо веществе, то можно в канал сравнения ИК-спектрометра поместить кювету регулируемой толщины с основным веществом и, плавно меняя толщину кюветы, полностью скомпенсировать поглощение основного вещества.

Спектры комбинационного рассеяния образуются, если вещество облучать монохроматическим светом. Сущность этого явления заключается в том, что в спектре монохроматического света, рассеянного молекулами какого-либо вещества, наряду с линией, соответствующей начальной частоте падающего света, появляются новые линии, положение которых зависит от структуры молекулы.

В соответствии с теорией о квантовой природе света эти явления могут быть истолкованы следующим образом. Световой квант, имея частоту ν , обладает энергией $h\nu$, где h – постоянная Планка (по современным данным $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Молекула, совершающая собственное колебание, обладает добавочной энергией hm , по сравнению с молекулой, не находящейся в состоянии колебания. Если световой квант столкнется с колеблющейся молекулой, то он может позаимствовать у последней ее добавочную энергию hm . В этом случае падающий свет рассеивается при повышенной частоте и в спектре КР появляется полоса, называемая *антистоксовой полосой*.

При столкновении с молекулой, не находящейся в состоянии колебания, световой квант может передать этой молекуле энергию hm , необходимую для возбуждения ее колебания. В результате падающий свет рассеивается при пониженной частоте и в спектре КР появляется *стоксова полоса*.

Для наблюдения спектров КР необходимо сконцентрировать интенсивный пучок света на изучаемом объекте. В качестве источника возбуждающего света *применяют лазерный луч*. Рассеянный свет фокусируется и попадает в спектрограф, где спектр КР регистрируется фотографическим или фотоэлектрическим методами.

Энергия фотонов возбуждающего света $h\nu$ должна быть меньше энергии электронного возбуждения молекулы, иначе может возникнуть флуоресценция. Кроме флуоресценции, существенной помехой при изучении спектров рассеяния является окраска исследуемого вещества. В первом случае в спектре появляются широкие полосы, которые совершенно маскируют слабые линии спектра рассеяния (перекрытие спектров КР), а во втором случае само вещество поглощает часть спектра.

Некоторые вещества (нитробензол, фурфурол и др.) обладают способностью «тушить» флуоресценцию, и их иногда добавляют в ограниченном количестве к изучаемой жидкости, флуоресценцию которой не удастся устранить обычными методами.

При соблюдении указанных выше предосторожностей удастся получить хорошие спектрограммы и определить частоты колебаний молекул изучаемых веществ. В случае анализа неизвестной смеси сопоставляют значения частот, полученных в результате промера и расчета спектрограмм, с известными частотами тех индивидуальных углеводов, присутствие которых в данной смеси можно предполагать.

Следовательно, необходимой предпосылкой анализа является знание спектров рассеяния возможно большего числа индивидуальных углеводов, которые должны служить эталонами для сравнения с ана-

лизируемым веществом. За последние годы более или менее полно изучены спектры примерно двух тысяч соединений. Однако этого количества далеко не достаточно, и работу еще нельзя считать завершенной.

Наряду с качественным определением присутствия отдельных индивидуальных углеводов в анализируемом веществе метод КР дает возможность судить о групповом составе углеводородной смеси на основании принципа «характеристических частот».

Под последними понимают частоты, характерные для какой-либо внутримолекулярной связи ($C = C$, $C \equiv C$, CO и др.). Существование частот, характерных для определенных связей, доказывается большим экспериментальным материалом, который позволяет успешно использовать его для решения ряда конкретных задач.

Согласно [15, 16], для ИК- и КР-спектроскопии характерно следующее: колебания, симметричные относительно центра симметрии, активны в спектре КР и не активны (не наблюдаются) в ИК-спектре. Колебания, асимметричные относительно центра симметрии, активны в ИК-спектре и не активны в спектре КР.

Колебательные спектры многоатомных молекул весьма сложны. Многокомпонентность состава нефтяных систем обуславливает сложную картину перекрывания и наложения полос поглощения с искажением их формы и интенсивности. Поэтому идентификация отдельных связей (групп) – это непростая задача. Возможности ИК- и КР-спектроскопии расширяются по мере развития методов разделения нефти на однотипные группы компонентов.

Люминесценция. В люминесцентной спектроскопии измеряется интенсивность излучения, испускаемого атомами или молекулами вещества при их переходе из возбужденного состояния в основное. Люминесценция бывает двух типов: флуоресценция и фосфоресценция. При флуоресценции атом или молекула переходят в основное состояние из короткоживущего возбужденного состояния. Она наблюдается почти сразу после поглощения, быстро спадает и исчезает в результате столкновений излучающей молекулы с другими молекулами в растворе (тушение флуоресценции). Фосфоресценция наблюдается при переходе молекулы в основное состояние из относительно долгоживущего возбужденного состояния, так что между поглощением света и испусканием может пройти относительно много времени. Для фосфоресценции характерны большая длина волны излучения, меньшая высота пиков и большее влияние матрицы. Флуоресцентные измерения более избирательны, чем спектрофотометрические, поскольку зависят сразу от двух длин волн: поглощаемого и испускаемого света.

Интенсивность флуоресценции связана с интенсивностью поглощенного света следующим соотношением: $I_{\text{исп}} = kI_{\text{погл}}$. Это соотношение

линейно относительно концентрации только при малых ее значениях: $I_{\text{исп}} = k\epsilon I_{\text{погл}} C$. Здесь k и $k\epsilon$ – константы, характеризующие свойства молекулы, связанные с поглощением и испусканием излучения, а C – концентрация определяемого вещества. Флуоресцентный анализ позволяет измерять в 1000 раз меньшие концентрации, чем спектрофотометрический. Это связано с характером сигнала, определяемого в том и другом случаях: во флуоресцентных измерениях нужно зарегистрировать небольшую разницу между двумя слабыми сигналами, а при измерениях поглощения – между сильными, что гораздо сложнее.

Если свет испускается в результате химической реакции, то процесс называют хемилюминесценцией. Интенсивность излучения зависит от скорости химической реакции, а последняя, в свою очередь, от концентрации. Таким образом, измеряя интенсивность хемилюминесценции, можно определить концентрацию соответствующего реагента.

Молекулярную люминесценцию используют для решения тех же задач, что и в спектрофотометрии, поскольку она выгодно отличается от нее высокой чувствительностью и более высокой селективностью. Однако, поскольку веществ, способных к люминесценции, значительно меньше, чем окрашенных, люминесцентную спектроскопию применяют не столь широко, как спектрофотометрию.

2.1.2. Атомная спектроскопия

Методы атомной спектроскопии (табл. 2.5 [15]) являются методами определения элементного состава веществ. Методы атомной спектроскопии основаны на переходах валентных электронов (атомно-эмиссионный метод, атомно-абсорбционный метод, атомно-флуоресцентный метод) или внутренних электронов атомов (рентгеновский фотоэлектронный метод, оже-электронный метод, метод рентгенофлуоресцентного анализа, метод рентгеноэмиссионного анализа) из одного состояния в другое. Эти процессы в ряде случаев могут быть сопряжены с испусканием атомом одного или нескольких электронов (*ионизация*).

Одна из особенностей атомных спектров – это их линейная структура. Поэтому атомные спектры весьма информативны. Положения линий индивидуальны для каждого элемента и могут быть использованы для качественного анализа. Методы атомной спектроскопии можно использовать для обнаружения и определения одновременно нескольких элементов, то есть для многоэлементного анализа.

Методы атомной спектроскопии делятся на 2 группы:

- *оптическая;*
- *рентгеновская.*

В методах оптической спектроскопии используют излучение УФ и видимой области оптического диапазона. Оно соответствует изменению энергии валентных электронов. Строение уровней валентных электронов для свободных атомов и молекул совершенно различно, поэтому для получения оптических атомных спектров необходима предварительная *атомизация пробы* (перевод ее в газообразное атомарное состояние). Для этого используют *атомизаторы* – источники высокой температуры различной конструкции.

Переходы валентных электронов осуществляются с участием вакантных электронных орбиталей. Взаимодействие вещества с излучением оптического диапазона, как правило, не сопровождается ионизацией атомов. Поэтому для оптического диапазона характерны только методы атомно-эмиссионной, атомно-флуоресцентной и атомно-абсорбционной спектроскопии.

В методах рентгеновской спектроскопии используют излучение рентгеновского диапазона, соответствующее изменению энергии внутренних электронов. Методы рентгеновской спектроскопии делятся:

- *на рентгеновские методы;*
- *методы рентгеновской электронной спектроскопии.*

Структуры энергетических уровней внутренних электронов в атомарном и молекулярном состояниях очень близки. Поэтому в рентгеновских методах *атомизация пробы не требуется*.

Поскольку все внутренние орбитали в атомах заполнены, то переходы внутренних электронов возможны только при условии предварительного образования вакансии вследствие ионизации атома. Такая ионизация происходит под действием внешнего источника рентгеновского излучения или пучка высокоэнергетических электронов. Электрон, испускаемый атомом вследствие ионизации, называют *фотоэлектроном* или *вторичным электроном*. В результате внутриатомных электронных переходов возможна эмиссия еще одного электрона, называемая *оже-электроном*. Таким образом, взаимодействие вещества с излучением рентгеновского диапазона всегда сопровождается ионизацией атомов. Поэтому при использовании рентгеновского излучения возможна регистрация как *электромагнитных*, так и *электронных* спектров – распределений, соответственно, фотонов и испускаемых электронов по их энергиям.

К рентгеновским методам спектроскопии электромагнитного излучения относят рентгеноэмиссионный, рентгенофлуоресцентный, рентгеноабсорбционный методы анализа. К методам рентгеновской электронной спектроскопии – рентгеновскую фотоэлектронную и оже-электронную спектроскопию.

Таблица 2.5

Классификация основных методов атомной спектроскопии

Метод	Диапазон электромагнитного излучения	Процесс	Способ		
			атомизация	возбуждение	регистрация
Атомно-эмиссионный	оптический	эмиссия фотонов	высокотемпературный	высокотемпературный	электромагнитная
Атомно-флуоресцентный				электромагнитное излучение	
Атомно-абсорбционный		абсорбция фотонов		не требуется	
Рентгеноэмиссионный	рентгеновский	эмиссия фотонов	не требуется	поток электронов	электромагнитная
Рентгенофлуоресцентный				электромагнитное рентгеновское излучение	
Рентгеноабсорбционный		абсорбция фотонов		не требуется	
Рентгеновский фотоэлектронный	регистрация электронного спектра с кинетической энергией электронов до 1500 эВ	эмиссия электронов	не требуется	электромагнитное рентгеновское излучение	электромагнитная
Оже-электронный				поток электронов	

2.1.3. Радиоспектроскопические методы

К радиоспектроскопическим методам (спинрезонансным) относят метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Методы ЭПР и ЯМР имеют много сходных черт. Оба основаны на явлении магнитного резонанса – избирательном поглощении электромагнитного излучения в радиочастотном диапазоне и обусловлены магнитными свойствами частиц (электронов в методе ЭПР и ядер – ЯМР).

Ядерный магнитный резонанс – это резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. Ненулевым ядерным магнитным моментом обладают ядра ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P и другие. ЯМР обычно наблюдается в однородном постоянном магнитном поле B_0 , на которое накладывается слабое радиочастотное поле B_1 , перпендикулярное полю B_0 .

Для веществ, у которых ядерный спин $I = 1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P и др.), в поле B_0 возможны две ориентации магнитного дипольного момента ядра μ «по полю» и «против поля». Возникающие два уровня энергии E за счет взаимодействия магнитного момента ядра с полем B_0 разделены интервалом:

$$\Delta E = 2 \mu \cdot B_0. \quad (2.3)$$

При условии, что

$$\Delta E = h \nu_0, \quad (2.4)$$

где h – постоянная Планка,

ν_0 – частота радиочастотного поля B_1 ,

наблюдается резонансное поглощение энергии поля B_1 , названное ЯМР.

Для получения спектров ЯМР образец помещают в сильное однородное магнитное поле и действуют на него радиочастотным излучением. Изменяя частоту генератора, возбуждающего магнитное поле, перпендикулярное к постоянному полю магнита, достигают условия резонансного поглощения энергии.

Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле показывают различные сигналы ЯМР. Отличие такого сигнала ЯМР от сигнала стандартного вещества позволяет определить так называемый химический сдвиг протона (табл. 2.6), который обусловлен химическим строением изучаемого вещества. Этот эффект называется **протонным магнитным резонансом**.

Таблица 2.6

Значения химических сдвигов для протонов различного типа углеводородов

Тип протона	Химический сдвиг, м.д. (эталон: тетраметилсилан)
$R-CH_3$	0,9
$R-CH_2-R'$	1,3
R_3-CH	2,0
$R_2C=CH_2$	5,0
C_6H_5-H	7,3

Расстояние между резонансными сигналами протонов исследуемого образца и стандартного образца зависит от напряженности магнитного поля (или частоты), поэтому химический сдвиг измеряется в относительных единицах – миллионных долях (м.д.) поля или резонансной частоты (рис. 2.12). В качестве стандартного образца используют тетраметилсилан, так как его протоны резонируют в более сильном поле, чем протоны многих других органических соединений.

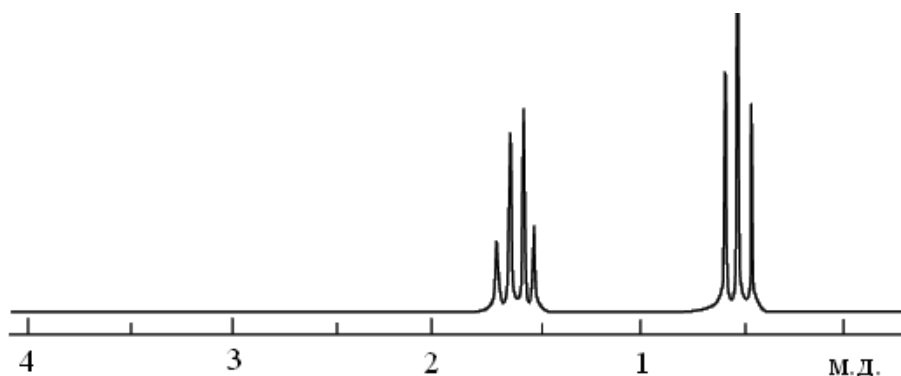


Рис. 2.12. Спектр протонного магнитного резонанса диэтилового эфира

Традиционный метод ЯМР-спектроскопии имеет множество недостатков. Во-первых, он требует большого количества времени для построения каждого спектра. Во-вторых, он очень требователен к отсутствию внешних помех. Как правило, получаемые спектры имеют значительные шумы. В-третьих, он непригоден для создания спектрометров высоких частот (300, 400, 500 и более МГц). Поэтому в современных приборах ЯМР используется метод импульсной спектроскопии, основанной на фурье-преобразованиях полученного сигнала. В настоящее время все ЯМР-спектрометры строятся на основе мощных сверхпроводящих магнитов с постоянной величиной магнитного поля.

В отличие от традиционного метода ЯМР, в импульсном варианте возбуждение ядер осуществляют не «постоянной волной», а с помощью

короткого импульса большой мощности, продолжительностью несколько микросекунд. Продолжительность импульса выбирают так, чтобы ширина частотной полосы была больше ширины спектра на один-два порядка. Мощность достигает нескольких ватт.

В результате импульсной спектроскопии получают не обычный спектр с видимыми пиками резонанса, а изображение затухающих резонансных колебаний, в котором смешаны все сигналы от всех резонирующих ядер – так называемый «спад свободной индукции». Для преобразования данного спектра используют математические методы, по которым любая функция может быть представлена в виде суммы множества гармонических колебаний.

Пример. ЯМР-анализатор Протон-20М, выпускаемый ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК», г. Йошкар-Ола, является типичным представителем ЯМР-анализаторов Российской промышленности (рис. 2.13).



Рис. 2.13. ЯМР-анализатор Протон-20М

Вещество в пробирке помещается в однородное магнитное поле. Спины ядер вещества начинают прецессировать вокруг направления магнитного поля с частотой ядерного магнитного резонанса. При приложении импульсов слабого радиочастотного излучения ориентация спина ядер изменяется. После окончания действия импульса ядра возвращаются в первоначальное состояние, испуская ЯМР-сигнал, который регистрируется анализатором. Амплитуда сигнала зависит от количества резонирующих ядер, а время ядерной магнитной релаксации от окружающей структуры ядер образца. По амплитуде сигнала и времени релаксации можно судить о физико-химических свойствах исследуемых веществ.

Управление прибором и обработка сигналов осуществляется компьютером, ручные регулировки исключаются. Все измерения выполня-

ются автоматически с помощью компьютера и программного обеспечения. Результаты анализа распечатываются на принтере.

ЯМР-анализатор Протон-20М (табл. 2.7) предназначен для измерения амплитудно-релаксационных характеристик протоносодержащих веществ при контроле показателей качества продукции и параметров технологических процессов, позволяет проводить быстрое и неразрушающее исследование веществ в любом агрегатном состоянии.

Таблица 2.7

Технические характеристики ЯМР-анализатора Протон 20М

Характеристика		Значение
Рабочая частота		20 МГц
Питание от сети переменного тока		220 В 50 Гц
Условия эксплуатации	температура окружающего воздуха	10...35 °С
	влажность относительная (при 25 °С)	20...90 %
Габариты (ширина×высота×длина)	магнитная система	440×270×500 мм
	электронный блок	200×350×420 мм
Масса	магнитная система	не более 70 кг
	электронный блок	не более 12 кг

Ядерный магнитный резонанс изотопа углерода ^{13}C . Кроме протонного магнитного резонанса, для изучения углеводородов нефти большое значение имеет ЯМР стабильного изотопа углерода ^{13}C . Этот изотоп содержится в нефти в количестве 1,1 %. Частота ЯМР ^{13}C значительно отличается от частоты ЯМР протона, что позволяет получать четкие спектры ЯМР ^{13}C . По этим спектрам можно судить о числе типов атомов углерода, занимающих различное положение в молекуле углеводорода (оно равно числу пиков на спектрограмме). Например, у циклогексана – 1 пик, n-гексана – 3 пика, метилциклопентана – 4 пика. Химические сдвиги для атомов углерода, занимающих различное положение в молекуле углеводородов, существенно различаются. Поэтому спектры ЯМР ^{13}C позволяют провести четкую идентификацию углеводородов различных рядов, в то время как спектры ПРМ в случае насыщенных углеводородов несут мало информации из-за слабого различия в химических сдвигах протонов различного типа. На рис. 2.14 приведен спектр ЯМР ^{13}C 3-метилгептана и для сравнения на рис. 2.15 – спектр ПРМ 3-метилгептана.

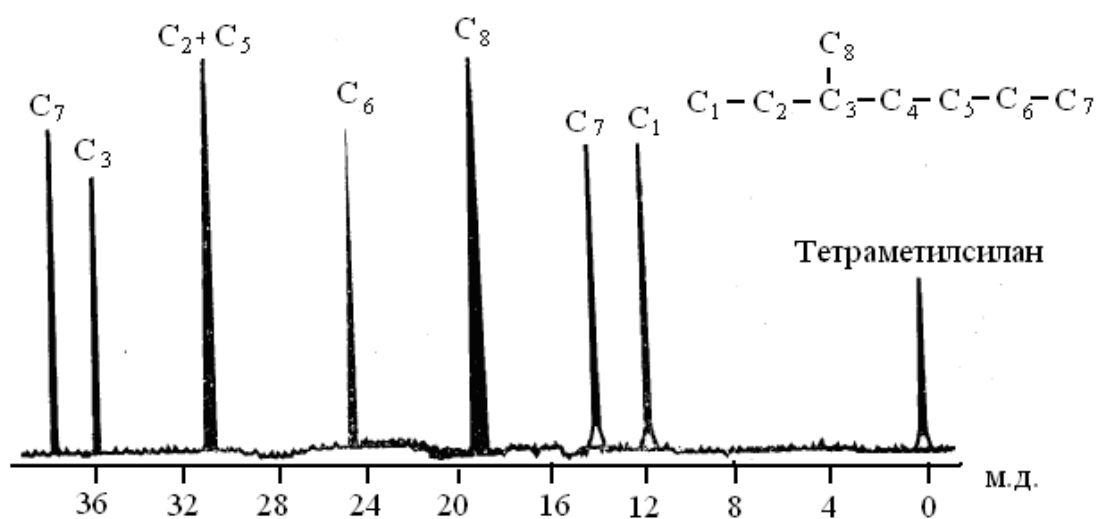


Рис. 2.14. Спектр ЯМР ^{13}C 3-метилгептана

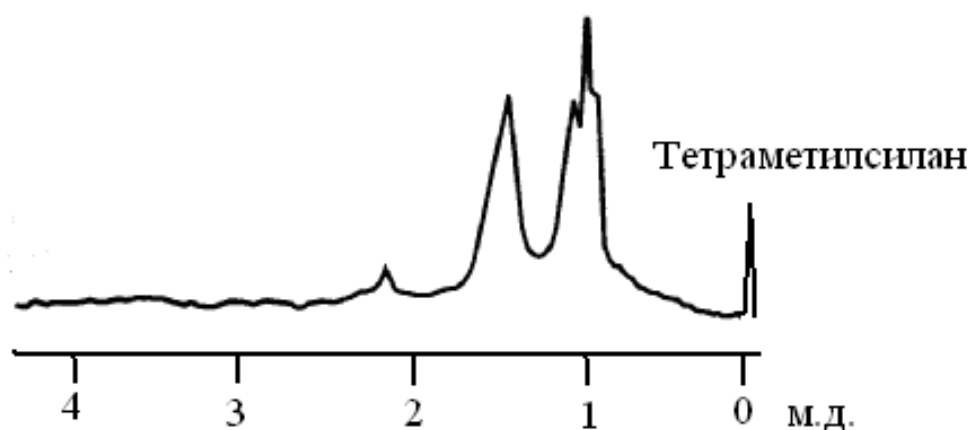


Рис. 2.15. Спектр ПРМ 3-метилгептана

Электронный парамагнитный резонанс – это резонансное поглощение электромагнитной энергии в сантиметровом или миллиметровом диапазоне длин волн веществами, содержащими парамагнитные частицы. Парамагнитными частицами могут быть атомы и молекулы, как правило, с нечётным числом электронов (например, атомы азота и водорода, молекулы NO); свободные радикалы (например, CH_3); ионы с частично заполненными внутренними электронными оболочками (ионы переходных элементов); центры окраски в кристаллах и т. д.

В процессе химических реакций или под действием ионизирующих излучений могут образовываться молекулы, у которых хотя бы один электрон не спарен (незаполненная химическая связь). Эти молекулы называются свободными радикалами.

Известно два основных типа спектрометров, основанных на *непрерывном* и *импульсном воздействии* на образец. Современные спектрометры построены на *принципе импульсного воздействия*, позволяющего получать максимально высокую временную и спектральную разрешающие способности метода ЭПР. Для увеличения чувствительности метода используют высокочастотную модуляцию магнитного поля.

Диапазон регистрации ЭПР определяется частотой ν или длиной волны λ сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения при соответствующей напряженности магнитного поля.

Спектры ЭПР снимают, воздействуя на образец, помещенный в сильное магнитное поле, СВЧ-полем микроволнового генератора, создающего переменное магнитное поле и находящегося в постоянном внешнем магнитном поле. Постепенно увеличивают напряженность постоянного магнитного поля, пока не произойдет поглощение образцом энергии резонатора, то есть пока не наступит резонанс.

ЭПР-спектр (рис. 2.16) представляет собой одиночный сигнал, интерпретация которого сводится к расчету числа парамагнитных центров N_x в образце путем сравнения производной кривой поглощения образца и эталона (*α -дифинил- β -пикрилгидразил, сахарный уголь*).

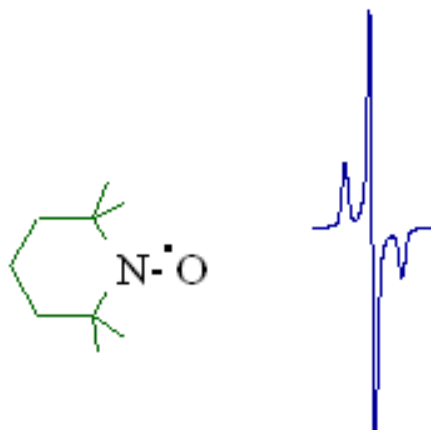


Рис. 2.16. Спектр ЭПР нитроксильного радикала при частоте излучения СВЧ 3 ГГц

В современных ЭПР-спектрометрах записывается не сама кривая поглощения (как в спектрах ЯМР), а ее первая и вторая производные. Это связано, во-первых, с большей чёткостью проявления отдельных линий в сложных спектрах, и во-вторых, с техническими удобствами регистрации первой производной (рис. 2.17).

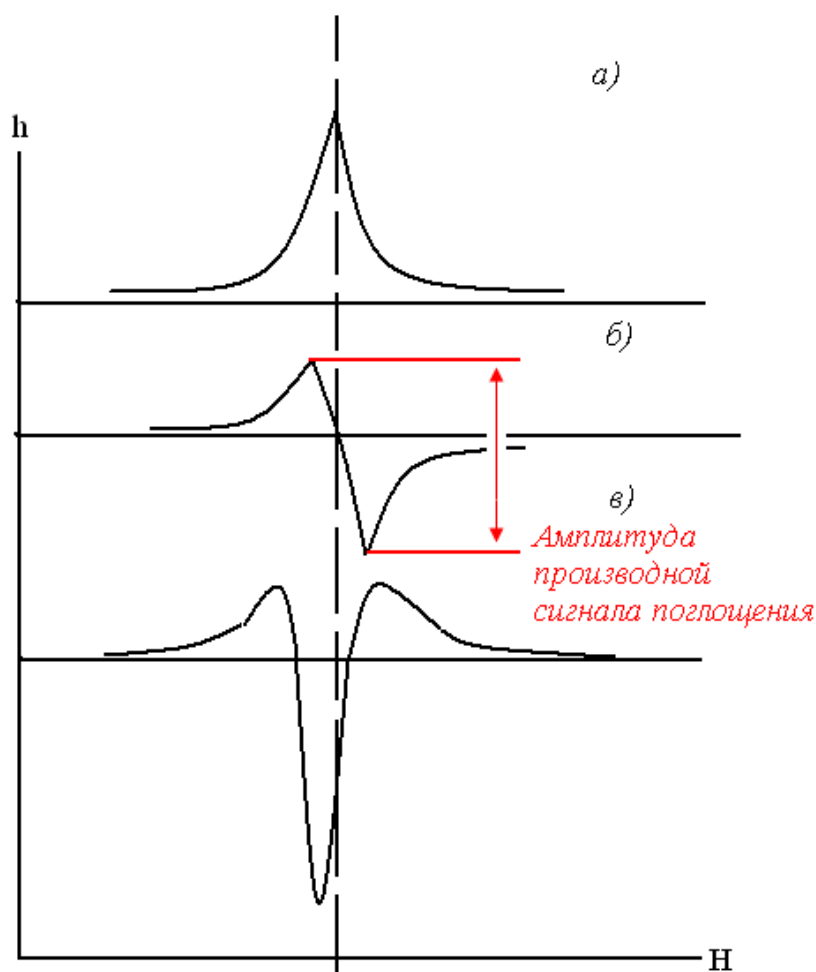


Рис. 2.17. Сигнал ЭПР: а – кривая поглощения ЭПР, б – первая производная поглощения, в – вторая производная поглощения

Нефти обладают парамагнетизмом благодаря тому, что в их состав входят смолисто-асфальтеновые вещества. Нефтяные смолы, асфальтены и нефтяные порфирины могут содержать в своем составе комплексно-связанные металлы с переменной валентностью, чаще всего это ванадий, спин ядра которого $J = 7/2$. Если неспаренный электрон будет находиться вблизи ядра ванадия, то его сигнал расщепляется на 8 линий (рис. 2.18 [18]):

$$N = 2nJ + 1, \quad N = 2 \times 1 \times 7/2 + 1, \quad (2.5)$$

где J – спин ядра;

n – количество эквивалентных ядер.

Ширина сигнала ЭПР отражает степень уплотнения структуры асфальтенов и смол: чем она выше, тем меньше ширина сигнала.

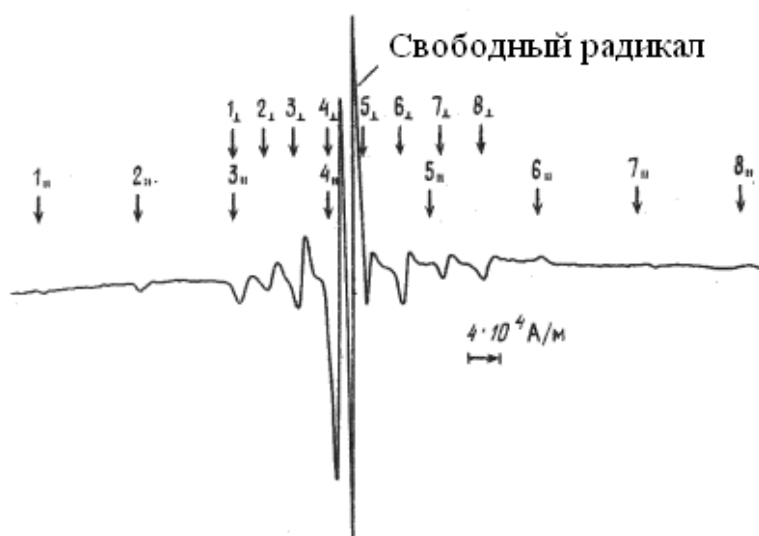


Рис. 2.18. Спектр ЭПР нефти месторождения Юго-Восточное Кмышитовое: линии 1–8 характеризуют оксованадиловые катионы VO^{2+} ; из двух интенсивных центральных линий линия в низком поле относится к наибольшему пику сверхтонкой структуры VO^{2+} , а высокополевая одиночная линия – к угольному свободному радикалу

2.2. Хроматографические методы исследования углеводородов

Обычно анализируемый образец состоит не из одного вещества, а из смеси веществ. Одни из них представляют интерес для исследователя, другие являются примесями, осложняющими анализ. И хотя существуют аналитические методики, позволяющие проводить анализ сложных смесей, всегда легче работать с чистым веществом. Для получения чистых веществ используют хроматографические методы, широко применяющиеся как для разделения веществ, так и для их идентификации и количественного определения.

Хроматографическое разделение основывается на различии таких свойств веществ, как летучесть, полярность, размер молекул, заряд. От них зависит распределение веществ между подвижной и неподвижной фазами, которые присутствуют в каждой хроматографической методике. Происходит распределение одного из нескольких веществ между двумя фазами (например, между твердым телом и газом, между двумя жидкостями и др.), причем одна из фаз постоянно перемещается, т. е. является подвижной.

При контакте с поверхностью неподвижной фазы компоненты смеси распределяются между подвижной и неподвижной фазами в соответствии с их свойствами. Устанавливается динамическое равновесие, вследствие чего молекулы разделяемой смеси часть времени находятся в

неподвижной фазе, а часть в подвижной фазе. Соответственно, вдоль хроматографической системы движутся только те молекулы, которые находятся в подвижной фазе (рис. 2.19). Вследствие различного сродства веществ к подвижной и неподвижной фазам, скорость их движения через хроматографическую систему будет различна.

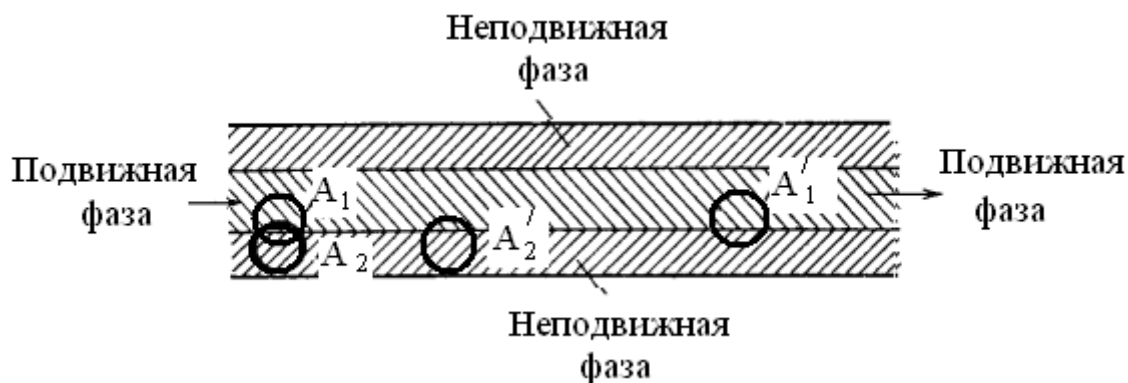


Рис. 2.19. Движение молекул вдоль хроматографической системы

Подвижную фазу, вводимую в слой неподвижной фазы, называют **элюентом**, а подвижную фазу, выходящую из колонки и содержащую разделенные компоненты, – **элюатом**.

Для разделения разных молекул неподвижная фаза должна обладать одним или несколькими из четырех основных свойств:

- физически сорбировать вещества подвижной фазы;
- химически сорбировать вещества подвижной фазы;
- растворять разделяемые вещества;
- иметь пористую структуру.

Согласно [19], **по агрегатному состоянию фаз** хроматографию разделяют на газовую, жидкостную и сверхкритическую флюидную.

Газовая хроматография включает *газожидкостную* и *газотвердофазную*. Жидкостная хроматография – *жидкостно-жидкостную*, *жидкостно-твердофазную* и *жидкостно-гелевую*. Известна флюидно-жидкостная хроматография. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

По технике выполнения хроматографию можно разделить на *колоночную* (разделение проводят в специальных колонках, рис. 2.20) и *плоскостную*, когда разделение проводят на специальной бумаге (*бумажная хроматография*) или в тонком слое сорбента (*тонкослойная хроматография*).

Колонки, используемые для хроматографирования образцов, разделяются:

- на насадочные, заполненные зернистым твердым материалом (мелкие шарики), либо являющимся разделительной средой, либо служащим носителем неподвижной жидкой фазы;
- капиллярные, внутренние стенки которых покрыты пленкой неподвижной жидкости или слоем твердого адсорбента (поглотитель).

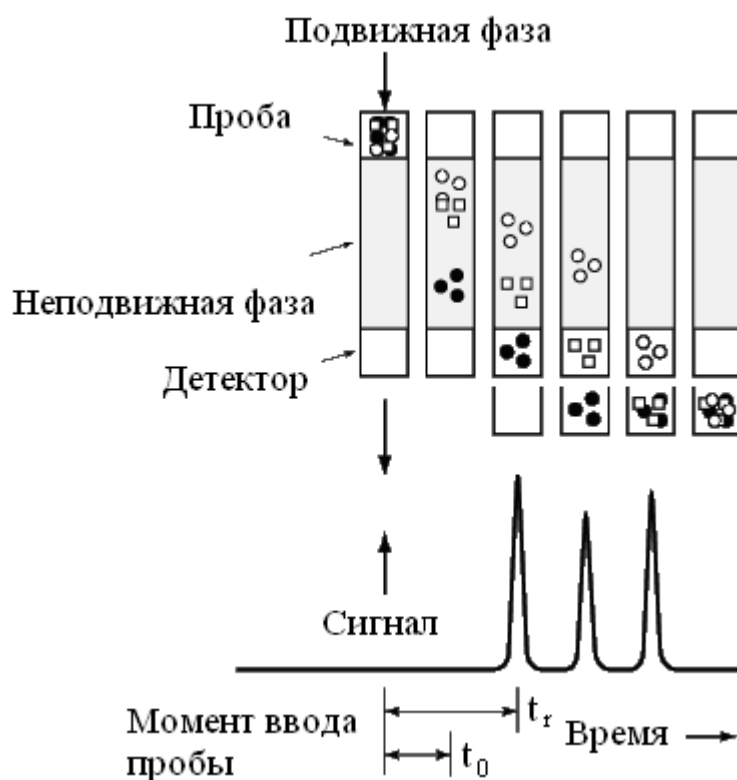


Рис. 2.20. Колоночная хроматография

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата можно выделить несколько видов хроматографии:

- *распределительная хроматография*, основанная на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газо-жидкостная хроматография) или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;
- *ионообменная хроматография*, основанная на разной способности веществ к ионному обмену;
- *адсорбционная хроматография*, основанная на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом;
- *эксклюзионная хроматография*, основанная на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ;

- *аффинная хроматография*, основанная на специфических взаимодействиях, характерных только для некоторых биологических и биохимических процессов.

При анализе углеводов широко используют первые три вида хроматографии. Дадим их определения.

Адсорбционная хроматография. Неподвижная фаза представляет собой твердое вещество, на активных центрах которого адсорбируются молекулы определяемых веществ. Разделение может быть основано на различиях их полярностей: чем полярнее вещество, тем сильнее оно адсорбируется на неподвижной фазе и дольше задерживается на ней.

Распределительная хроматография. Неподвижная фаза представляет собой текучее вещество, нанесенное на твердый носитель или химически связанное с ним. Компоненты смеси, пропускаемой через колонку, разделяются вследствие разной растворимости в неподвижной фазе. Как в газовой, так и в жидкостной распределительной хроматографии используют неподвижные фазы с разной полярностью и другими химическими свойствами, от которых зависит растворимость определяемых веществ. Одна из разновидностей распределительной хроматографии – газожидкостная хроматография (ГЖХ) с жидкой неподвижной фазой и газовой подвижной.

Ионообменная хроматография. Неподвижной фазой является ионит – твердое, практически нерастворимое в воде и органических растворителях вещество, содержащее ионогенные функциональные группы, способные обменивать свои ионы на ионы, присутствующие в подвижной фазе. Для разделения анионов (органических кислот, аминокислот или хлорид-, нитрат-, сульфат-ионов) используются аниониты, содержащие аминогруппу или четвертичный аммоний. В состав катионитов, применяемых для разделения катионов (аминокислот или ионов металлов), входят карбоновые или сульфокислоты.

По способу получения хроматограмм хроматографию различают элюентную, вытеснительную и фронтальную.

Элюент (подвижная фаза) – это растворитель или смесь растворителей, предназначенная для прокачки анализируемой смеси через хроматографическую колонку.

Элюентная хроматография заключается в следующем. Через колонку пропускают элюент, вводят пробу, затем снова пропускают подвижную фазу. В процессе движения по колонке компоненты смеси разделяются на зоны. Эти зоны поочередно выходят из колонки, разделенные зонами чистого растворителя. При этом разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разными скоростями, например в соответствии с их сорбируемостью. Если скорости перемещения компонентов достаточно различаются, то на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемый компо-

нент, затем следующий и т. д. В этом случае хроматограмма представляет собой несколько пиков. Данный способ хроматографирования является наиболее распространенным в современном хроматографическом анализе.

Вытеснительная хроматография основана на применении раствора вещества (вытеснителя), который обладает большей сорбирующей способностью, чем любое из разделяемых веществ. По мере продвижения по колонке элюент вытесняет первое вещество, затем второе и т. д. В результате анализируемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и скорость движения веществ равна скорости движения вытеснителя. Разделяемые вещества и в колонке и в *элюате* (растворе, выходящем из колонки) располагаются последовательно друг за другом. Каждый из компонентов выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента. В связи с этим в результате описанного процесса не получается дискретных локальных полос индивидуальных соединений. Поэтому вытеснительный анализ, как метод разделения, имеет весьма ограниченное применение и крайне редко используется в количественном анализе.

Фронтальная хроматография – это метод разделения, в котором анализируемая смесь непрерывно протекает через слой сорбента. Через некоторое время после начала процесса наименее сорбируемый компонент опережает остальные и выходит в виде зоны чистого вещества раньше всех, а за ним в порядке сорбируемости последовательно располагаются зоны смесей компонентов. То есть только один компонент может быть получен в чистом виде, остальные – не разделяются, поэтому он применяется значительно реже элюентной хроматографии.

2.2.1. Аппаратура для хроматографирования образцов

Хроматографическое разделение проводят на хроматографах, типовая структурная схема которых представлена на рис. 2.21. Основным узел любого хроматографа – это *колонка*, поскольку именно в ней происходит разделение смесей. Колонки бывают металлические, стеклянные и пластиковые (рис. 2.22, 2.23, 2.24). Вблизи от ввода газа в колонку устанавливают устройство для ввода пробы. Чаще всего вводят пробу с помощью шприца, протыкая резиновую мембрану. Анализируемая смесь разделяется в колонке и поступает в *детектор* – устройство, преобразующее результаты разделения в форму, удобную для регистрации и использования. Выходной сигнал детектора записывают в виде хроматограммы, рис. 2.25.

Современные хроматографы включают несколько колонок и различные детекторы, а также автоматические устройства для подготовки и ввода пробы. Присоединенный к хроматографу компьютер обеспечивает быструю обработку информации и большую базу данных.

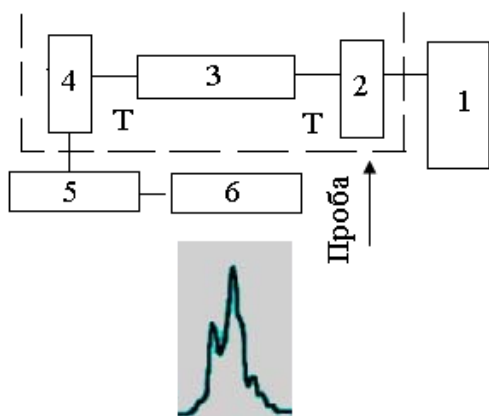


Рис. 2.21. Блок-схема хроматографа:
1 – система подачи подвижной фазы
(баллон с газом, насос жидкой подвиж-
ной фазы); 2 – дозатор; 3 – колонка;
4 – детектор; 5 – компьютер;
6 – самописец; T – термостатируемые
зоны



Рис. 2.22. Металлические
хроматографические колонки



Рис. 2.23. Стекланные
хроматографические колонки



Рис. 2.24. Колонки для газовой
хроматографии

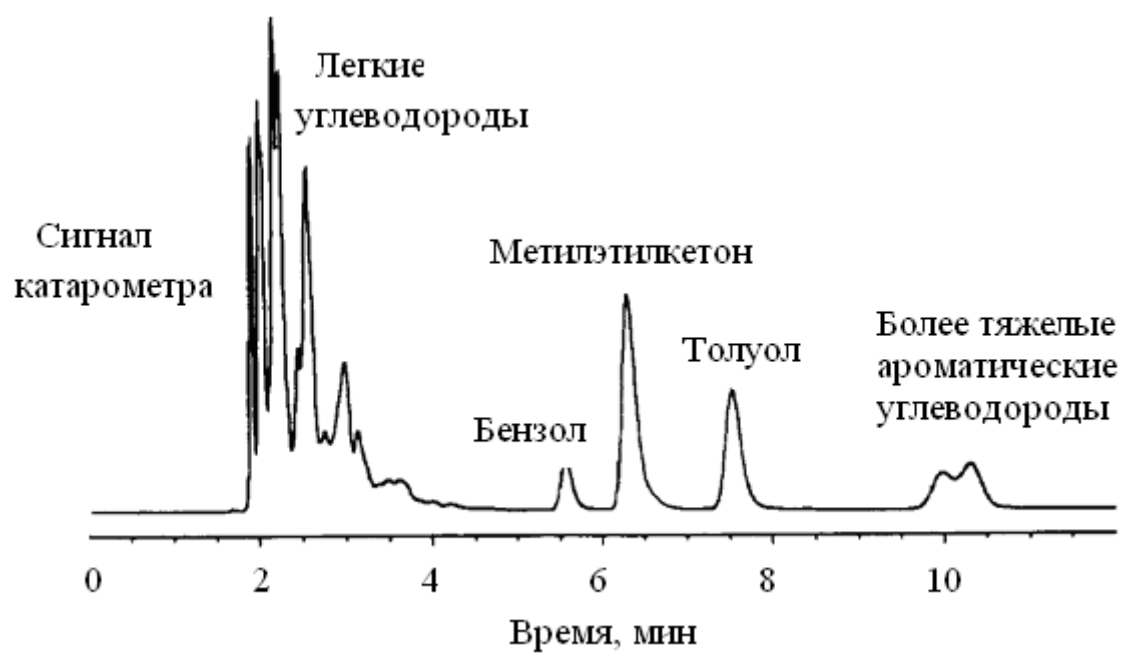


Рис. 2.25. Сигнал детектора, записанный в виде хроматограммы

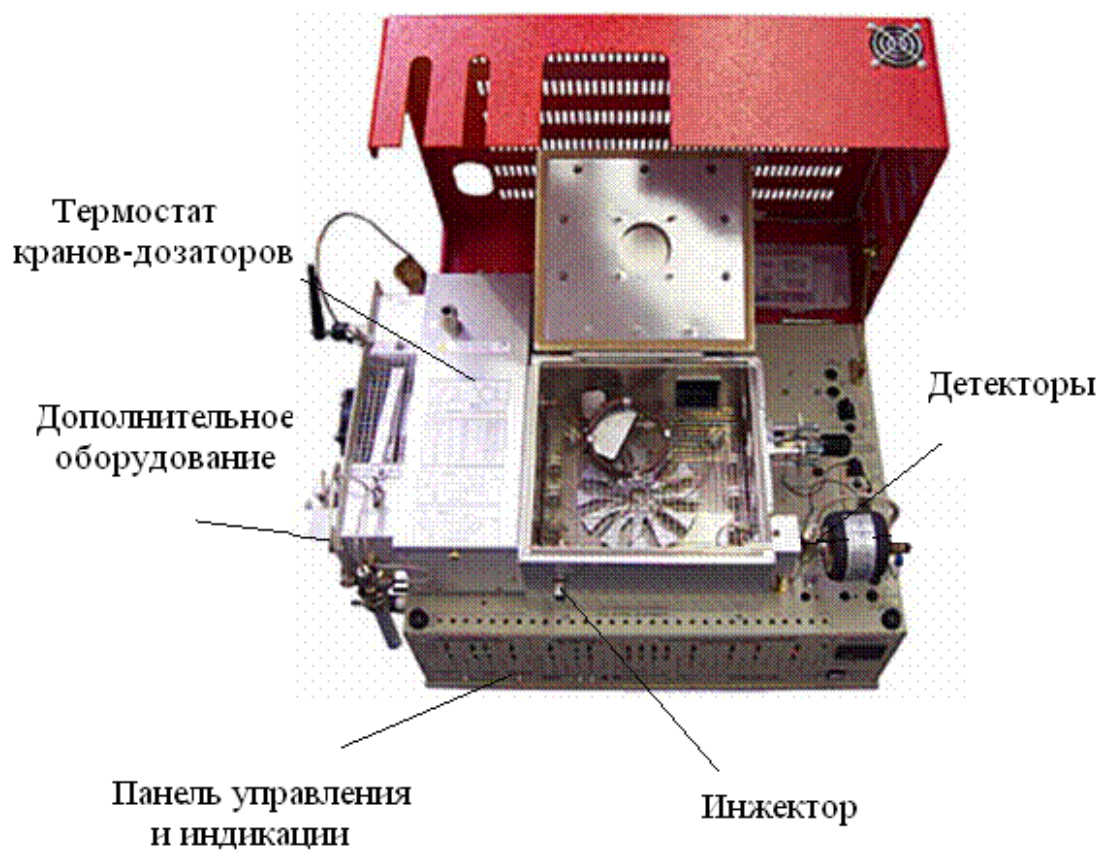


Рис. 2.26. Расположение детектора в хроматографе

По принципу действия различают детекторы *дифференциального* и *интегрального* типа. Первые регистрируют мгновенное значение одной из характеристик (концентрации или потока), вторые суммируют количество вещества за определенный промежуток времени. В газовой хроматографии практически используют только детекторы дифференциального типа.

Основные характеристики детектора:

- *чувствительность (отношение изменения выходного сигнала к изменению концентрации (или массовой скорости) анализируемого вещества, поступающего в детектор);*
- *предел детектирования (обнаружения), за минимально определяемое количество вещества принимают такое количество, которому соответствует удвоенный сигнал шумов детектора;*
- *линейность (сигнал детектора считается линейным, если отношение сигналов детектора, соответствующих двум пробам, пропорционально отношению количества вещества в этих пробах);*
- *воспроизводимость, количественной мерой которой служит стандартное отклонение серии сигналов детектора при вводе в хроматограф одних и тех же проб;*
- *стабильность работы (низкая чувствительность к колебаниям температуры и скорости потока жидкости).*

В газовой и жидкостной хроматографии выбор детектора зависит от числа определяемых соединений, их природы и концентрации в смеси и желаемого времени анализа. Для определения большого числа соединений в одном образце используют универсальные детекторы. Если нужно определить несколько соединений, близких по своим свойствам, то используют селективные детекторы. Могут также для решения совместных задач применяться комбинации детекторов.

Одним из наиболее используемых детекторов является **детектор по теплопроводности (катарометр)**, принцип действия которого основан на измерении теплоемкости разных тел. Детектор по теплопроводности (ДТП) является универсальным недеструктирующим детектором. В основу работы ДТП положен процесс передачи тепла от нагретого чувствительного элемента к более холодному корпусу детектора за счет теплопроводности газового потока. С изменением состава газового потока меняется его теплопроводность, т. е. количество тепла, отводимое от чувствительного элемента. Это, в свою очередь, приводит к изменению температуры, а следовательно, и электрического сопротивления чувствительного элемента.

В цилиндрическую полость (рис. 2.27) помещена металлическая спираль (нить сопротивления), нагреваемая в результате прохождения через нее постоянного электрического тока. При протекании через нее с постоянной скоростью газа-носителя температура спирали остается

ся постоянной. Однако если при появлении элюируемого вещества состав газа меняется, то меняется и температура спирали, что и регистрируется прибором.

Особенностью ДТП, по сравнению с другими детекторами, является необходимость продувки его двумя потоками газа-носителя – по рабочей и сравнительной линии, в каждой из которых помещается два чувствительных элемента. Обе линии равноценны и могут быть как рабочими, так и сравнительными. В сравнительную линию ДТП подается, как правило, «чистый» газ-носитель из сравнительной колонки, в рабочую линию подается поток газа-носителя из рабочей (аналитической) колонки. Таким образом, в ДТП производится сравнение теплопроводностей «чистого» газа-носителя и газа-носителя, содержащего разделенные в рабочей колонке анализируемые вещества.

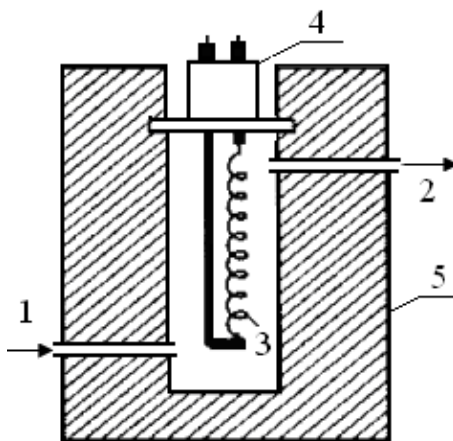


Рис. 2.27. Схема катарометра: 1 – ввод газа из хроматографической колонки; 2 – вывод продуктов в атмосферу; 3 – нить сопротивления; 4 – изолятор; 5 – металлический блок катарометра

Другой распространенный детектор – **пламенно-ионизационный**, схема которого представлена на рис. 2.28. Он гораздо более чувствителен, чем катарометр, но требует подачи не только газа-носителя, но и водорода.

В основе пламенно-ионизационного детектора (ПИД) лежит зависимость электрической проводимости ионизированного газа от его состава. Сигналом детектора является изменение ионного тока, вызванное введением в детектор анализируемого вещества. Газ-носитель в соединении с анализируемой смесью и водородом подается в форсунку горелки, где происходит ионизация. Одновременно горелка выполняет функцию одного из электродов, а нержавеющая пластинка, свернутая в цилиндр, укрепленная на небольшом расстоянии над пламенем, образует второй, собирающий электрод. Детектор представляет собой камеру, в которой поддерживается водородное пламя, являющееся источником ионизации.

В камеру вводятся необходимые для поддержания пламени водород и воздух: водород подается в детектор в смеси с газом-носителем через канал горелки, а воздух – через другой канал и распределяется равномерно диффузором. Горелка является одним из электродов, она изолирована от корпуса детектора и соединена с источником стабилизированного напряжения. Второй электрод, называемый коллектором, расположен над горелкой. Во внешнюю цепь электрода детектора включен электромметр, измеряющий ток между электродами детектора. Поскольку в пламени чистого водорода число ионов мало, сопротивление межэлектродного газового пространства очень велико и ток очень мал. Этот ток, возникающий за счет ионизации примесей, содержащихся в газе-носителе, водороде и воздухе, является постоянным фоновым током детектора. При внесении с газом-носителем из колонки анализируемых органических веществ число ионов в пламени резко увеличивается, сопротивление пламени падает и во внешней цепи детектора регистрируется соответствующее возрастание

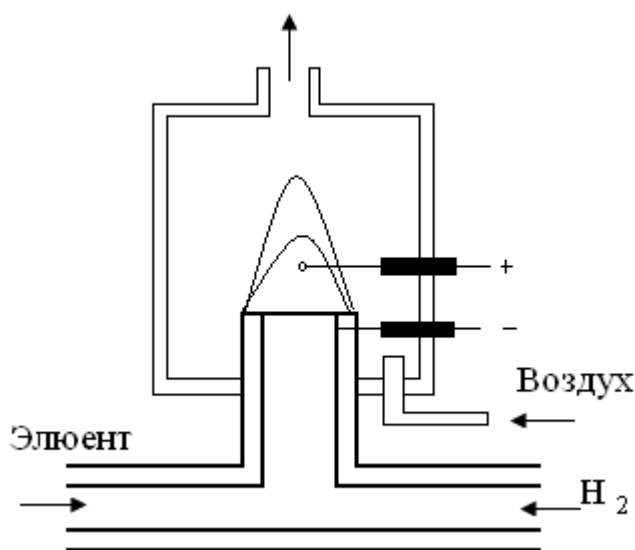


Рис. 2.28. Схема пламенно-ионизационного детектора:

- 1 – ввод водорода; 2 – ввод газа из хроматографической колонки; 3 – ввод воздуха;
4 – катод; 5 – горелка; 6 – собирающий электрод;
7 – вывод продуктов горения в атмосферу*

ионного тока. В нижней части зоны пламени (у среза горелки) происходит термическая деструкция органических молекул. Окисление продуктов деструкции сопровождается химионизацией, при которой энергия химической реакции окисления не распределяется в окружающей среде, нагревая ее, а направлена только на ионизацию. Основными носителями положительных зарядов в пламени являются ионы гидроксония, которые

образуются при взаимодействии ионов СНО^+ с водой. Именно ионы гидроксония обуславливают электрическую проводимость пламени. Однако примесь паров воды в газах, питающих детектор, снижает чувствительность ПИД к органическим веществам. Такой эффект связан с уменьшением температуры пламени вследствие увеличения теплоемкости газа. Кроме того, в присутствии паров воды в пламени образуются малоподвижные гидратированные ионы гидроксония, не все из которых достигают коллекторного электрода.

Детектор электронного захвата. Детектор электронного захвата (ДЭЗ) является наиболее часто используемым селективным газохроматографическим детектором. ДЭЗ применяется для определения соединений, обладающих большим сродством к электронам. Эти вещества захватывают свободные тепловые электроны в камере с радиоактивным источником с образованием стабильных ионов. Он успешно применяется для определения малых концентраций галоген-, азот- и кислородсодержащих веществ.

Система детектирования по захвату электронов включает: ионизационную камеру (ячейку детектора) и источник поляризующего напряжения (блок питания). В ячейке детектора газ-носитель под воздействием β -излучения источника ^{63}Ni ионизируется с образованием положительных ионов и свободных электронов. Условия электронного питания детектора таковы, что процесс ионизации частично обратим за счет протекания ион-электронной рекомбинации.

При появлении в детекторе молекул анализируемого вещества, обладающего сродством к электрону, происходит захват электронов веществом с образованием отрицательных ионов. Подвижность массивных отрицательных ионов на несколько порядков меньше подвижности электронов, что приводит в ДЭЗ к замене электрон-ионной рекомбинации на ион-ионную. Скорость образования заряженных частиц определяется величиной, равной сумме скоростей процессов рекомбинации и сбора зарядов на электродах детектора. Последняя величина определяет ток, регистрируемый во внешней цепи детектора электрометром. При постоянном напряжении питания детектора ток, протекающий через него, в результате захвата электронов электроноакцепторными веществами снижается, так как скорость рекомбинации возрастает. Чувствительность ДЭЗ определяется эффективностью захвата электрона и зависит от большого числа различных факторов: природы анализируемого вещества и газа-носителя, условия электрического и газового питания, чистоты газа, температуры детектора.

Пламенно-фотометрический детектор. Пламенно-фотометрический детектор (ПФД) является селективным по отношению к фосфор- и серосодержащим веществам. Принцип действия основан на измерении све-

чения водородного пламени при сгорании в нем фосфор- и серосодержащих соединений. Различие условий сжигания в ПФД и ДИП состоит в том, что в ПФД пламя обогащено водородом, в то время как в ДИП оно обогащено кислородом. Конструктивно ПФД представляет собой сочетание ячейки ДИП с оптической схемой измерения светового потока. Световой поток сначала проходит интерференционный фильтр, который поглощает фоновое излучение пламени, после чего поступает на чувствительный элемент фотоумножителя. Полученный таким образом фототок направляется в электрометрический усилитель и далее поступает на самопишущий потенциометр. Выбор измеряемой длины волны определяется характером эмиссионного спектра пламени фосфор- и серосодержащих соединений, имеющих максимум, соответственно, при 526 и 394 нм. Спектральное выделение этих полос производится интерференционными светофильтрами. Защита оптических фильтров от высокой температуры обеспечивается специальной кварцевой или пирексовой насадкой, размещенной над горелкой в зоне водородного пламени или увеличением с помощью световодов расстояния между зоной пламени и фотоумножителем.

В каждом конкретном случае механизм образования сигнала в ПФД является весьма сложным и не всегда отдельные стадии этого механизма имеют экспериментальное подтверждение. Наиболее общие стадии процессов, определяющих сигнал ПФД, заключаются в следующем. В пламени в результате воздействия излучения, или возбужденных атомов (A^*), или группы возбужденных атомов (AG^*) на молекулы анализируемых веществ, содержащих гетероатомы (ABY), образуются возбужденные атомы или группы. При высокой энергии возбуждения существенно увеличивается вероятность ионизации с образованием положительных ионов. Этот процесс в ПФД нежелателен. При низкой энергии возбуждения увеличивается вероятность преобразования избыточной энергии возбуждения частицы в характерное излучение. Однако в присутствии органических компонентов возможна передача энергии возбуждения, не сопровождающаяся излучением, в результате чего выход излучения и, соответственно, чувствительности может существенно понизиться, т. е. может наблюдаться так называемый эффект гашения (затухания) сигнала. Различные гетероатомы в пламени образуют группы, характеризующиеся излучением специальной длины волны. Суммарное излучение пламени проходит через светофильтр, который поглощает фоновое излучение и пропускает излучение характеристической длиной волны, после чего поступает на фотоэлектроумножитель, на выходе которого регистрируется электрический ток. Особенностью газового питания ПФД является использование так называемого «восстановительного» пламени, обогащенного водородом.

Инфракрасные детекторы. Инфракрасная спектроскопия широко применяется в химическом анализе и в сочетании с газовой хроматографией. Методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКПФ) проводят анализ элюируемых соединений с высокой скоростью и чувствительностью. Полученный при этом ИК-спектр поглощения можно рассматривать как индивидуальную характеристику соединения и использовать для его идентификации.

Масс-селективный детектор. Уже давно масс-спектрометр рассматривается как отличный детектор для газовой хроматографии. Полученные с его помощью спектры, подобно ИКД, дают такую информацию о качественном составе пробы, какую не могут дать иные газохроматографические детекторы. Различие между масс-селективным детектором (МСД) и ИКД состоит в том, что первый обладает большей чувствительностью по сравнению с ИКД, кроме того, он разрушает пробу, дает информацию о массе, а не о функциональных группах и различает скорее гомологи, чем изомеры. При бомбардировке электронами молекул в газообразном состоянии связи в молекулах разрываются и образуют ионы. Вид и количество образующихся фрагментов характерны для данной молекулы. При наложении магнитного поля положительно заряженные частицы ускоряются и движутся по изогнутым кривым, радиус кривизны которых пропорционален корню квадратному из массы иона. При некотором постоянном магнитном поле поток ионов, содержащий ионы с идентичным соотношением масса/заряд, попадает на коллектор. Здесь при разряде ионов возникает ток, пропорциональный относительному количеству ионов с соответствующей массой. Изменением магнитного поля постепенно переводят на коллектор потоки ионов с другим соотношением – масса/заряд. Ток коллектора записывается и дает масс-спектрограмму. В квадрупольном масс-спектрометре разделение по массе достигается иным образом. Между четырьмя постоянными магнитами образуется высокочастотное электрическое поле. Когда пучок ионов попадает в это поле, только ионы с определенным отношением масса/заряд имеют стабильную траекторию и попадают на детектор (коллектор). Детектирование пучков с различным отношением масса/заряд проводят варьированием электрического поля.

Атомно-эмиссионный детектор. В течение многих лет исследователи пытались использовать атомно-эмиссионную спектроскопию в газовой хроматографии. Ее применение дает возможность определять элементы непосредственно в элюате, поступающем из колонки. Возбуждающие атомы излучают свет с характерной длиной волны. В атомно-эмиссионном детекторе проба переводится в атомарное состояние, а образовавшиеся атомы переходят в возбужденное состояние. Для этого необходима значительная энергия, которая имеется в плазме, индуциро-

ванной микроволновым излучением. Переход возбужденных атомов в состояние с более низкой энергией сопровождается излучением света. Длина волны возникающего излучения измеряется спектрофотометром.

Гелий-ионизационный детектор. Гелий-ионизационный детектор (ГИД) был разработан в 1950-е годы. Принцип действия ГИД основан на том, что ионизация инертного газа увеличивается, если при постоянном уровне облучения в него добавляют посторонний газ. Точный механизм этого явления не вполне ясен, хотя за последние годы в этом направлении достигнут некоторый прогресс. Механизм процесса основан, вероятнее всего, на переносе энергии от метастабильного гелия к другим атомам и молекулам. Сначала образуются отрицательные заряды с постоянной скоростью. Освободившиеся электроны малых энергий разгоняются сильным полем и при соударениях с атомами газа-носителя сообщают им энергию, переводящую их в возбужденное (метастабильное) состояние. Полный сбор электронов и ионов, возникающих в результате первичной ионизации газа-носителя, создает фоновый ток детектора. Вероятность перехода возбужденных атомов *Ar* или *He* в первоначальное энергетическое состояние значительно увеличивается при введении в детектор веществ, имеющих близкие или меньшие потенциалы ионизации (энергию отрыва электрона), чем энергия возбужденного состояния. Образующиеся в результате реакции вторичной ионизации заряды создают дополнительный ток, являющийся сигналом детектора на введенное количество вещества. Так как энергия возбуждения метастабильного гелия (19,6 эВ) и аргона (11,6 эВ) больше, чем потенциал ионизации всех других частиц, за исключением неона (21 эВ), другие компоненты могут ионизироваться. ГИД используется главным образом в том случае, если необходимо обнаружить следы посторонних газов. ГИД является универсальным детектором.

Редокс-хемилюминесцентный детектор. Этот вид детекторов (РХД) был разработан в конце 1970-х годов для количественного анализа азота, водорода и соединений серы в воде или воздухе. Обычно для определения используется реакция азота с озоном. С помощью РХД можно анализировать следующие классы соединений: спирты, альдегиды, кетоны, фенолы, олефины, ароматические углеводороды, амины, тиолы, сульфиды и фосфонаты. РХД хорошо сочетается с ДИП, так как многие соединения, не дающие сигнала в детекторе ДИП, реагируют как восстановители и тем самым способны регистрироваться детектором РХД.

Детектор по плотности. Детектор по плотности (ДП) был впервые описан Мартином. Однако предложенный им детектор был настолько сложен по устройству, что, несмотря на последующие упрощения, не нашел достаточного применения. Предложена более простая система детектора. Работа детектора основана на измерении давления в

вертикальной трубке, заполненной газом, выходящим из хроматографической колонки, при попадании в нее вместе с газом-носителем анализируемого вещества. Изменение давления в этом канале пропорционально изменению плотности газового потока.

Для ДП характерен высокий линейный диапазон и возможность расчета по его показаниям количества компонента, если известна его молекулярная масса. Поэтому при работе с ДП не требуется проведения калибровки, кроме введения 5%-й поправки для газа-носителя водорода, учитывающей его высокую теплопроводность. С применением двух и более газов-носителей могут быть рассчитаны молекулярные массы анализируемых соединений с целью их идентификации.

Фотоионизационный детектор. Принцип работы фотоионизационного детектора (ДФИ) состоит в следующем: фотоны от УФ-лампы попадают в ионизационную камеру, через которую непрерывно проходит газ-носитель, выбранный таким образом, чтобы его потенциал ионизации был значительно выше энергии фотонов. В этом случае газ-носитель не ионизируется, в то время как попадание в камеру анализируемого вещества вызывает появление фотоионизационного тока, пропорционального концентрации этого вещества. Детектируются все соединения, в том числе и неорганические, для которых потенциал ионизации меньше энергии фотонов. Различные УФ-лампы могут обеспечить разную селективность ДФИ к различным соединениям. ДФИ более чувствителен, чем ПИД. Наряду с этим использование воздуха в качестве газа-носителя и отсутствие пламени дают ДФИ неоспоримые преимущества перед ПИД.

2.2.2. Жидкостная колоночная и газовая хроматография

Жидкостная хроматография (ЖХ) – это метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой служит жидкость. Согласно [16, 19], метод ЖХ применим для разделения более широкого круга веществ, чем метод газовой хроматографии. Это связано с тем, что большинство веществ на обладают летучестью, многие из них неустойчивы при высоких температурах (особенно высокомолекулярные соединения) и разлагаются при переведении их в газообразное состояние. В ЖХ разделение чаще всего происходит при комнатной температуре. Особенности всех видов ЖХ обусловлены наличием жидкой подвижной фазы.

Сорбция компонентов из газа и жидкостного элюента осуществляется по-разному. В отличие от газа, который выполняет только транспортную функцию и не сорбируется неподвижной фазой, жидкая подвижная фаза – активный элюент, молекулы которой могут сорбироваться на поверхности. При прохождении через колонку находящиеся в элюенте молекулы интересующего исследователей компонента должны вытеснить молекулы элюента с поверхностного слоя сорбента, что приводит к уменьшению энергии взаи-

модействия молекул веществ с поверхностью сорбента. Поэтому удерживаемый объем (объем подвижной фазы, который нужно пропустить через колонку с определенной скоростью, чтобы элюировать вещество), пропорциональный изменению свободной энергии, меньше в ЖХ, чем в газовой.

Применяя различные элюенты, можно изменять параметры удерживания и селективность хроматографической системы. Возможно использование градиентного элюирования. Селективность в ЖХ, в отличие от газовой, определяется не только природой неподвижной фазы, но и природой подвижной фазы.

В классическом варианте *жидкостной колоночной хроматографии* (ЖКХ) через хроматографическую колонку, представляющую собой стеклянную трубку диаметром 0,5...5 см и длиной 20...100 см, заполненную сорбентом (неподвижная фаза), пропускают элюент (подвижная фаза). Элюент движется под воздействием силы тяжести. Скорость его движения можно регулировать имеющимся внизу колонки краном. Анализируемую смесь помещают в верхнюю часть колонки. По мере продвижения пробы по колонке происходит разделение компонентов. Через определенные промежутки времени отбирают фракции выделившегося из колонки элюента, который анализируют каким-либо методом, позволяющим измерять концентрации определяемых веществ.

Колоночная адсорбционная хроматография в настоящее время применяется главным образом не как самостоятельный метод анализа, а как способ предварительного (иногда и конечного) разделения сложных смесей на более простые.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЖХ). Хроматографическое разделение смеси на колонке вследствие медленного продвижения подвижной фазы занимает много времени. Для ускорения процесса хроматографирования проводят под давлением. Этот метод называют высокоэффективной жидкостной хроматографией.

В зависимости от типа применяемого сорбента в данном методе используют 2 варианта хроматографирования: на полярном сорбенте с использованием неполярного элюента (вариант прямой фазы) и на неполярном сорбенте с использованием полярного элюента – так называемая *обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография*.

При переходе элюента к элюенту равновесие в условиях обращенно-фазовой жидкостной хроматографии устанавливается во много раз быстрее, чем в условиях полярных сорбентов и неводных подвижных фаз, поэтому данный вид хроматографии получил в настоящее время большую популярность. Большинство анализов при помощи ЖХ проводят именно этим методом.

Ионообменная хроматография (ИХ) является разновидностью жидкостной хроматографии и в аппаратном оформлении ничем не от-

личается от других видов жидкостной колоночной хроматографии. В основе ионообменной хроматографии лежит процесс обмена между ионами анализируемого раствора (подвижная фаза) и подвижными ионами того же знака ионообменника (неподвижная фаза).

В качестве ионообменников, или ионитов, обычно используют синтетические полимерные вещества, называемые ионообменными смолами. Они состоят из матрицы (R) и активных групп, содержащих подвижные ионы. В зависимости от знака обмениваемых ионов различают катиониты и аниониты. *Катиониты* содержат кислотные группы различной силы, такие как сульфогруппы, карбоксильные, оксифенильные. *Аниониты* имеют в своем составе основные группы, например алифатические или ароматические аминогруппы различной степени замещенности (вплоть до четвертичных).

Важной количественной характеристикой ионитов является их *обменная емкость*. Полная обменная емкость определяется количеством эквивалентов ионов, обмениваемых одним граммом сухого ионита. Чем больше обменная емкость, тем большую пробу можно ввести в колонку с ионитом.

В жидкостной хроматографии используют такие аналитические сигналы, как светопоглощение или светоиспускание выходящего раствора (фотометрические и флуориметрические детекторы), показатель преломления (рефрактометрические детекторы), потенциал и электрическая проводимость (электрохимические детекторы) и др.

Газовая хроматография. В газовой хроматографии в качестве подвижной фазы используют газ, называемый газом-носителем. Обязательным условием является предварительный перевод хроматографируемых веществ в газовую фазу.

Разделение компонентов в ГХ основано на различии скоростей движения и размывания концентраций зон исследуемых веществ, движущихся в потоке газовой фазы относительно слоя неподвижной, причем эти вещества распределены между обеими фазами. Газ-носитель (воздух, N₂, Ar, CO₂ и др.) должен обычно иметь небольшую вязкость и обеспечивать высокую чувствительность детектирования.

Газовая хроматография может быть разделена на *газоадсорбционную* и *газожидкостную*, в первом случае неподвижной фазой служит твердый адсорбент, во втором – жидкость, нанесенная тонким слоем на поверхность твердого носителя.

Анализ методом газовой хроматографии выполняют на газовом хроматографе, принцип действия которого заключается в следующем: газ-носитель из баллона с постоянной скоростью пропускают через хроматографическую систему. Пробу вводят в дозатор, который нагрет до температуры, необходимой для полного испарения веществ пробы.

Пары анализируемой смеси захватываются потоком газа-носителя и поступают в хроматографическую колонку. В ней анализируемая смесь делится на компоненты, которые поочередно поступают в детектор.

Для разделения смеси соединений, характеризующихся широким интервалом температур кипения, *применяют газовую хроматографию с программированием температуры*, когда в процессе хроматографирования в заданные промежутки времени повышают температуру колонки со скоростью от нескольких °С/мин до нескольких десятков °С/мин. Для улучшения разделения таких смесей используют также программирование скорости газового потока. При давлении 0,1...2,5 МПа роль газа-носителя сводится в основном к перемещению исследуемых соединений вдоль колонки.

Повышение давления приводит к изменению распределения веществ между подвижной и неподвижной фазами; хроматографическая подвижность многих веществ увеличивается. Газовая хроматография при давлениях газа 10...50 МПа обладает рядом преимуществ по сравнению с жидкостной хроматографией:

- *возможностью целенаправленного изменения объемов удерживания разделяемых соединений путем изменения давления в широких пределах;*
- *экспрессностью анализа вследствие меньшей вязкости подвижной фазы и большего значения коэффициента диффузии;*
- *возможностью использования универсальных высокочувствительных детекторов.*

Однако сложность аппаратуры и техники работы при повышенном давлении ограничивает широкое распространение этого метода.

В газовой хроматографии используются практически только дифференциальные детекторы (катарометр, пламенно-ионизационный, электронно-захватный, пламенно-фотометрический).

2.3. Масс-спектрометрические методы исследования углеводов

Масс-спектрометрический метод анализа основан на ионизации атомов и молекул изучаемого вещества и последующем разделении образующихся ионов в пространстве или во времени. Наиболее важное применение получила масс-спектрометрия для идентификации и установления структуры органических соединений.

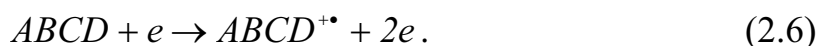
Существуют различные способы ионизации атомов и молекул, специфичные для конкретной цели анализа. Но, несмотря на развитие альтернативных методов ионизации (табл. 2.8), наибольшее число исследований, особенно в органическом структурном анализе, проводят с использованием *ионизации электронным ударом*.

Таблица 2.8

Способы ионизации атомов и молекул

Способ ионизации	Аналитическое использование
Электронный удар	Изотопный анализ, молекулярный анализ неорганических газов
Химическая ионизация	Анализ органических соединений
Искровой разряд	Элементный анализ твердых неорганических веществ
Лазерное излучение	
Бомбардировка пучком ионов	

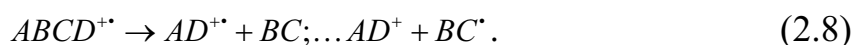
Рассмотрим процессы, происходящие при ионизации органических соединений. При бомбардировке происходит следующее: молекулы органических соединений теряют один электрон с образованием положительно заряженного катион-радикала (молекулярного иона):



С увеличением энергии электронов молекулярный ион распадается на составляющие:



и одновременно происходят внутримолекулярные перегруппировки:



Таким образом, при ионизации молекулы возникает большое число осколков. Появление молекулярного иона в масс-спектре наблюдается при энергии электронов, соответствующей энергии ионизации органического соединения. Для большинства соединений эти энергии составляют от 7 до 13 эВ.

Примечание. Электронвольт (сокращённо эВ) – внесистемная единица измерения энергии, широко используемая в атомной и квантовой физике. Один электронвольт равен энергии, которая необходима для переноса электрона в электростатическом поле между точками с разницей потенциалов 1 В. $1 \text{ эВ} = 1,602176487(40) \times 10^{-19} \text{ Дж} = 1,602176487(40) \times 10^{-12} \text{ эрг}$.

Определение структуры органических соединений основывается на изучении пиков осколочных ионов. Существуют таблицы наиболее представительных ионов с указанием соответствующих структур, которые могут быть использованы в качестве руководства при интерпретации масс-спектра (рис. 2.29).

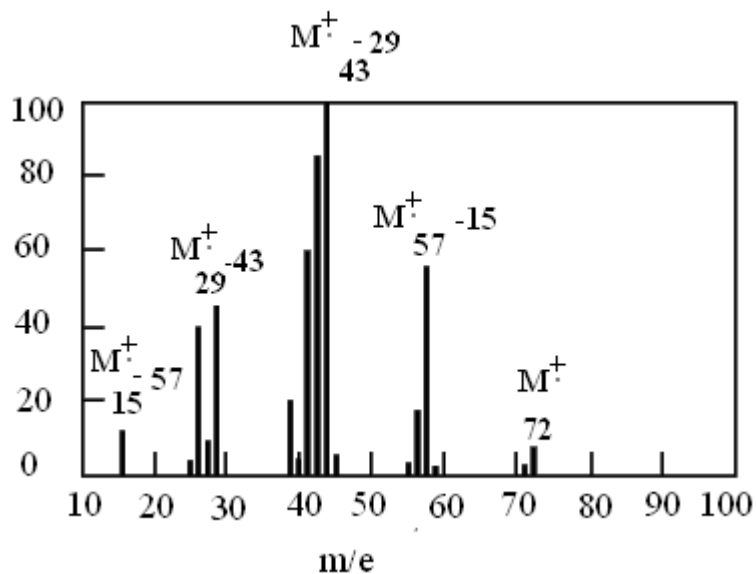


Рис. 2. 29. Масс-спектр 2-метилбутана

Ионизированные молекулы и атомы по их массам разделяют в масс-спектрометре (рис. 2.30).

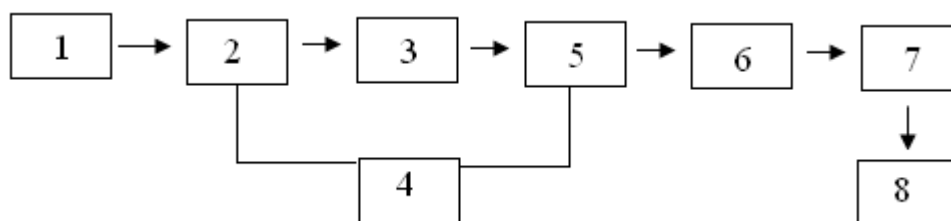


Рис. 2.30. Принципиальная схема масс-спектрометра

Масс-спектрометр состоит из устройства для ввода пробы 1, в которое газы вводят непосредственно, а жидкости испаряют заранее или в приборе. Задача системы запуска заключается в вводе такого количества газообразной пробы (фракции), чтобы обеспечить давление $10^{-6} \dots 10^{-4}$ мм рт. ст. в ионном источнике 2, где происходит ионизация молекул. При ионизации электронным ударом электроны испускаются раскаленным катодом, соударяются по пути к аноду с молекулами введенного вещества и часть этих молекул электроны ионизируют. Образующиеся ионы выводятся из зоны ионизации, ускоряются электрическим полем и одновременно фокусируются в пучок (узел ускорения и фокусировки ионов 3). Нейтральные молекулы удаляются вакуумным насосом. Все узлы прибора находятся под высоким вакуумом (вакуумная система 4), который обеспечивает необходимую длину свободного пробега ионов. Поток ускоренных ионов попадает в масс-анализатор 5,

где ионы разделяются по массе. Разделенные пучки ионов затем попадают в детектор 6, где ионный ток преобразуется в электрический сигнал, который усиливается при помощи усилителя 7 и обрабатывается компьютером 8.

Количественное определение и идентификация смесей органических соединений часто ограничены сложностью получаемого масс-спектра. Поэтому перед масс-спектрометрической детекцией необходимо предварительно разделять компоненты. *С этой целью используют сочетание масс-спектрометрии с различными видами хроматографии и капиллярного зонного электрофореза – хромато-масс-спектрометрию.*

Современные хромато-масс-спектрометрические системы получают данные посредством непрерывного сканирования масс-спектров элюата, выходящего из хроматографической колонки. При этом можно получить хроматограмму зависимости изменения суммарного ионного тока во времени, отмечая выход каждого компонента смеси из колонки. Такая хроматограмма содержит пики всех компонентов, элюированных из колонки, но не несет масс-спектрометрической информации.

Для построения масс-хроматограммы берут интенсивности пиков нескольких ионов из каждого записанного масс-спектра и строят график зависимости этих интенсивностей от номера масс-спектра, соответствующего времени удерживания того или иного компонента. Масс-хроматограммы очень эффективны для идентификации, если правильно выбраны характеристические ионы. Наличие на масс-хроматограмме пика с точно заданной массой и определенным временем удерживания для конкретного соединения является доказательством его присутствия в исследуемом образце.

Для количественного определения чаще всего пользуются методом внутреннего стандарта, сравнивая площади пиков изучаемого вещества и стандарта. Лучшими стандартами в хромато-масс-спектрометрии являются меченые аналоги определяемого соединения.

Преимуществами хромато-масс-спектрометрического метода являются: высокая селективность определения отдельных соединений или определенных классов соединений в сложной смеси, низкие пределы обнаружения (до 10^{-12} ... 10^{-10} г).

Пример. В качестве примера приведем хромато-масс-спектрометр с двойной фокусировкой, высокого разрешения, производство Швейцарской фирмы Thermo Fisher Scientific (рис. 2.31).



*Рис. 2.31. Хромато-масс-спектрометр с двойной фокусировкой
высокого разрешения DFS (Швейцария)*

Прибор обеспечивает чувствительность, позволяющую рутинно проводить анализ образцов с чувствительностью на уровне единиц фемтограмм. Диапазон масс: 2...6000 а. е. м. Скорость сканирования – непрерывно изменяемая: 0,1...10 000 с/дек масс. Высокая чувствительность прибора позволяет получать максимум информации при минимальном расходе образца и создает возможность сокращать количество образца, требуемое для экстракции и пробоподготовки.

3. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ТОВАРНОЙ НЕФТИ В СИСТЕМЕ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

В стандарте ИСО 9000:2000 термин «качество» определен как совокупность свойств и характеристик продукции или услуг, способных удовлетворять установленные или предполагаемые потребности. Применительно к нефтяной отрасли термин «качество» – это совокупность физико-химических свойств разных нефтей, определяющих условия транспорта, хранения и продажи нефти конечному потребителю.

Пункты приема-сдачи нефти (ПСП) существовали с самого начала ее промышленной добычи. Первые учетчики жидких углеводородов, очевидно, появились еще в то время, когда кавказская нефть транспортировалась еще в бурдюках на лошадях. Естественно, что со временем технология приема и сдачи нефти совершенствовалась, как и процессы ее транспортировки, улучшалась измерительная техника.

В советские времена передача нефти от добытчиков к транспортникам была не столь актуальна, гораздо важнее был общий объем добытого государством сырья. Острая необходимость в узлах учета возникла с приходом рыночных отношений в отрасль. Предприятия добычи и транспортировки нефти стали самостоятельными коммерческими организациями, причем одна из крупнейших мировых трубопроводных компаний, ОАО «АК «Транснефть», расположенная на территории РФ, осталась структурой государственной, а добыча нефти отошла в основном к частным фирмам. При такой расстановке сил учет и контроль качества нефти получил первостепенное значение [20].

Кроме того, особенностью современной нефтетранспортной системы является сложность топологической структуры, значительная протяженность и разветвленность трубопроводов. Система трубопроводного транспорта нефти является единым технологическим объектом управления, который соединяется через приемо-сдаточные пункты с множеством нефтедобывающих компаний (месторождения разных по показателям качества нефтей), имеет различные направления поставки нефти на нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) и имеет ряд терминалов поставки нефти в экспортном направлении. Другими словами, сложность самой структуры трубопроводного транспорта и особенности расположения регионов добычи не позволяют осуществлять транспортировку нефти от конкретных месторождений до пункта конечного назначения с сохранением их первоначального качества.

Таким образом, при формировании технологических потоков, вне зависимости от качества сдаваемой грузоотправителями нефти, в ко-

нечном пункте (пункт налива, НПЗ, экспортное направление) они получают нефть не прежнего качества, а смесь. Проблемы, связанные с изменением качества нефти от пункта приема-сдачи до конечного пункта поставки (снижение качества одних грузоотправителей и улучшение других) имеют финансовые последствия, с дальнейшими взаимными претензиями производителей нефти.

Примечание: в Приложении 1 рассмотрены особенности сдачи нефти на примере ОАО «Приволжскнефтепродукт».

Контроль качества товарной нефти и продуктов ее переработки невозможно осуществлять без стандартов на нефть и нефтепродукты и методов их испытания.

Государственная система стандартизации предусматривает следующие категории стандартов на нефть и нефтепродукты и методы их испытаний: государственные (ГОСТ), отраслевые (ОСТ), республиканские (РСТ), стандарты предприятий (ГТП), технические условия (ТУ). Соблюдение государственных стандартов обязательно для всех предприятий и организаций, причастных к транспорту и хранению нефти и нефтепродуктов. Другие документы имеют ограниченную сферу влияния. В них устанавливается перечень физико-химических и наиболее важных эксплуатационных свойств [26].

Большинство методов оценки и анализа свойств и качества стандартизовано и по назначению. Они подразделяются на приемо-сдаточные, контрольные, полные, арбитражные и специальные.

Приемо-сдаточный анализ выполняют для установления соответствия произведенного, поступившего или отгруженного продукта показателям качества.

Контрольный анализ проводят в процессе приготовления и хранения продукта.

Полный анализ позволяет производить оценку качества по основным эксплуатационным свойствам для партии продукта, отгружаемого с завода, или перед «закладкой» продукта на длительное хранение.

Арбитражный анализ осуществляют в нейтральной (независимой) компетентной лаборатории в случае возникновения разногласия между поставщиками (грузоотправителями) и потребителями (грузополучателями).

В современной системе трубопроводного транспорта нефти создан единый механизм, который осуществляет регулирование взаимных претензий грузоотправителей и грузополучателей по изменению качества нефти. В основу данного механизма заложен ГОСТ Р 51858–2002 «Нефть. Общие технические условия» [21]. Этот нормативный документ регламентирует показатели качества не только на нефть, поставляемую производителями на НПЗ России, но и на нефть, поставляемую в экспортном направлении.

3.1. Показатели качества нефти, контролируемые при приемо-сдаточных операциях магистральных нефтепроводов



Важнейшими показателями качества нефти являются: фракционный состав, плотность, содержание воды, хлористых солей, механических примесей и серы. Кроме того, необходимо знать технологические показатели нефтей. К ним относятся: давление насыщенных паров, вязкость, содержание парафинов, температура застывания и вспышки, содержание асфальтенов и смол. Иногда определяют кислотность, молекулярную массу, объемную долю газа, массовую долю тяжелых металлов.

Показатели качества нефти определяют **автоматическими приборами, установленными на трубопроводе** (измерительной линии), и **в контрольно-аналитической лаборатории**.

На измерительной линии контролируют плотность, влагосодержание, температуру, вязкость. Дополнительно на трубопроводе может быть установлен поточный прибор для измерения содержания в нефти серы.

Контролируемыми показателями контрольно-аналитической лаборатории, согласно требованиям ГОСТ Р 51858–2002 [21], являются:

- *массовая доля серы, %;*
- *плотность, кг/м^3 ;*
- *выход фракций, % об.;*
- *массовая доля парафина, %;*
- *массовая доля органических хлоридов, ррт;*
- *массовая доля воды, %;*
- *массовая концентрация хлористых солей, мг/дм^3 ;*
- *массовая доля механических примесей, %;*
- *давление насыщенных паров, кПа;*
- *массовая доля сероводорода, ррт;*
- *массовая доля метил-, этилмеркаптанов в сумме, ррт.*

Для проверки соответствия нефти требованиям [21] проводят **приемо-сдаточные и периодические испытания**.

Приемо-сдаточные испытания проводят для каждой партии нефти по следующим показателям:

- плотность, кг/м³;
- массовая доля серы, %;
- массовая доля воды, %;
- массовая концентрация хлористых солей, мг/дм³;
- давление насыщенных паров, кПа (при приеме нефти для транспортировки по системе магистрального транспорта).

Периодические испытания выполняют в сроки, согласованные сдающей и принимающей сторонами, но не реже 1 раза в 10 дней по следующим показателям:

- массовая доля органических хлоридов, ррт;
- массовая доля механических примесей, %;
- давление насыщенных паров, кПа (при сдаче нефти из системы магистрального транспорта, при приеме-сдаче между смежными ОАО (ООО) МН);
- массовая доля сероводорода, ррт;
- массовая доля метил-, этилмеркаптанов в сумме, ррт;
- выход фракций, % об.;
- массовая доля парафина, %.

Показатели «выход фракций» и «массовая доля парафина» определяют при приеме нефти в систему магистральных нефтепроводов и при сдаче нефти на экспорт.

Содержание свободного газа в нефти определяют не реже одного раза в месяц, а также по требованию одной из сторон.

Результаты периодических испытаний заносят в паспорт качества испытываемой партии нефти и в паспорта всех партий до очередных периодических испытаний.

При несоответствии результатов периодических испытаний по любому показателю требованиям ГОСТ Р 51858–2002 [21] испытания переводят в категорию приемо-сдаточных для каждой партии до получения положительных результатов не менее чем в трех партиях подряд.

Таблица 3.1

Классы нефти

<i>Класс нефти</i>	<i>Наименование</i>	<i>Массовая доля серы, %</i>	<i>Метод испытаний</i>
1	малосернистая	до 0,6 включит.	ГОСТ 1437–75 ГОСТ Р 51947–2002 ASTM D 4294–98
2	сернистая	0,61...1,80	
3	высокосернистая	1,81...3,50	
4	особовысокосернистая	более 3,50	

По физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов нефть разделяют на **4 класса** (табл. 3.1), **5 типов** (табл. 3.2), **3 группы** (табл. 3.3) и **2 вида** (табл. 3.4).

Таблица 3.2

Типы нефти

Тип нефти										Метод испытаний
0		1		2		3		4		
Особо легкая		Легкая		Средняя		Высокосернистая		Битуминозная		
*	**	*	**	*	**	*	**	*	**	
Плотность, кг/м ³ , при 20 °С										
не более 830,0		от 830,1 до 850,0		от 850,1 до 870,0		от 870,1 до 895,0		более 895,0		ГОСТ 3900–85 ИСО Р 91/2–1991
Плотность, кг/м ³ , при 15 °С										ГОСТ Р 51069–97 ИСО Р 91/2–1991
не более 833,7		от 833,8 до 853,6		от 853,7 до 873,5		от 873,6 до 898,4		более 898,4		
Выход фракций, % об., не менее, до 200 °С										
–	30	–	27	–	21	–	–	–	–	
Выход фракций, % об., не менее, до 300 °С										
–	52	–	47	–	42	–	–	–	–	
Массовая доля парафина, % не более										ГОСТ 11851–85
–	6,0	–	6,0	–	6,0	–	–	–	–	

* – нефть для предприятий Российской Федерации; ** – нефть для экспорта.

Примечания:

1. Если нефть по одному из показателей (плотности или выходу фракций) относится к типу с меньшим номером, а по другому – к типу с большим номером, то нефть признают соответствующей типу с большим номером.
2. Нефти типов 3 и 4, при приеме в систему магистрального трубопроводного транспорта для последующей поставки на экспорт, должны иметь норму по показателю массовой доли парафинов не более 6 %.

Таблица 3.3

Группы нефти

Наименование показателя	Норма для нефти группы			Метод испытаний
	1	2	3	
Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	1,0	ГОСТ 2477–65 ASTM D 4006–81
Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более	100	300	900	ГОСТ 21534–76 ASTM D 3230–99
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,05			ГОСТ 6370–83
Давление насыщенных паров, кПа (мм рт. ст.), не более	66,7 (500)			ГОСТ 1756–2000 ГОСТ Р 52340–2005 ASTM D 6377–99 ASTM D 323–99
Массовая доля органических хлоридов во фракции, выкипающей до 204 °С, млн. ⁻¹ (ppm), не более	10	10	10	ГОСТ 52247–2004 ASTM D 4229–99

Примечание: ppm или миллион в минус первой степени = 1 микрограмм хлорорганики на 1 грамм нефти.

Таблица 3.4

Виды нефти

Наименование показателя	Вид нефти		Метод испытаний
	1	2	
Массовая доля сероводорода, ppm, не более	20	50	ГОСТ Р 50802–95
Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, ppm, не более	40	60	

Примечание: нормы по показателям табл. 4 являются факультативными до 01.01.2009 г., определение обязательно для набора данных.

Нефть, поставляемая для экспорта, должна иметь массовую долю воды не более 0,5 %, массовую концентрацию хлористых солей не более 100 мг/дм³ (соответствовать требованиям табл. 3.3, группа 1).

Примеры

1. «Нефть 1.0.1.1 ГОСТ Р 51858»:
 - *массовая доля серы 0,15 % (класс 1);*
 - *плотность при 20 °С 811,0 кг/м³, при 15 °С 814,8 кг/м³ (тип 0);*

- массовая доля воды 0,05 %, массовая концентрация хлористых солей 25 мг/дм³, массовая доля механических примесей 0,02 %, давление насыщенных паров 58,7 кПа, массовая доля органических хлоридов во фракции до 204 °С 1 млн⁻¹ (**группа 1**);
- массовая доля сероводорода 5 млн⁻¹, легкие меркаптаны – 8 млн⁻¹ (**вид 1**).

2. «Нефть 2.2э.1.1 ГОСТ Р 51858»:

- массовая доля серы 1,15 % (**класс 2**);
- плотность при 20 °С 865,0 кг/м³, плотность при 15 °С 868,5 кг/м³, выход фракций до 200 °С – 23 % об., до 300 °С – 45 % об., массовой долей парафина 4 % (**тип 2э**);
- массовая доля воды 0,4 %, массовая концентрация хлористых солей 60 мг/дм³, массовая доля механических примесей 0,02 %, давление насыщенных паров 57,4 кПа, массовая доля органических хлоридов во фракции до 204 °С 2 млн⁻¹ (**группа 1**);
- массовая доля сероводорода 5 млн⁻¹, легкие меркаптаны – 7 млн⁻¹ (**вид 1**).

Кроме определения перечисленных показателей на предприятиях трубопроводного транспорта нефти определяют объемную долю свободного газа.

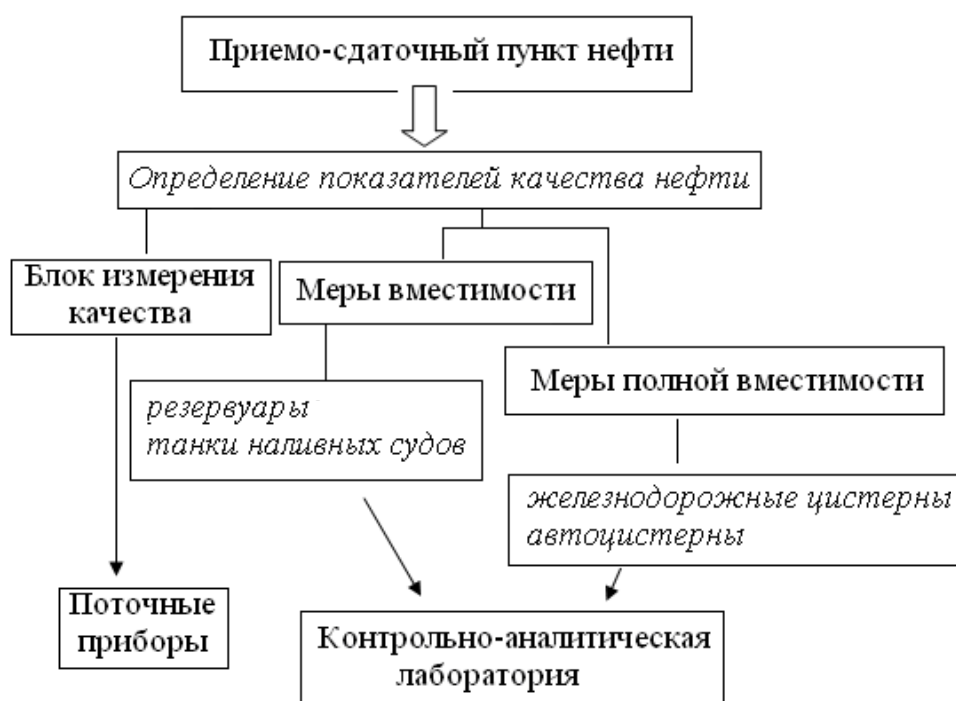


Рис. 3.1. Основные объекты приемо-сдаточного пункта, где осуществляют контроль качества нефти

3.2. Отбор проб

Отбор проб для определения физико-химических показателей качества нефти осуществляют в соответствии с ГОСТ 2517–85 [24] различными пробоотборными средствами (табл. 3.5, рис. 3.3).

Таблица 3.5

Пробоотборные средства для отбора нефти и нефтепродуктов

Характеристика нефти или нефтепродукта	Места отбора проб	Пробоотборные средства
Нефтепродукты с давлением насыщенных паров 100 кПа (750 мм рт. ст.) и выше	Резервуары для хранения нефтепродуктов, нефтеналивные суда, железнодорожные и автомобильные цистерны	Стационарные и переносные
		Пробоотборники типа ПГО по ГОСТ 14921 или пробоотборные сосуды под давлением
Нефть и нефтепродукты с давлением насыщенных паров ниже 100 кПа (750 мм рт. ст.)	Резервуары вертикальные цилиндрические, прямоугольные	Стационарные пробоотборники
		Переносные пробоотборники (металлические, бутылки в металлическом каркасе, термостатические)
	Подземные хранилища в отложениях каменной соли	Пробоотборные краны (установленные на продуктопроводе в оголовке подземного хранилища)
	Подземные хранилища в горных породах	Переносные пробоотборники
	Нефтеналивные суда, ж/д и автоцистерны, резервуары горизонтальные	
Нефть и нефтепродукты с давлением насыщенных паров ниже 100 кПа (750 мм рт. ст.) по ГОСТ 1756	Трубопроводы	Автоматические или ручные пробоотборники

При транспорте и хранении нефти и нефтепродуктов применяют достаточно широкий спектр пробоотборных средств (табл. 3.5).



Рис. 3.2. Переносной металлический пробоотборник

Остановимся на способах отбора проб из резервуаров и трубопровода на примере магистрального нефтепровода «Александровское–Анжеро-Судженск», проходящего по территории Томской области. Отбор проб при помощи пробозаборных устройств, автоматических пробоотборников и ручной отбор проб производят в соответствии со схемой, представленной на рис. 3.3.

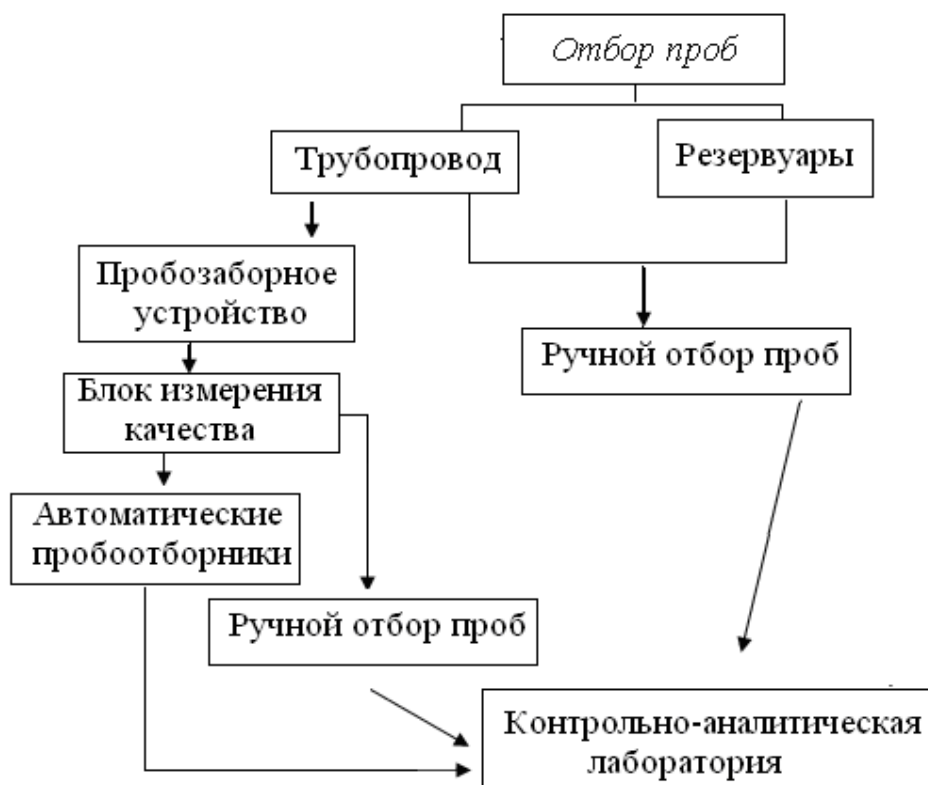


Рис. 3.3. Отбор проб для проведения анализа на качество нефти

В настоящее время разрабатываются методики отбора проб для резервной схемы учета не из резервуаров, а из трубопроводов на входе или выходе РВС.

Отбор проб из вертикальных резервуаров. Для отбора объединенной пробы нефти и нефтепродуктов в один прием применяют стационарные пробоотборники (монтируемый внутри резервуара), стационарные пробоотборники с перфорированной заборной трубкой (монтируемой внутри резервуара) и переносные металлические пробоотборники (рис. 3.2, 3.4, 3.5, 3.9, 3.11, 3.12).

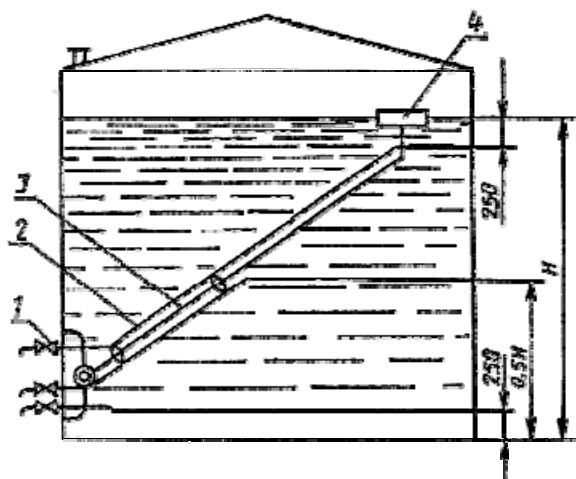


Рис. 3.4. Стационарный пробоотборник для отбора точечных проб с трех уровней: 1 – кран; 2 – пробозаборные трубки; 3 – несущий рычаг; 4 – поплавки

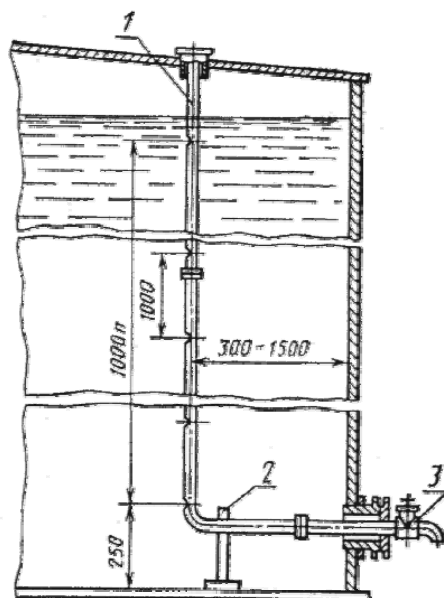


Рис. 3.5. Стационарный пробоотборник с перфорированной заборной трубкой: 1 – перфорированная трубка; 2 – опорная стойка; 3 – кран

За нижнюю точку отбора пробы нефти принимают уровень нижнего среза приемо-раздаточного патрубка (хлопушки) по внутреннему диаметру, а при отборе пробы нефтепродукта – уровень на расстоянии 250 мм от днища резервуара.

Точечные пробы нефти или нефтепродукта из вертикального цилиндрического или прямоугольного резервуара отбирают с трех уровней:

- *верхнего – на 250 мм ниже поверхности нефти или нефтепродукта;*
- *среднего – с середины высоты столба нефти или нефтепродукта;*
- *нижнего для нефти – нижний срез приемо-раздаточного патрубка (хлопушки) по внутреннему диаметру;*
- *нижнего для нефтепродукта – на 250 мм выше днища резервуара.*

Для резервуара, у которого приемо-раздаточный патрубок находится в приемке, за нижний уровень отбора пробы нефти принимают уровень на расстоянии 250 мм от днища резервуара.

Объединенную пробу нефти или нефтепродукта составляют смешением точечных проб верхнего, среднего и нижнего уровней в соотношении 1:3:1.

Отбор проб из трубопровода. Пробу нефти или нефтепродукта из трубопровода отбирают стационарным пробозаборником. Схема отбора проб из трубопровода представлена на рис. 3.6, 3.7, 3.8.

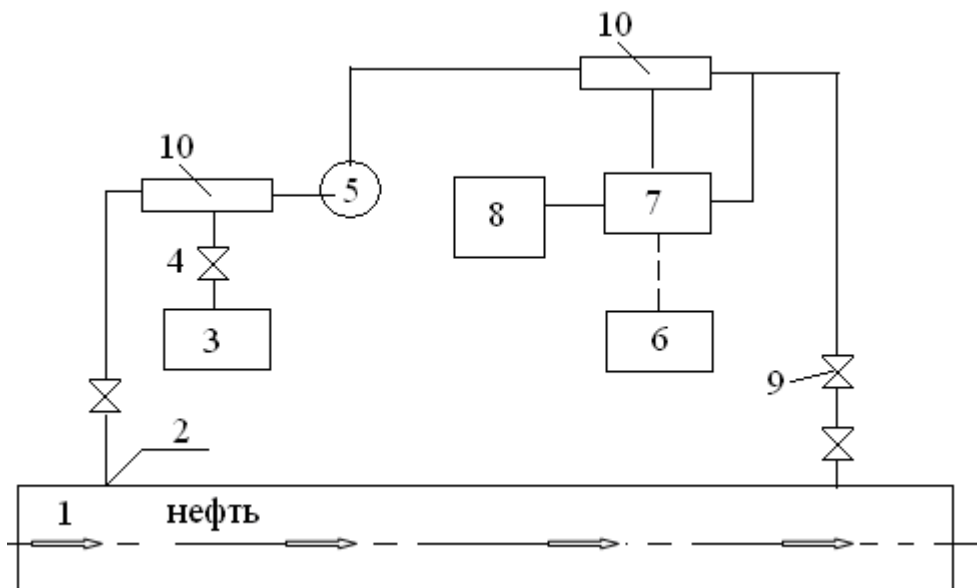


Рис. 3.6. Схема отбора проб из трубопровода при помощи пробозаборного устройства щелевого типа: 1 – трубопровод; 2 – пробозаборное устройство; 3, 8 – пробосборники; 4 – кран для ручного отбора проб; 5 – насос; 6 – регуляторы; 7 – запорное устройство; 9 – обратный клапан; 10 – диспергаторы

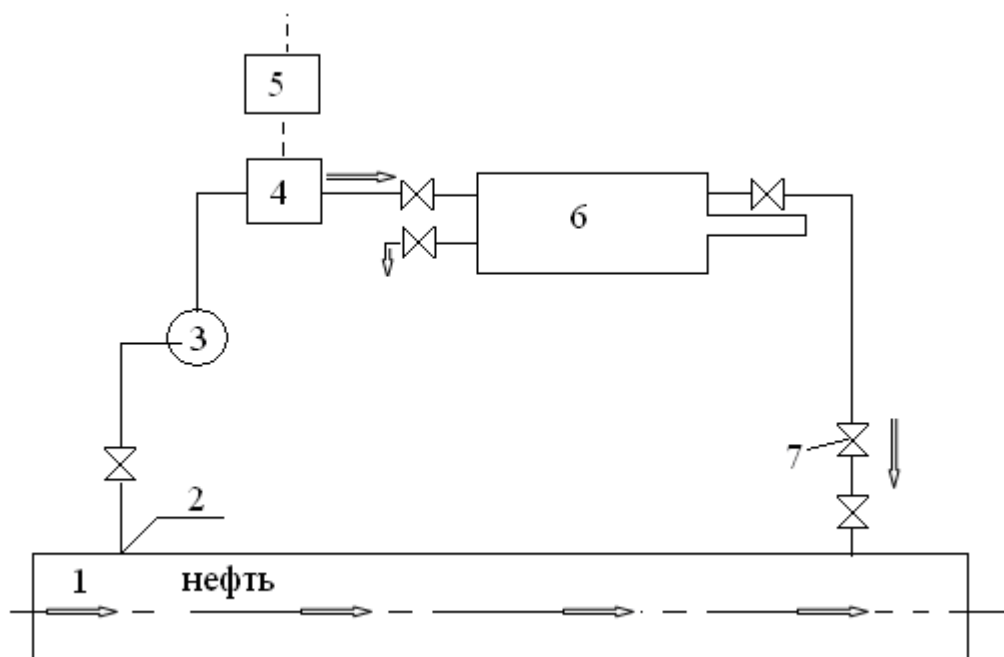


Рис. 3.7. Схема отбора проб из трубопровода с применением пробоотборника с выравненным давлением: 1 – трубопровод; 2 – пробозаборное устройство; 3 – насос; 4 – запорное устройство; 5 – регулятор; 6 – пробоотборник; 7 – обратный клапан

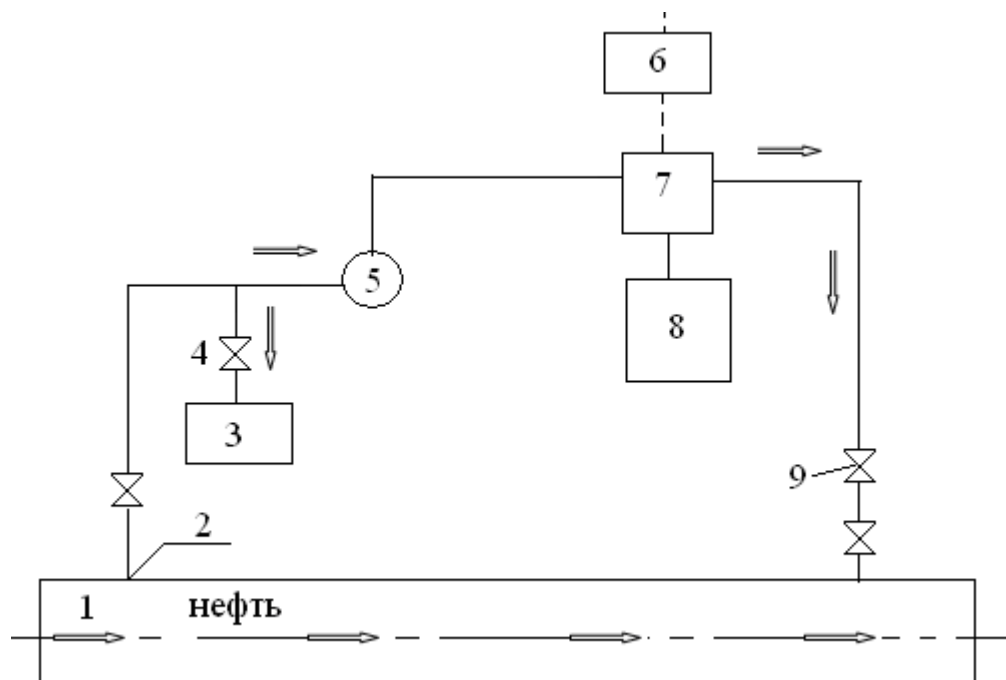


Рис. 3.8. Схема отбора проб нефти и нефтепродуктов из трубопроводов: 1 – трубопровод; 2 – пробозаборное устройство; 3, 8 – пробосборники; 4 – кран для ручного отбора проб; 5 – насос; 6 – регулятор; 7 – запорное устройство; 9 – обратный клапан

Пробу из трубопровода отбирают только в процессе перекачивания при скорости жидкости на входе в пробозаборное устройство (рис. 3.9), равной средней линейной скорости жидкости в трубопроводе в том же направлении.



Рис. 3.9. Пробозаборное устройство целевого типа

Допускается отбирать пробу при скорости жидкости на входе в пробозаборное устройство не менее половины или не большей, чем в два раза средней линейной скорости жидкости в трубопроводе.

Пробозаборное устройство устанавливают внутри трубопровода в однородном потоке (содержание воды, солей и механических примесей одинаково по поперечному сечению) жидкости на вертикальном или горизонтальном участке трубопровода при высокой линейной скорости движения жидкости, после насоса или перемешивающего устройства. На *вертикальном участке трубопровода* пробозаборное устройство устанавливают в конце участка по направлению движения жидкости на расстоянии половины диаметра трубопровода до начала его изгиба, если участок трубопровода только восходящий или только нисходящий.

Пробозаборное устройство устанавливают в конце второго участка по направлению движения жидкости на расстоянии половины диаметра трубопровода до начала его изгиба, если трубопровод имеет восходящий и нисходящий вертикальные участки, расположенные рядом.

Длина только восходящего или только нисходящего вертикального участка трубопровода или суммарная длина вертикальных участков, расположенных рядом, должна быть не менее шести диаметров трубопровода.

На горизонтальном участке трубопровода узел выхода пробозаборного устройства располагают сверху.

На вертикальном или горизонтальном участке трубопровода, по которому течет *однородный поток нефти* или нефтепродукта, устанавливают пробозаборное устройство в виде одной трубки с загнутым концом независимо от диаметра трубопровода. Загнутый конец трубки располагают по оси трубопровода навстречу потоку (рис. 3.8).

При *неоднородном потоке* жидкости устанавливают вертикально по диаметру трубопровода пробозаборное устройство щелевого типа с одним или пятью отверстиями (рис. 3.10), ориентированными навстречу потоку.

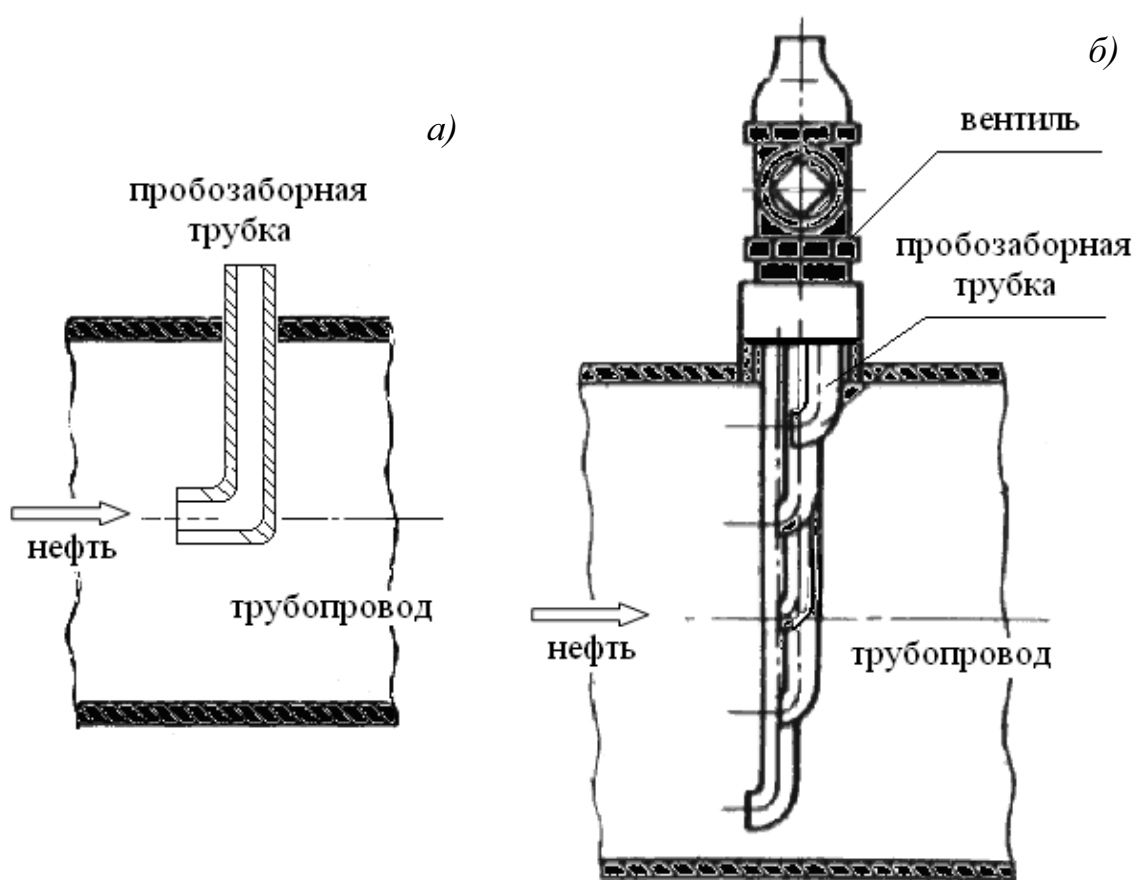


Рис. 3.10. Схема расположения пробозаборного устройства:
а) в виде одной трубки; б) в виде пяти трубок

Допускается устанавливать пробозаборное устройство в виде пробозаборных трубок с загнутыми концами, направленными навстречу потоку:

- одна – при диаметре до 100 мм;
- три – при диаметре от 100 до 400 мм;
- пять – при диаметре свыше 400 мм.

В пробозаборном устройстве из пяти трубок открытые загнутые концы трубок устанавливают по вертикальному сечению трубопровода следующим образом:

- одну трубку диаметром d_1 – на оси трубопровода;
- две трубки диаметром d_2 – по обе стороны горизонтальной оси по вертикали на расстоянии $0,4$ радиуса трубопровода;
- две трубки диаметром d_3 – по обе стороны горизонтальной оси по вертикали на расстоянии $0,8$ радиуса трубопровода.

Соотношение диаметров трубок $d_1:d_2:d_3$ должно быть 6:10:13.

В пробозаборном устройстве из трех трубок открытые загнутые концы трубок устанавливают следующим образом:

- одну трубку – на оси трубопровода;
- две трубки – по обе стороны горизонтальной оси по вертикали на расстоянии $0,66$ радиуса трубопровода.

При отборе проб нефтепродуктов, полученных смешением на потоке, пробозаборное устройство должно быть на расстоянии не менее 25 диаметров трубопровода вниз по потоку от места ввода последнего компонента, чтобы обеспечить перемешивание всех компонентов и получение пробы из однородного потока.

При отборе пробы подогретой высоковязкой нефти или нефтепродукта для предотвращения затвердевания необходимо обеспечить теплоизоляцию или обогрев пробоотборника и его соединений.

Автоматический отбор проб из трубопровода производят при помощи автоматических пробоотборников, которые предназначены для отбора средней так называемой объединенной пробы продукта из трубопровода за отчетный период (смену, сутки) или из перекаченной партии продукта. По отобранной в лаборатории пробе определяют параметры качества продукта, которые не измеряются автоматически в процессе перекачки: содержание воды, солей, механических примесей, серы, давления насыщенных паров и других параметров. Хотя пробоотборник не является средством измерения, но он может оказывать существенное влияние на точность определения массы нетто продукта. К отбираемой пробе предъявляются очень серьезные требования: во-первых, проба должна быть представительной, т. е. ее состав и свойства должны соответствовать составу и свойствам продукта, протекающего по трубопроводу, во-вторых, она должна сохранять свой состав и свойства во времени. Выполнение этих требований зависит от метода отбора проб и конструкции пробоотборника. Обычно объединенная проба собирается из отдельных точечных пробах одинакового объема от 1 до 10 см³, отбираемых из трубопровода через равные промежутки времени или рав-

ные откаченные дозы продукта. Минимальное число точечных проб должно быть не менее 300. Объем и число точечных проб определяется временем и объемом перекачивания. Объем объединенной пробы должен быть не менее 3000 см³.

Автоматические пробоотборники устанавливаются или непосредственно на трубопроводе, или на байпасе в блоке контроля качества. Продукт отбирается из трубопровода в блоке контроля качества через пробозаборное устройство, соответствующее требованиям ГОСТ 2517.

Используются различные типы отечественных и импортных пробоотборников. Наиболее распространенным из отечественных является пробоотборник типа Проба-1М, выпускаемый Бугульминским опытным заводом, общий вид которого приведен на рис. 3.11.

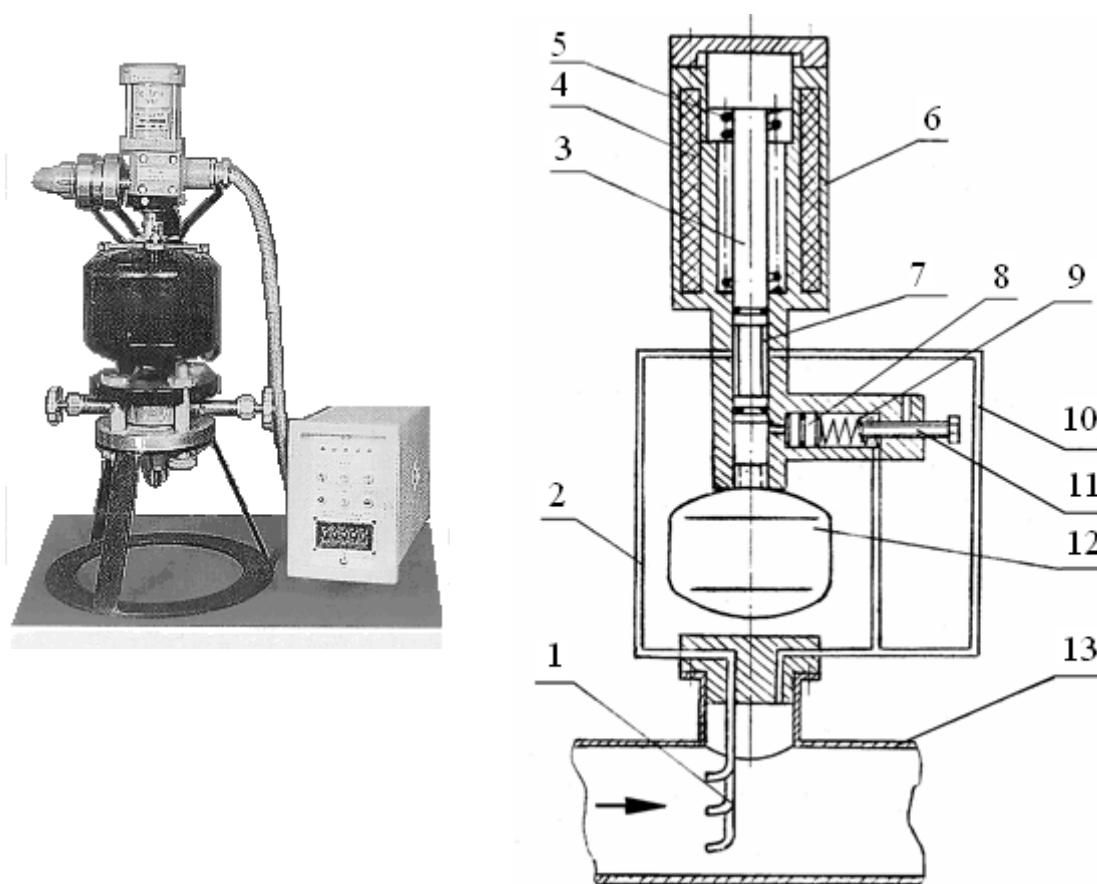


Рис. 3. 11. Пробоотборник Проба-1М: 1 – пробозаборное устройство; 2 – трубка; 3 – золотник; 4 – катушка электромагнита; 5 – пружина; 6 – корпус; 7 – кольцевая полость; 8 – поршень; 9 – пружина; 10 – трубка; 11 – винт ограничительный; 12 – баллон; 13 – трубопровод

Пробоотборник состоит из пробозаборного устройства, пробозаборного устройства и блока программного управления. Пробозаборное устройство осуществляет отбор пробы, ее дозирование и сбор в баллоне. Привод пробоотборника выполнен в виде электромагнита, состоящего из

корпуса 6 и катушки 4. С сердечником электромагнита соединен золотник 3, который удерживается в верхнем положении пружины 5. На нижнем конце золотника имеется два уплотнительных кольца, между которыми диаметр золотника имеет меньший диаметр, благодаря чему образуется полость 7. В положении, изображенном на рис. 3.11, полость 7 соединена трубкой 2 с пробозаборным устройством 1 и трубкой 10 и с трубопроводом 13. За счет скоростного напора продукта, протекающего по трубопроводу, устанавливается течение жидкости по каналу «пробозаборное устройство – трубка 2 – полость 7 – трубка 10 – трубопровод». При включении электромагнита золотник 3 перемещается в нижнее положение и через полость 7 трубка 2 соединяется с дозатором. Дозатор выполнен в виде цилиндра, в котором находится поршень 8, пружина 9 и ограничительный винт 11. Жидкость из трубопровода по трубке 2 через полость 7 заполняет камеру дозатора, отодвигая поршень 8 до упора в винт 11. При выключении электромагнита золотник 3 пружины 5 возвращается в верхнее положение, а проба из камеры дозатора вытесняется пружины 9 в центральное отверстие и в баллон 12. Баллон удерживается в корпусе защелкой. Для выпуска воздуха и поддержания небольшого избыточного давления баллон снабжен клапаном. Объем дозы, отбираемой за один цикл, может быть установлен от 2 до 20 см³ с помощью винта 11.

Согласно [24] при отборе проб нефти или нефтепродукта автоматическим пробоотборником должен быть предусмотрен также ручной отбор проб. Поэтому пробоотборник Проба-1М работает в режимах: объем, время, отбор внешний, отбор ручной.

Блок программного управления в режиме «Объем» включает пробоотборник при поступлении на его вход любого заданного (от 1 до 99) числа импульсов (замыканий контакта), представляющих количество протекающего продукта.

Блок программного управления в режиме работы «Время» обеспечивает включение пробоотборника через заданные дискретные секундам интервалы времени до 99 с и через заданные дискретные минутам интервалы времени от 1 мин до 99 мин.

Блок программного управления в режиме работы «Отбор внешний» обеспечивает включение пробоотборника по поступлении внешних электрических импульсов.

Блок программного управления в режиме работы «Отбор ручной» обеспечивает включение пробоотборника при каждом нажатии кнопки «отбор» на передней панели блока.

За каждый цикл включения в баллон (сборник нефти) поступает установленная доза жидкости. Число включений устанавливается исходя из заданного объема пробы, который необходимо отобрать. По исте-

чении отчетного периода или откачки партии продукта заполненный баллон заменяют на пустой.

Таблица 3.6

Технические характеристики автоматического пробоотборника Проба-1М

Наименование параметра	Значение
Объем дозы, отбираемой за 1 цикл, см ³	от 2 до 20
Объем баллона, дм ³	3000
Давление в трубопроводе, МПа	до 6,3
Минимальное давление в трубопроводе, при котором отбирается проба, МПа	0,01
Питание блока программного управления	переменный ток, В 220
Параметры входных сигналов блока программного управления	импульсы с амплитудой 12 В, длительность 1 мс

Кроме автоматических пробоотборников типа Проба-1М, в системе магистральных трубопроводов нефти нашли широкое применение пробоотборники типа Стандарт, выпускаемые ЗАО «Нефтеавтоматика» (рис. 3.12, 3.13).



Рис. 3.12. Пробоотборник нефти Стандарт

Ручной отбор проб нефти или нефтепродукта из трубопровода. Ручным пробоотборником отбирают только точечную пробу.

Точечные пробы отбирают через равные объемы перекачиваемой нефти или нефтепродукта или через равные промежутки времени.

При производительности перекачивания *не более* 500 м³/ч точечные пробы отбирают через каждые 500 м³. Объединенную пробу составляют смешением одинаковых по объему точечных проб.

При производительности перекачивания *более* 500 м³/ч точечные пробы отбирают не реже чем через каждый час. Объединенную пробу составляют смешением точечных проб, пропорциональных объему нефти или нефтепродукта, перекачиваемого за это время.

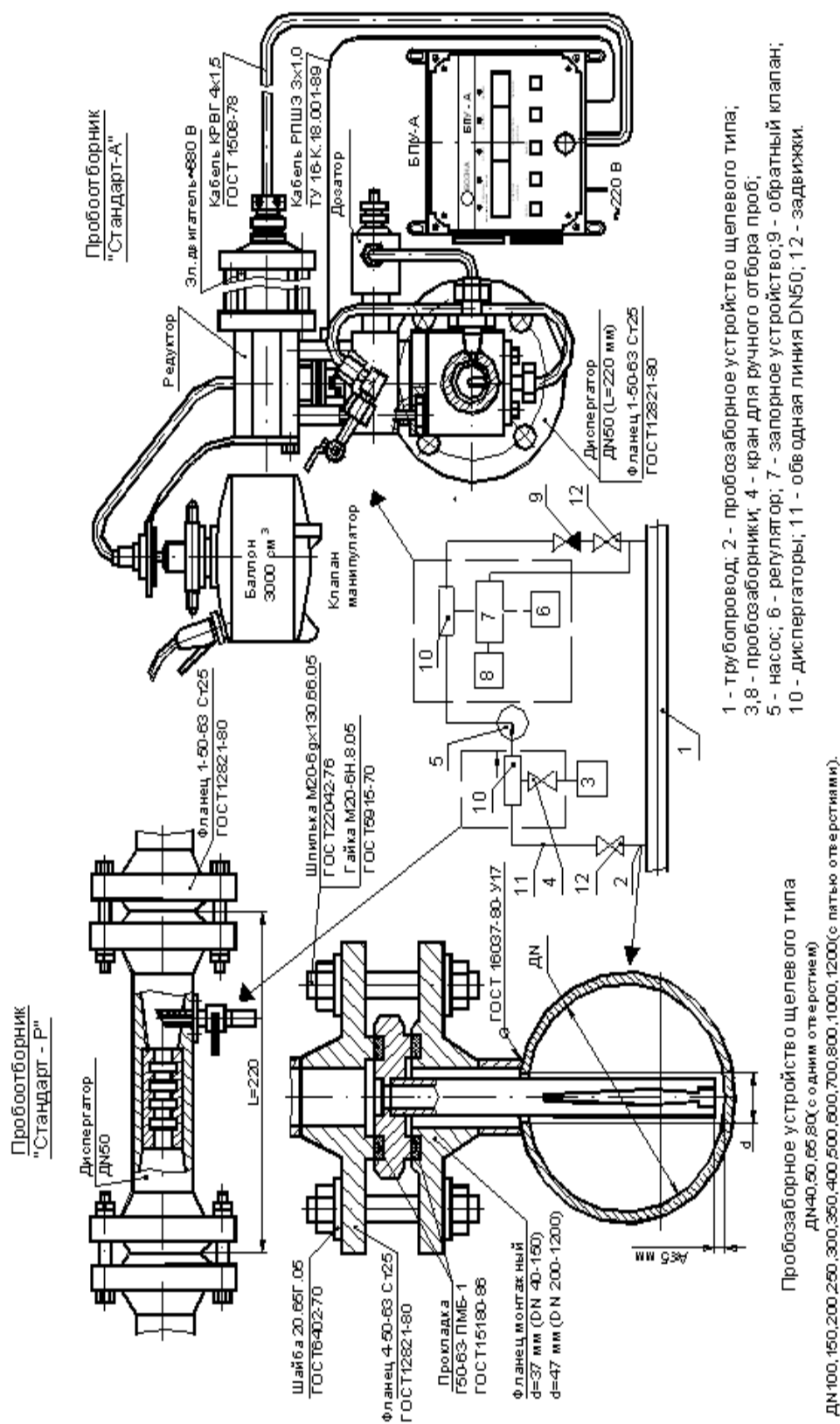


Рис. 3.13. Установка пробоотборника Стандарт на трубопровод

Отбор проб нефти и нефтепродуктов из трубопроводов для анализа поточными автоматическими приборами (анализаторами качества). Пробу нефти или нефтепродукта отбирают пробозаборным устройством щелевого типа или в виде пробозаборных трубок с загнутыми концами. Пробозаборное устройство обоих типов должно обеспечить расход нефти, необходимый для работы анализатора качества.

При применении анализатора качества *непрерывного действия* показатели качества нефти или нефтепродукта определяются мгновенно при непрерывном прокачивании пробы через пробозаборное устройство.

При применении анализатора качества *дискретного действия* показатели качества нефти или нефтепродукта определяются за определенный промежуток времени.

3.3. Блок измерения качества нефти

Конструктивно СИКН включает:

- блок измерительных линий (БИЛ);
- блок измерений показателей качества нефти (БИК);
- блок трубопоршневой поверочной установки (ТПУ);
- устройство обработки информации;
- блок эталонных средств (БЭС) (рис. 3.14).

Примечание: более подробно состав и назначение СИКН были рассмотрены в учебном пособии [23].

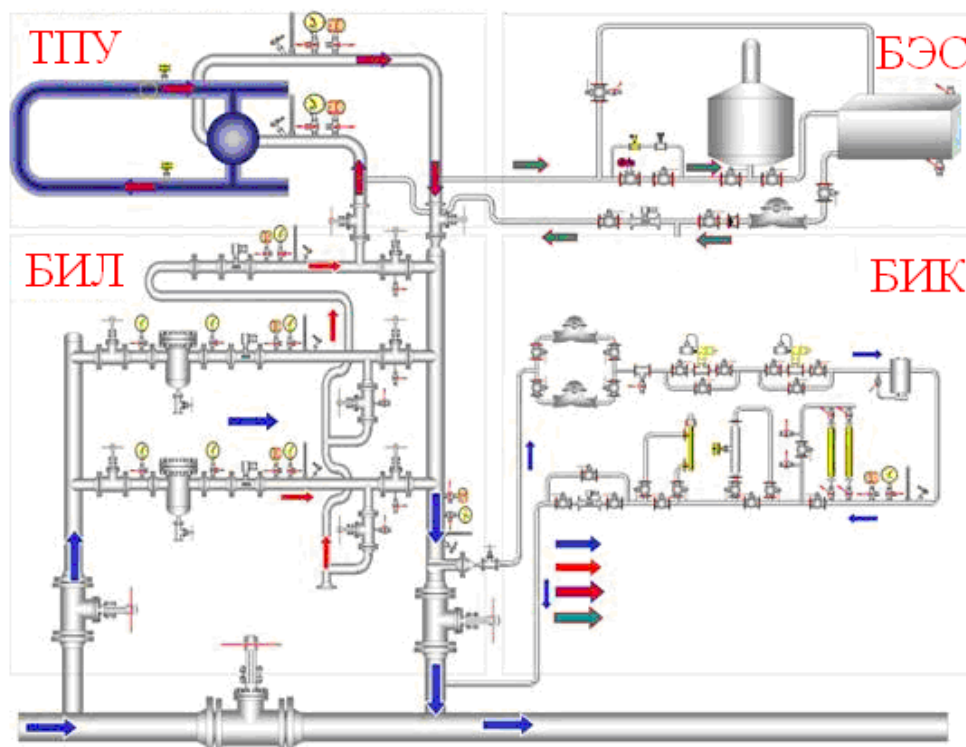


Рис. 3.14. Структура СИКН

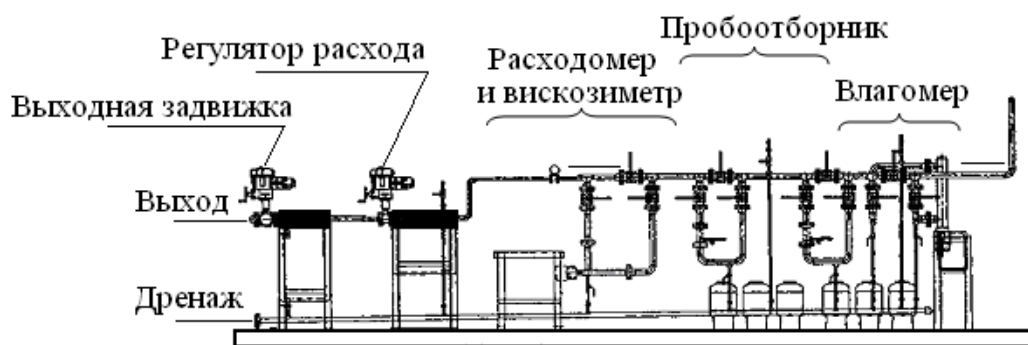


Рис. 3.15. Общий вид типового блока контроля качества. Сечение А–А

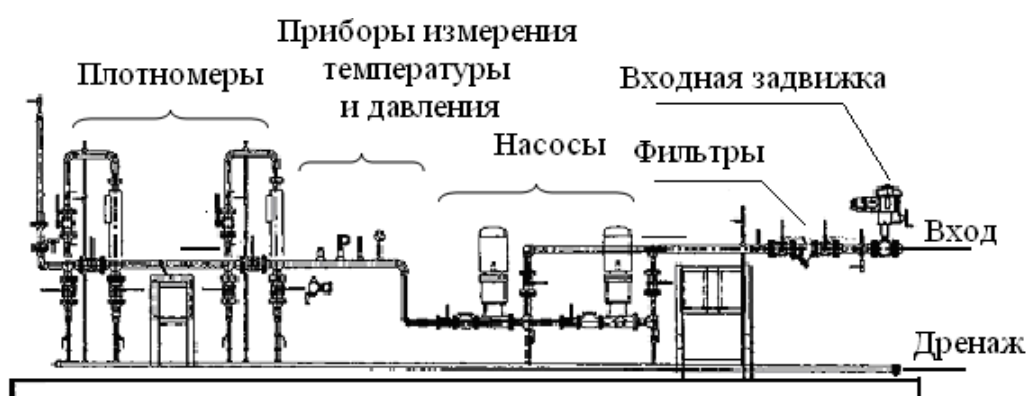


Рис. 3.16. Общий вид типового блока контроля качества. Сечение Б–Б

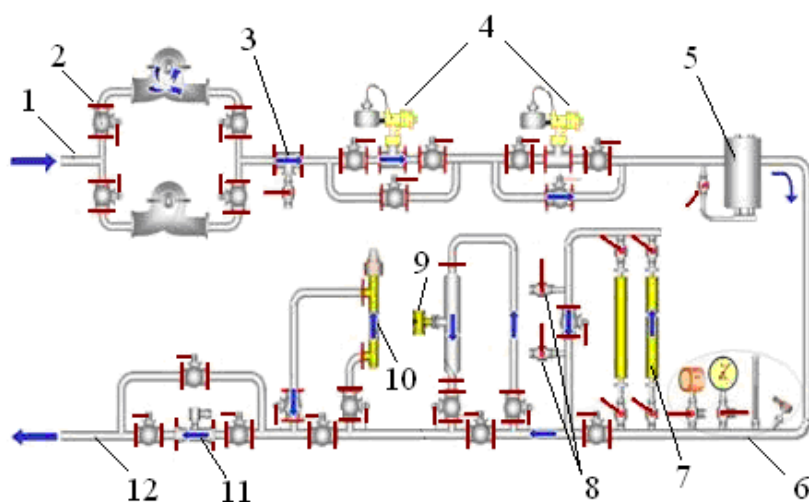


Рис. 3.17. Вид сверху типового блока контроля качества:
 1 – нефть от пробозаборного устройства; 2 – запорная арматура; 3 – пробоотборник ручной; 4 – пробоотборник автоматический; 5 – термостатирующий цилиндр для ареометра; 6 – комплект датчиков давления и температуры;
 7 – поточный датчик плотности; 8 – место подключения пикнометра;
 9 – вискозиметр; 10 – влагомер поточный; 11 – индикатор расхода;
 12 – нефть в выходной коллектор БИЛ

Измерение параметров качества нефти производится в блоке измерения качества. Общий вид типового блока показан на рис. 3.15, 3.16, 3.17. В БИК измеряются технологические параметры и показатели качества нефти: температура, давление, плотность, вязкость, влажность, содержание солей и механических примесей и др.

В БИК устанавливают:

- *поточные преобразователи плотности (рабочий и резервный) с пределами допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,36 \text{ кг/м}^3$;*
- *поточные преобразователи влагосодержания (рабочий и резервный) с пределами допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,1 \%$ для контроля наличия воды;*
- *при необходимости поточные вискозиметры (рабочий и резервный) с пределами допускаемой относительной погрешности $\pm 1,0 \%$ (допускается не включать вискозиметры в состав БИК в случае применения ПР, на погрешность измерений которых не влияет изменение вязкости в установленных пределах);*
- *преобразователь температуры с пределами допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ и термокарман для стеклянного термометра;*
- *манометр и преобразователь давления с пределами допускаемой относительной погрешности $\pm 0,6 \%$;*
- *автоматические пробоотборники в соответствии с ГОСТ 2517, обеспечивающие отбор проб по заданной программе, с герметичными контейнерами вместимостью не менее трех литров (рабочий и резервный);*
- *устройство для ручного отбора точечных проб в соответствии с ГОСТ 2517;*
- *циркуляционные насосы (рабочий и резервный), обеспечивающие требуемый расход нефти через БИК (в случае насосной схемы);*
- *расходомер (ПР);*
- *при необходимости регулятор расхода нефти через БИК;*
- *при необходимости систему промывки поточных преобразователей;*
- *при необходимости фильтры (рабочий и резервный).*

В состав БИК могут быть включены дополнительные системы измерения показателей качества нефти (анализаторы содержания соли, серы) и устройство определения свободного газа.

В БИК предусматривают:

- *узел для подключения пикнометрической установки рядом с преобразователями плотности;*
- *место для выполнения измерений плотности нефти ареометром.*

3.3.1. Анализаторы качества непрерывного действия

При применении анализаторов качества непрерывного действия, которые установлены на измерительной линии, показатели качества нефти определяются мгновенно при непрерывном перемещении пробы через пробозаборное устройство. Основные данные по измерению поточных характеристик показателей качества нефти с допустимой погрешностью измерений приборов и периодичности поверки оборудования представлены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Измерение поточных характеристик показателей качества нефти

Измеряемый параметр	Приборы контроля	Методы	Погрешность приборов контроля	Поверка оборудования	Нормативная документация
1	2	3	4	5	6
Плотность	поточный плотномер	Объемно-массовый	$\pm 0,3 \text{ кг/м}^3$	1 раз в год	ГОСТ Р 51858 ГОСТ 8.513–84 МИ 2415–97
	ареометр	Объемно-массовый	$\pm 0,5 \text{ кг/м}^3$	в зависимости от модели 1 раз в год или 1 раз в 4 года	ГОСТ Р 51069 ГОСТ 8.513–84 МИ 2415–97
Массовая доля воды	поточный влагомер	динамический	$\pm (0,05 \div 0,06)\%$	1 раз в год	ГОСТ Р 51858 ГОСТ 2477–65 ГОСТ 8.513–84 МИ 2415–97

Окончание табл. 3.7

Массовая доля серы, %	поточный серомер	динамический	$(0 \div 0,6)\% \pm 0,02\%$	1 раз в год	ГОСТ Р 51858 ГОСТ 8.513–84 МИ 2415–97
Массовая доля солей	поточный преобразователь соле-содержания	динамический	$(0 \div 100) \text{ мг/дм}^3 \pm 10 \text{ мг/дм}^3$ $(0 \div 500) \text{ мг/дм}^3 \pm 25 \text{ мг/дм}^3$ $(0 \div 2000) \text{ мг/дм}^3 \pm 100 \text{ мг/дм}^3$	не реже 1 раза в год	ГОСТ Р 51858 ГОСТ 8.513–84 МИ 2415–97

Измерение поточных характеристик, таких как вязкость, температура и давление, производят в соответствии с данными табл. 3.8.

Таблица 3.8

Измерение поточных характеристик показателей вязкости, температуры и давления нефти

Характеристики	Приборы контроля	Погрешность приборов контроля	Проверка оборудования	Нормативная документация
Вязкость	вискозиметр	$\pm 2,5\%$	1 раз в год	ГОСТ 33–00 РД–153
Температура	термометр	$\pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$	1 раз в год	ГОСТ 215–73 РД–153
Давление	манометр	$\pm 0,6 \%$	1 раз в год	ГОСТ 2405–88 РД–153

Физико-химические показатели качества нефти определяются по результатам лабораторного анализа объединенных проб нефти, отобранных из резервуара или из трубопровода, по которому производится закачка (откачка) нефти.

Автоматические плотномеры (датчики плотности)

В БИК плотность нефти измеряется в динамике с помощью автоматических плотномеров. Наибольшее распространение получили вибрационные плотномеры, принцип работы которых основан на зависимости между параметрами упругих колебаний трубки, заполненной жидкостью, или помещенного в ней тела, и плотностью жидкости. Наибольшую точность, надежность имеют вибрационные частотные плотномеры, в которых измеряют функционально связанную с плотностью жидкости частоту (период) собственных колебаний резонатора, представляющего собой, вместе с системой возбуждения и обратной связи, электро-механический генератор. Частота колебаний такого генератора зависит только от параметров резонатора (формы, размеров, жесткости, массы резонатора и жидкости в нём).

Резонатор может иметь одну или две параллельных трубки. На рис. 3.18 изображена схема вибрационного плотномера с однетрубным резонатором.

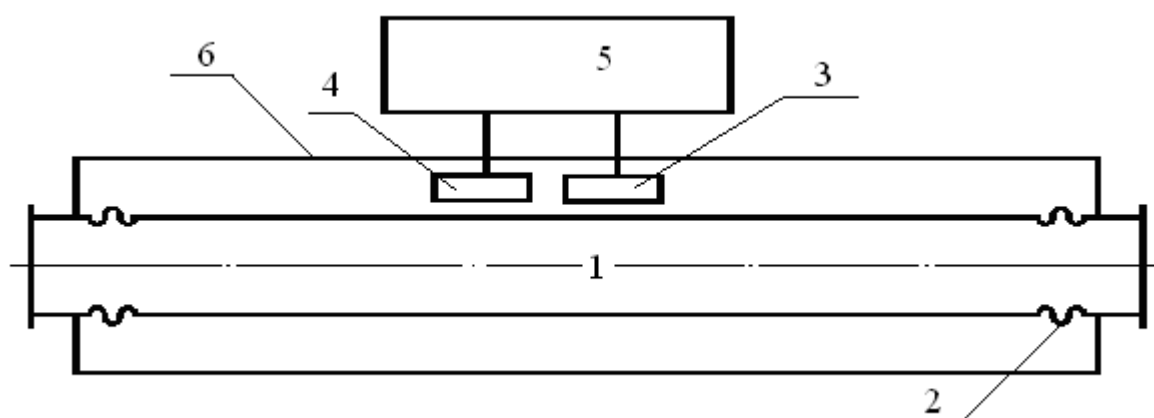


*Рис. 3.18. Вибрационный плотномер с однетрубным резонатором:
1 – резонатор; 2 – сильфон; 3 – возбуждающая катушка (электромагнит);
4 – приёмная катушка; 5 – электронный преобразователь; 6 – корпус*

Резонатор 1 выполняется в виде трубки, которая через упругие элементы (сильфоны) 2 соединяется с подводящим и отводящим трубопроводами. Трубка изготавливается из специального сплава с низким коэффициентом термического расширения. Внутренняя поверхность для исключения отложений отполирована. Частота колебаний трубки измеряется с помощью приемной катушки 4 и подаётся в электронный преобразователь 5. В последние годы на узле учета нефти в основном используются датчики плотности фирмы «Solartron» типа 7835 с однетрубным резонатором. Общий вид датчика на рис. 3.19.

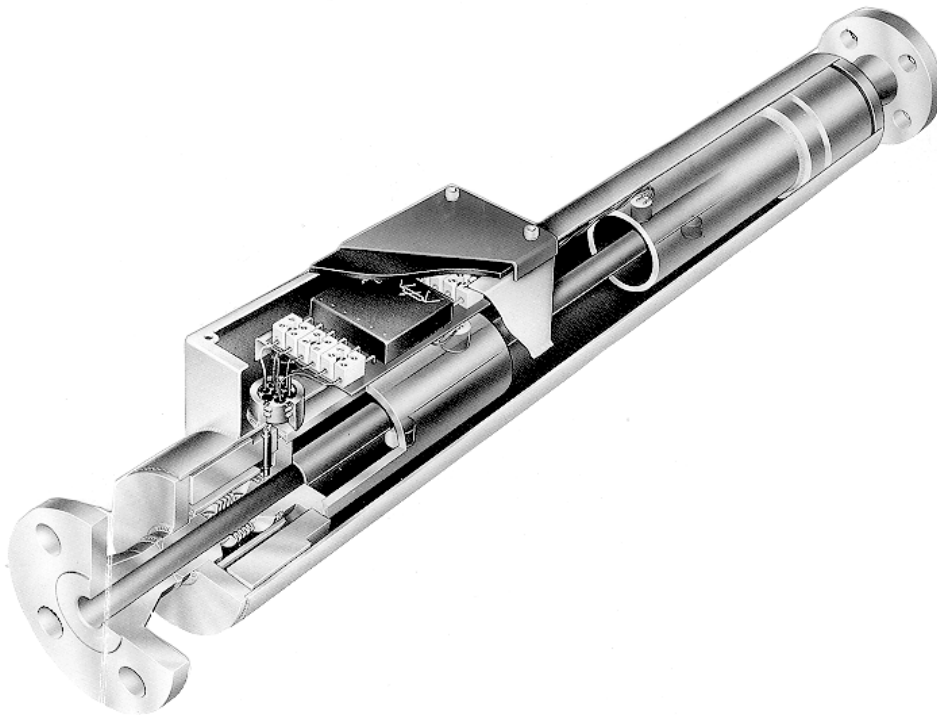


Рис. 3.19. Датчик плотности 7835

Зависимость между частотой датчика (периодом колебаний) и плотностью жидкости выражается уравнением

$$\rho = K_0 + K_1 T + K_2 T^2, \quad (3.1)$$

где ρ – плотность при рабочих температуре и давлении, кг/м^3 ;

$T = 1/f$ – период колебаний трубки, мкс;

f – частота, Гц;

K_0 , K_1 и K_2 – постоянные коэффициенты, зависящие от параметров резонатора и определяемые изготовителем при градуировке датчика.

Когда датчик работает при температуре, отличающейся от 20 °С, то производят корректировку значения плотности по формуле

$$\rho_t = \rho [1 + K_3(t - 20)] + K_4(t - 20), \quad (3.2)$$

где K_3 , K_4 – постоянные коэффициенты, приведённые в сертификате и градуировке датчика;

t – температура жидкости.

Корректировка плотности в зависимости от давления

$$\rho_t P = \rho_t (1 + K_5 P) + K_6 P, \quad (3.3)$$

где K_5 , K_6 – коэффициенты, учитывающие влияние давления и указанные в сертификате о градуировке;

P – избыточное давление, при котором работает датчик плотности.

Датчик можно монтировать в любом положении, но если имеется вероятность появления газа (паров) в продукте, датчик рекомендуется устанавливать в вертикальном положении и подавать поток снизу вверх. Если в продукте имеются твердые включения, то продукт рекомендуется подавать сверху вниз.

Датчик можно монтировать в любом положении, но если имеется вероятность появления газа (паров) в продукте, датчик рекомендуется устанавливать в вертикальном положении и подавать поток снизу вверх. Если в продукте имеются твердые включения, то продукт рекомендуется подавать сверху вниз.

Внутренний диаметр трубки датчика 23,6 мм, поэтому способ его монтажа зависит от общего расхода продукта в магистральном трубопроводе. Расход продукта через датчик фирмой не лимитируется, но он должен быть таким, чтобы скорость жидкости в нём была близка к скорости в магистральном трубопроводе. Обычно датчик плотности устанавливают на байпасе в блоке контроля качества нефти и нефтепродуктов.



Датчик плотности 7835 применяется или в комплекте с преобразователем (компьютером), поставляемым фирмой «Solartron», или в комплекте с системой обработки информации узла учета нефти, с которыми соединяется через искробезопасные барьеры той же фирмы. Технические данные датчика плотности 7835 представлены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Технические характеристики датчика плотности 7835

<i>Характеристики</i>	<i>Значение</i>
Диапазон измерений, кг/м ³	300...1100
Абсолютная погрешность, кг/м ³	0,15
Давление, рабочее, бар	150
Изменение показаний от температуры, кг/м ³ /°C	0,005
Питание, В	16...28

Автоматические вискозиметры

Для измерения вязкости жидкостей в потоке в основном используются вибрационные вискозиметры и вискозиметры с падающим шариком. Из отечественных вискозиметров можно отметить вибрационный вискозиметр низкочастотный ВВН-5М, который предназначен для измерения вязкости жидкостей в диапазоне от 1 до 50 000 Па·с·кг/м³.

Вискозиметр состоит из измерительного преобразователя, электронного блока и цифрового измерительного прибора (рис. 3.20, 3.21, 3.22).

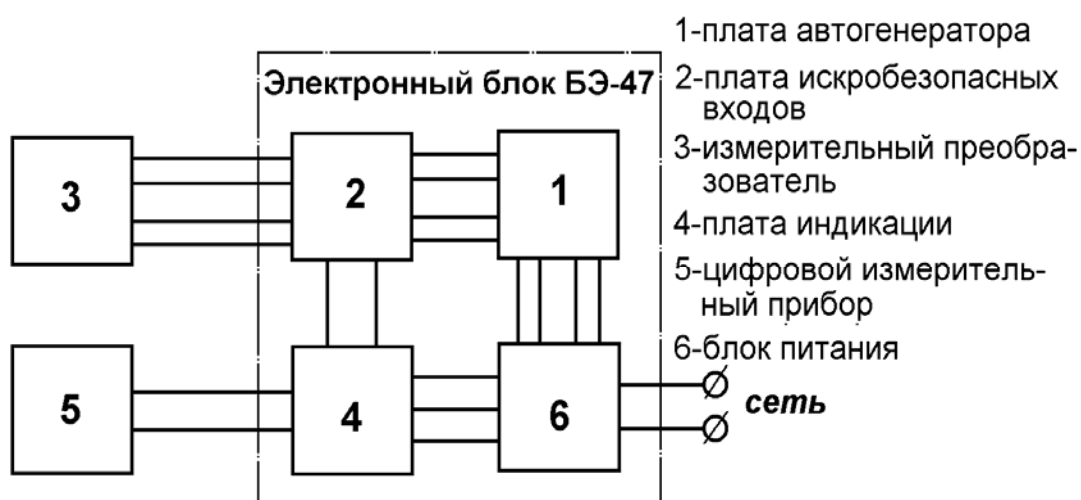


Рис. 3.20. Вибрационный вискозиметр ВВН-5М

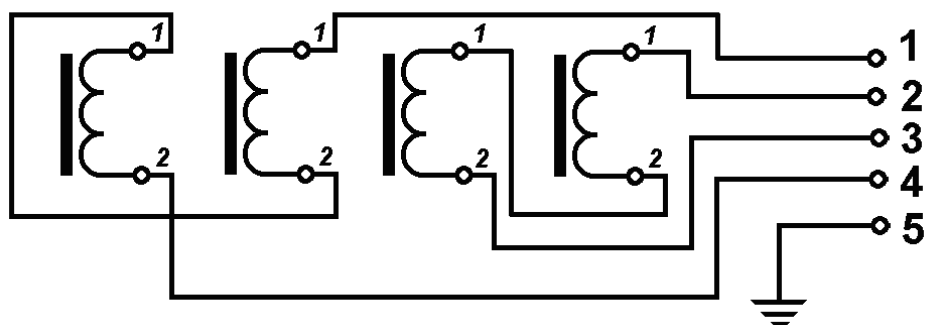


Рис. 3.21. Электрическая схема вибрационного вискозиметра ВВН-5М

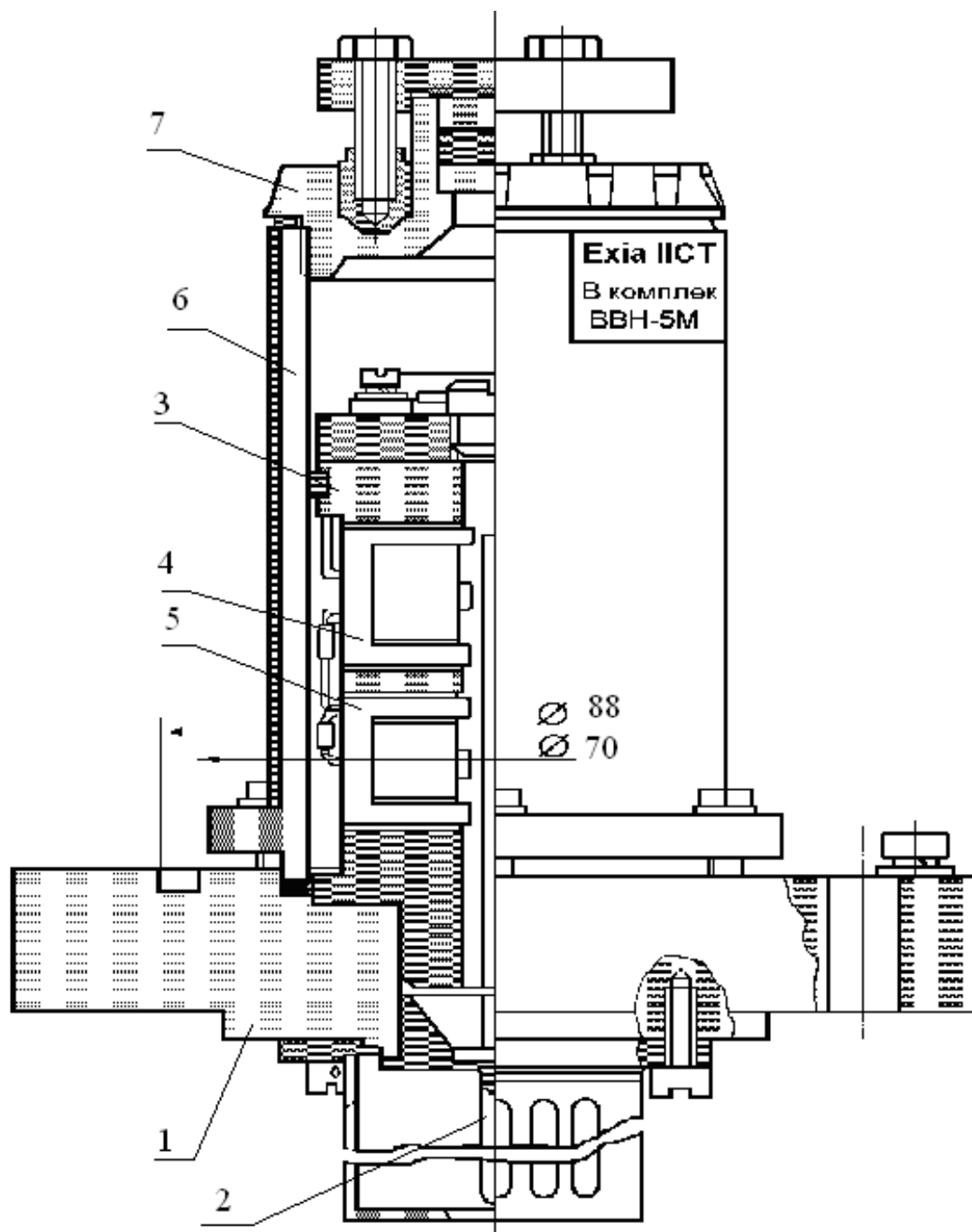


Рис. 3.22. Измерительный преобразователь вибрационного вискозиметра BBH-5M: 1 – основание; 2 – вибратор; 3 – корпус; 4 – катушка возбуждения; 5 – катушка приемная; 6 – корпус преобразователя; 7 – крышка

Измерительный преобразователь представляет собой электро-механическую систему, состоящую из двух электромагнитных систем (возбуждающей и приемной), в межполюсном пространстве которых находится магнитомягкая вставка вибратора (рис. 3.22). Измерительный преобразователь предназначен для преобразования электрических коле-

баний автогенератора в механические колебания вибратора. Электронный блок возбуждает и поддерживает колебания автогенератора и вибратора с постоянной амплитудой и выдает электрический сигнал в виде постоянного тока 0...5 мА.

Основание измерительного преобразователя выполнено в виде фланца 1 с переключкой, к которой приварен вибратор 2 в виде стержня, нижняя часть которого находится в жидкости. В зависимости от диапазона измерения погруженная часть вибратора имеет различную длину. К основанию крепится корпус 3 с закрепленными на нем возбуждающей 4 и приемной 5 системами. Электромагнитная система закрыта корпусом 6 и крышкой 7.

Блок электроники состоит из блока питания и блока преобразователя вязкости, который, в свою очередь, состоит из платы индикации, платы автогенератора и платы искробезопасных входов (рис. 3.20).

Каждая электромагнитная система состоит из двух последовательно включенных индуктивностей с магнитопроводами, установленными в корпусе разноименными полюсами встречно (рис. 3.21).

Принцип работы вискозиметра основан на том, что сила тока, протекающего через возбуждающую систему, сообщающую погруженному в жидкость вибратору колебания с постоянной амплитудой, пропорциональна вязкости жидкости.

Измерительный преобразователь монтируется на трубопроводе или на байпасе, по которому протекает нефть. Электронный блок монтируется в помещении с нормальной средой на расстоянии не более чем 200 м.

Другой разновидностью вибрационного вискозиметра является вискозиметр-7827 фирмы «Solartron», который одновременно измеряет и плотность и температуру продукта. Вискозиметр состоит из сенсора и электронного преобразователя-7945V.

Сенсор представляет собой виброэлемент, который можно рассматривать как камертон, поддерживаемый в состоянии резонанса. Он устанавливается на трубопроводе, как показано на рис. 3.23, 3.24.

Плотность жидкости определяется путем измерения резонансной частоты. Одновременное измерение плотности позволяет измерять не только динамическую, но и кинематическую вязкость. Вискозиметр имеет несколько диапазонов измерения вязкости. Если вязкость жидкости выходит за установленный диапазон, то в электронном преобразователе предусмотрено автоматическое переключение на другой диапазон.

В составе узлов учета нефти японского производства используются вискозиметры с падающим шариком, принцип работы которых основан на зависимости скорости падения шарика в жидкости от её вязкости.

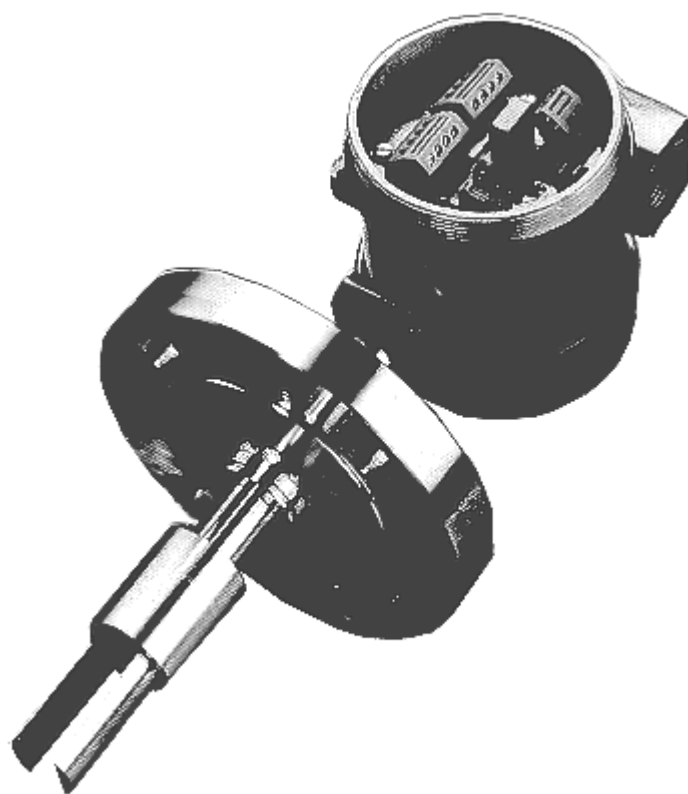


Рис. 3.23. Вискозиметр-7877 (Solartron)

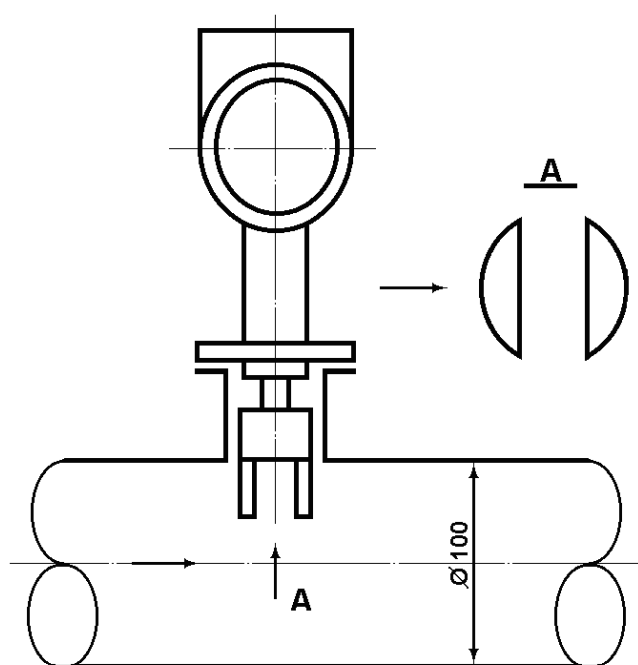


Рис. 3.24. Установка вискозиметра-7827 на трубопроводе

При падении шарика в неподвижной жидкости вязкость определяется уравнением Стокса

$$\mu = \frac{2(\rho_1 - \rho_2)gr^2}{9\left(1 + \frac{2,4r_1}{r_2}\right)^2 \cdot V^2}, \quad (3.4)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотность материала шарика и жидкости;

r_1 и r_2 – радиусы шарика и цилиндра, в котором падает шарик;

V – скорость падения шарика.

Вискозиметр (рис. 3.25) состоит из датчика вязкости и блока управления. Датчик вязкости содержит измерительную трубку, в которой находится стальной шарик, в нижней части – безконтактный датчик, фиксирующий конец падения шарика, в верхней части – стопор, удерживающий шарик. Трубка установлена в корпусе под углом 60° к горизонтали. Жидкость подается в датчик из трубопровода через трехходовой соленоидный клапан, в одном положении которого жидкость поступает в кольцевое пространство между корпусом и измерительной трубкой и уходит через верхний выход корпуса, в другом положении клапана жидкость поступает в измерительную трубку, поднимая вверх шарик. Минимальный расход жидкости для подъема шарика не менее 5 л/мин, а максимальный – не более 20 л/мин. Жидкость протекает непрерывно, а вязкость измеряется циклически. Каждый цикл состоит из фазы вытеснения и фазы измерения. При фазе вытеснения включается соленоидный клапан и жидкость подается в измерительную трубку, при этом шарик поднимается вверх до упора в стопор (длительность фазы вытеснения задается в зависимости от диапазона измерения). Затем соленоидный клапан переключается, вход в измерительную трубку закрывается и открывается вход в кольцевое пространство. Шарик при этом падает в неподвижной жидкости. Чувствительный элемент бесконтактного датчика улавливает момент достижения шариком нижней точки и посылает сигнал в блок управления. Временной интервал между моментами начала падения шарика и достижением им нижней точки представляет собой фазу измерения. Блок управления отсчитывает длительность падения шарика и вырабатывает аналоговые сигналы вязкости и плотностного коэффициента вязкости $d\mu/d\rho$ в виде 4...20 мА. На лицевой панели индицируется вязкость жидкости в пределах от 0 до 99,9 %. По истечении заданного промежутка времени датчик плотности снова переходит в фазу вытеснения, и процесс измерения повторяется многократно.



Рис. 3.25. Схема вискозиметра с падающим шариком

Поточные влагомеры

Влагомеры предназначены для измерения содержания воды в товарной или сырой нефти. Содержание воды обычно выражается в объемных или массовых процентах от общего объема или массы нефти (жидкости). Среди различных методов измерения содержания воды наибольшее практическое применение получил диэлькометрический метод. Метод основан на зависимости диэлектрической проницаемости (ДП)

нефти от содержания воды в ней. Эту зависимость приближённо можно выразить эмпирическими формулами:

при содержании воды до 15 %

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left(1 + \frac{3W}{1-W} \right), \quad (3.5)$$

при содержании воды больше 15 %

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left(1 + \frac{3W}{1-W} \left(1 + 13.6 \frac{(0.92 - W)^2}{1-W} \right) \right), \quad (3.6)$$

где ε_1 – ДП обезвоженной нефти;

W – содержание воды в нефти, объемные доли.

Вследствие влияния многих факторов на практике эти зависимости гораздо сложнее. Поэтому разработчики влагомеров реализуют функции преобразования, полученные экспериментальным путём.

Поточный влагомер состоит из измерительного преобразователя (ИП) и электронного преобразователя (блока). ИП представляет собой емкостной преобразователь, в котором между двумя электродами протекает нефть (эмульсия) и емкость которого зависит от содержания воды. Обычно используют коаксиальные емкостные преобразователи, в которых потенциальный электрод выполнен в виде стержня, а нулевым электродом служит трубопровод (корпус). Стержень покрывается изоляционным материалом (например, фторопластом), который одновременно предотвращает отложения парафина и др. осадков. ДП измеряют *нулевыми* (на частотах до 50 МГц) или *резонансными* (на частотах до сотен МГц) методами. Нулевые методы реализуют с помощью мостовых схем. Среди резонансных методов различают:

- *контурные, основанные на измерении параметров преобразователя, заполненного нефтью и включенного в колебательный контур, который питается от генератора высокой частоты;*
- *генераторные, в которых используют либо два генератора, либо один генератор, рабочие параметры которого изменяются в зависимости от содержания воды в жидкости.*

При диэлькометрическом методе на результаты измерений оказывают большое влияние различные неинформативные параметры. Наибольшее влияние оказывает компонентный состав нефти, который определяет ее принадлежность к классу, типу, группе и виду (назовем одним словом «сорт»). ДП нефтей различного компонентного состава изменяется в пределах от 2 до 2,65. Считается, что влияние сорта нефти пренебрежимо мало, если изменение её ДП не превышает $\pm 0,01$. Исследования показали, что сорт нефти может быть оценен её плотностью. Изменение плотности на $\pm 0,4 \text{ кг/м}^3$ соответствует изменению ДП на $\pm 0,01$.

По способу компенсации влияния сорта нефти диэлькометрические влагомеры подразделяются на следующие виды:

- для определённого сорта (изменение ДП не более $\pm 0,01$) с подстройкой на каждый сорт при монтаже влагомера;
- для разных сортов с подстройкой на каждый сорт при монтаже и переключении на другой сорт при изменении ДП;
- для разных сортов нефтей с автоматическим переключением.

Устранение влияния «сорта» нефти на результаты измерений достигают дифференциальным включением двух емкостных преобразователей – рабочего, заполненного исследуемой нефтью, и эталонного, заполненного обезвоженной нефтью (влагомер ВН-2М НИПИнефтехимавтомат, Philips petrolium и др.). В этих влагомерах рабочий и эталонный емкостные преобразователи поочередно подключаются к колебательному контуру генератора. Параллельно колебательному контуру подключен конденсатор переменной емкости, ротор которого соединён с двигателем. При изменении влажности нефти изменяется емкость рабочего преобразователя и вырабатывается сигнал в виде импульсов, ширина которых пропорциональна содержанию воды. Недостатком таких влагомеров является старение нефти в эталонном преобразователе и изменение физических свойств её, в том числе ДП. Этот недостаток во влагомере фирмы «Инвалк» устранён путём непрерывной подачи обезвоженной нефти в эталонный преобразователь. Обезвоживание нефти достигается с помощью фильтра, через который пропускается часть потока.

Упомянутые выше диэлькометрические влагомеры удовлетворительно работают при содержании воды в нефти до 60 %, когда имеют место эмульсии типа «вода в нефти». При содержании воды более 60 % диэлькометрические влагомеры неработоспособны из-за расслоения эмульсии.

Существенное уменьшение влияния сорта нефти и расширения диапазона измерений диэлькометрических влагомеров достигается использованием их на сверхвысоких частотах (СВЧ). Примером такого влагомера может служить влагомер товарной нефти ВТН-1п, разработанный КБ ПО «Саратовнефтегаз» и предназначен для измерения содержания воды на коммерческих узлах учета нефти.

- Влагомер товарной нефти ВТН-1п состоит из первичного измерительного преобразователя, источника питания и блока электронного, осуществляющего обработку сигнала с первичного преобразователя и индикацию значений влажности на цифровом индикаторе.

Технические характеристики влагомера товарной нефти ВТН-1п представлены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Технические характеристики влагомера товарной нефти ВТН-1п

<i>Характеристика</i>	<i>Значение</i>
Диапазон измерения влажности нефти, объёмная доля, %	03,0
Пределы допускаемого значения основной абсолютной погрешности, объёмная доля, %	$\pm 0,06$
Изменение показаний и выходного сигнала при изменении температуры нефти на каждые 10 °С от номинальной (+20 °С) не превышает, объёмная доля, %	$\pm 0,02$
Изменение показаний и выходного сигнала при изменении плотности нефти, объёмная доля, %	$\pm 0,02$
Изменение показаний и выходного сигнала от изменения содержания свободного газа на 1 %, объёмная доля, %	$\pm 0,02$
Изменение показаний при изменении температуры окружающего воздуха на каждые 10 °С от номинальной не превышает, объёмная доля, %	0,02
Изменение показаний влагомера и выходного сигнала при изменении напряжения питающей сети 220 В не должно превышать, объёмная доля, %	0,03
Потребляемая мощность, ВА, не более	40
Максимальное давление, МПа	6,3

Еще одним примером поточных влагомеров российского производства может служить влагомер УДВН-1ПМ. Влагомер (рис. 3.26) используется в составе блока контроля качества нефти, а также для контроля содержания воды в нефти в процессе ее подготовки.

*Рис. 3.26. Влагомер товарной нефти УДВН-1ПМ*

Кроме описанных, применяется целый ряд влагомеров зарубежных фирм, таких как «Nvalko», «Agar» и др. Влагомеры фирмы «Agar» внесены в Государственный реестр средств измерений России и предназначены для измерения содержания воды от 0 до 100 %.

Устройства для определения свободного газа

Свободным, в существующей практике, принято считать газ, находящийся в нефти в виде пузырьков различной дисперсности. Он всегда существует в нефти после ее сепарации. Его количество увеличивается со снижением давления и повышением температуры. Повышение давления и снижение температуры способствуют уменьшению его объема. Содержание свободного газа в нефти является причиной завышения показаний турбинных счетчиков и занижения плотности нефти.

В настоящее время при контроле качества нефти используют автоматические приборы, постоянно измеряющие долю свободного газа в нефти (на потоке), и приборы, позволяющие производить автоматические измерения через установленный промежуток времени (точечные, отбор не реже 1 раза в месяц).

Для автоматического контроля наличия в потоке нефти свободного газа в отечественной практике используются ультразвуковые индикаторы ИФ-1. Поскольку величина получаемого в нем сигнала зависит не только от объема газа, но и от дисперсности пузырьков и ряда других факторов, то достоверность фиксации его появления в нефти часто вызывает сомнение.

Содержание свободного газа в нефти определяют периодически, в соответствии с графиком, утвержденным руководителями предприятий грузоотправителя и ОАО «АК «Транснефть»». Результат измерений содержания свободного газа распространяют на весь период с момента обнаружения до его следующего определения.

Для измерений содержания свободного газа в нефти на ПСП применяют стационарные или переносные средства измерений. Измерения выполняют в соответствии с МИ-2575. Содержание свободного газа зависит от условий сепарации и свойств жидкости. Газ, находясь в жидкости в виде пузырьков, изменяет показание объёмных счётчиков на такую долю, какую долю сам составляет в жидкости, т. е. если объём газа в жидкости составляет 2 %, то показание счётчика повысится на 2 %. Точно учесть содержание свободного газа при определении объёма и массы нефти трудно по двум причинам. Во-первых, содержание свободного газа непостоянно и может изменяться в зависимости от условий сепарации (расхода жидкости, вязкости, уровня в сепараторах и т. д.). Во-вторых, технические средства для непрерывного измерения содержания газа в

потоке в настоящее время находятся в разработке. Имеющиеся средства, например устройство для определения свободного газа УОСГ-100 СКП, позволяют производить измерения только периодически и дают не очень достоверные результаты. Единственным способом борьбы с влиянием свободного газа является улучшение сепарации жидкости, чтобы исключить свободный газ или свести его к минимуму. Для уменьшения влияния газа узлы учёта нефти необходимо устанавливать на «выкиде» насосов. При этом объём газа уменьшается за счет сжатия.

При организации учёта сырой нефти необходимо исследовать описанные факторы и принять меры для уменьшения влияния их на точность учёта.

Объём свободного газа трудно измерить и учесть ввиду отсутствия средств измерения объема свободного газа в потоке. Легче не допустить выделения газа путем улучшения сепарации жидкости и регулирования давления на УУН.

Прибор УОСГ-100 СКП (рис. 3.27, табл. 3.11) используется для определения содержания свободного газа и определения поправок в показания турбинных счетчиков, качества сепарации и физических характеристик углеводородосодержащих жидкостей. Принцип измерения основан на том, что при изотермическом сжатии пробы газожидкостной смеси, после ее перехода из двухфазного в однофазное состояние, характер зависимости давления от изменения объема пробы становится линейным.

Прибор позволяет отбирать пробу нефти или нефтепродукта с сохранением термодинамических условий по давлению и температуре, сжимать ее при той же температуре до требуемого значения давления и фиксировать величину изменения объема пробы.

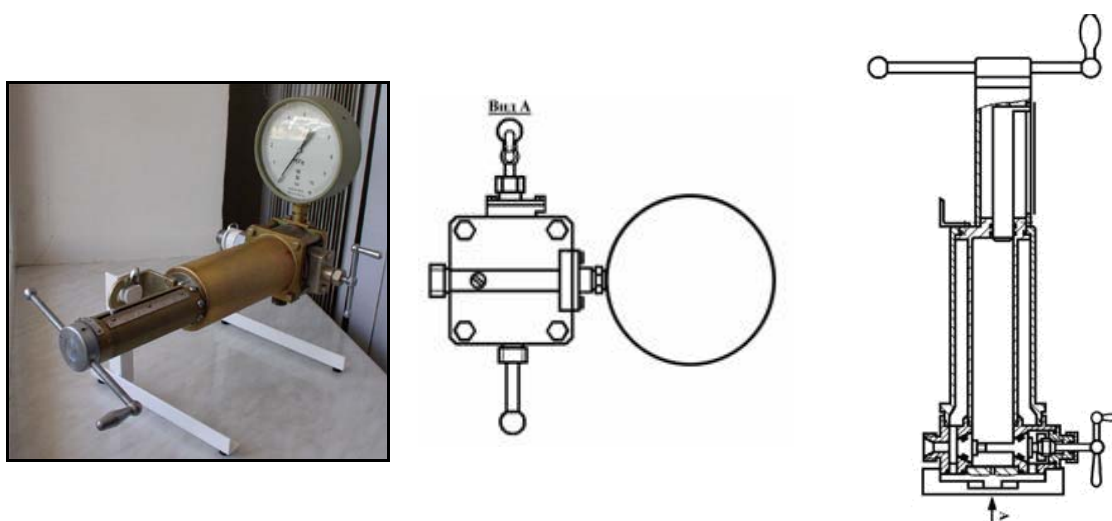


Рис. 3.27. Устройство для определения свободного газа УОСГ-100 СКП

УОСГ-100 СКП используется для определения содержания свободного газа в нефти (МИ-2575-2000) и других углеводородных жидкостях. Кроме того, он может использоваться для определения коэффициентов сжимаемости и термического расширения этих продуктов.

Таблица 3.11

Технические характеристики устройства для определения свободного газа УОСГ-100 СКП

<i>Характеристика</i>	<i>Значение</i>
Диапазон измерения содержания свободного газа, % объема	0,1...10
Вместимость пробоотборной камеры, 10^{-6} м^3	300
Диапазон измерения давления в пробоотборной камере, МПа	0...10
Диапазон измерения изменения вместимости пробоотборной камеры при сжатии пробы, 10^{-6} м^3	0...33
Пределы абсолютной погрешности измерений в поддиапазонах: от 0,1 до 1 % от 1 до 2 % от 2 до 10 %	$\pm 0,05 \%$ $\pm 0,10 \%$ $\pm 0,25 \%$
Предел абсолютной погрешности при измерении вместимости пробоотборной камеры, 10^{-6} м^3	$\pm 0,2$
Максимальное давление в подводящем трубопроводе, МПа	6,0
Температура рабочей среды, °С	от +10 до +60
Температура окружающей среды, °С	от -45 до +40
Рабочая среда	нефть и нефтепродукты
Габаритные размеры, мм	530 × 390 × 300
Масса, кг, не более	14

Контроль свободного газа необходим для введения поправок в показания объемных счетчиков при учете нефти и нефтепродуктов, а также оценке качества их сепарации. Информация о коэффициентах сжимаемости и термического расширения необходима, когда условия измерения по *P* и *T* отличаются от условий, при которых необходимо учитывать объем продукта.

Для производства измерения с помощью клапанов производится отбор пробы продукта и переключение потока на термостатирующую рубашку. После этого продукт сжимается, и снимаются показания давления и объема.

Для подключения прибора трубопровод должен иметь секущую задвижку или другое местное сопротивление и два вентиля, расположенных до и после задвижки (рис. 3.28). К первому, по движению потока, прибор крепится жестко, а к другому – с помощью шланга высокого давления, входящего в комплект прибора. Наличие местного сопротивления обеспечивает постоянный проток продукта через прибор.

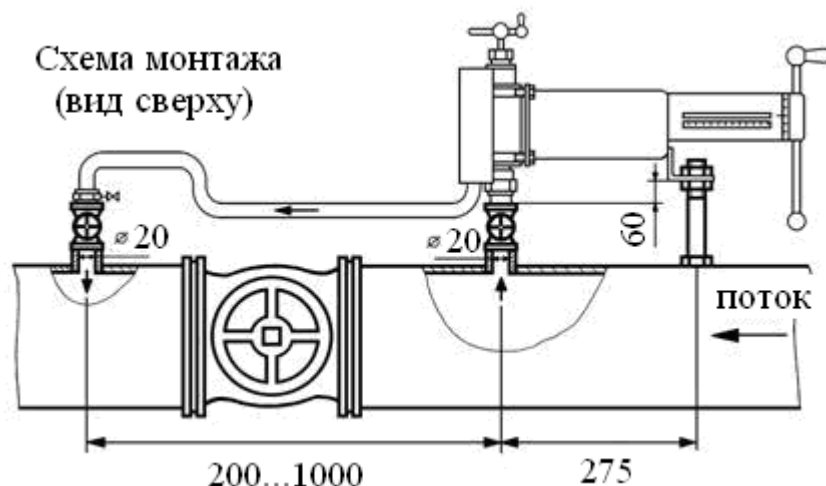


Рис.3.28. Схема монтажа прибора УОСГ-100 СКП

Для производства измерения с помощью клапанов производится отбор пробы продукта и переключение потока на термостатирующую рубашку. После этого продукт сжимается, и снимаются показания давления и объема.

Метод и техническое средство имеют существенные недостатки. Измерения выполняются обученным персоналом с применением ручного труда и затратой на один замер не менее 15 мин без учета подготовительных работ.

С целью обеспечения оперативного и объективного контроля содержания свободного газа в жидкости НПЦ «СКПнефть» разработал и испытал экспериментальный образец автоматического измерителя – автоматический поточный измеритель свободного газа АПИГ-5, представленный на рис. 3.29. Прибор состоит из пробоотборника, привода, датчиков давления и хода, а также блока управления. Метод измерения и принцип работы аналогичен заложенному в УОСГ-100 СКП.

Поточный измеритель свободного газа АПИГ-5 позволяет измерять на потоке содержание свободного газа в диапазоне 0,05...5 % с погрешностью, не превышающей 0,05 %. Время измерения зависит от количества газа, но не превышает 10 с. Периодичность измерения от 2 до 3 мин. Информация о содержании свободного газа может подаваться в операторную в виде аналогового сигнала.



Рис. 3.29. Автоматический поточный измеритель свободного газа АПИГ-5

Другим, наиболее часто используемым на ПСП магистральных нефтепроводов устройств определения свободного газа является индикатор фазового состояния потока (ИФС-1В-700), который предназначен для индикации и непрерывной регистрации наличия или отсутствия свободного газа в потоке товарной нефти с вязкостью не более 0,025 Па·с (25 сантипуаз).

Единственным режимом работы индикатора является непрерывный (круглосуточный) контроль состояния потока нефти с регистрацией на самопишущем приборе и звуковая сигнализация при появлении свободного газа. Узел установки датчика индикации устанавливается на трубопроводе непосредственно после счетчиков-расходомеров товарной нефти.

Принцип действия индикатора основан на резком увеличении затухания ультразвуковых колебаний в жидкости при появлении в ней свободного газа.

Структурно индикатор (рис. 3.30) состоит из датчика, входящего в узел установки датчика, электронного блока, кабеля с разъемами и самопишущего прибора Н-394.

Датчик возбуждается электрическими импульсами, поступающими по кабелю из электронного блока, «прозвучивает» поток нефти в трубопроводе и возвращает в электронный блок эхо-импульсы, которые содержат информацию о фазовом состоянии потока нефти. Электронный блок преобразует эхо-импульсы в вид, удобный для регистрации и сигнализации.

Самопишущий прибор ведет непрерывную запись выходного сигнала электронного блока. Электронный блок имеет встроенную звуковую сигнализацию о появлении свободного газа в потоке нефти.

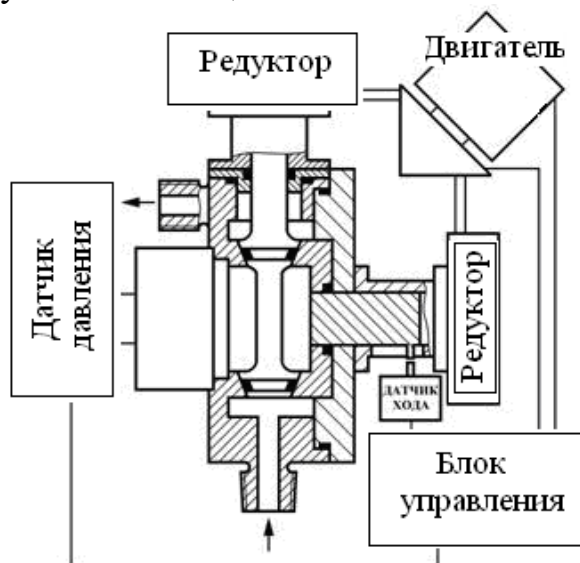


Рис. 3.30. Схема индикатора ИФС-1В-700

Таблица 3.12
Технические характеристики индикатора ИФС-1В-700

Характеристика	Значение
Наименьшее фиксируемое содержание свободного газа по объему (погрешность $\pm 30\%$), %	0,05
Рабочее давление в трубопроводе, МПа (кгс/см ²)	6,3 (63)
Температура рабочей среды, К (°С)	от 278 до 333 (от 5 до 60)
Диаметр трубопровода, Ду, мм	от 300 до 700
Мощность, потребляемая от сети, В*а	не более 10
Глубина погружения датчика, мм	от 125 до 300
Допустимые отклонения по напряжению, %	от -15 до +10
Напряжение питающей сети переменного тока частотой (50 $\pm$ 2) Гц, В	220
Выходной сигнал электронного блока в искробезопасную цепь («Датчик»), не более: амплитуда импульсов, В допустимая емкость $C_{\text{доп}}$, включая емкость линии связи, мкФ длительность импульсов, мкс допустимая индуктивность $L_{\text{доп}}$, включая индуктивность линии связи, мГн частота следования, кГц	6,0 0,02 1,0 0,3 1,0
Выходной сигнал электронного блока на самопишущий прибор («На запись») на нагрузке 2 кОм, В: при отсутствии свободного газа при наличии свободного газа	0 10

3.3.2. Пример измерения параметров качества товарной нефти на узле учета Восточной нефтяной компании

На приемо-сдаточный пункт «Герасимовское», принадлежащий Восточной нефтяной компании, поступает товарная нефть с Западно-Останинской группы месторождений и Герасимовского нефтяного месторождения (табл. 3.13) и сдается в магистральный нефтепровод «Игольско-Таловое–Парабель».

Таблица 3.13

Физико-химические свойства нефти

Наименование показателя	Единица измерения	Значение	
		Западно-Останинское нефтяное месторождение	Герасимовское нефтяное месторождение
Плотность при 20 °С	кг/м ³	806,0...825,0	850,0
Вязкость при 20 °С	сСт	4,7	2,31
Содержание воды (массовое)	%	до 20	до 4,4
Содержание мехпримесей (масс.)	%	до 1	—
Содержание серы (масс.)	%	0,35...0,37	—
Содержание парафина (масс.)	%	2–5	8,9
Содержание хлористых солей	мг/л	до 200	—

На ПСП «Герасимовское» установлен узел учета фирмы FMC Energy Systems, США. Общий вид блока контроля качества представлен на рис. 3.31.

Блок измерения качества состоит из технологического оборудования, запорной арматуры, средств измерений, автоматических пробоотборников. Отбор нефти в БИК производится через пробозаборное устройство щелевого типа.

Нефть поступает на вход БИК через электрическую задвижку, проходит через фильтры (один рабочий, другой резервный), которые задерживают загрязнения и посторонние частицы. Затем нефть поступает в один из циркуляционных насосов (один рабочий, другой резервный):

- SSP-310 (с задвижкой на входе, на выходе);
- SSP-320 (с задвижкой на входе, на выходе).



Рис. 3.31. Общий вид узла учета фирмы FMC Energy Systems



Рис. 3.32. Циркуляционные насосы

Циркуляционные насосы (рис. 3.32) служат для обеспечения определенного расхода нефти через БИК, необходимого для выполнения условий эксплуатации средств измерений, определяющих параметры нефти и отбора нефти в автоматические пробоотборники. Далее установлены манометры, преобразователь давления, преобразователь температуры, термометр.



Рис. 3.33. Преобразователи плотности DT

Далее по потоку располагаются преобразователи плотности (рис. 3.33), датчики которого имеют полносварную конструкцию, что позволяет обеспечить максимальную надежность в разнообразных условиях окружающей среды. На дальнем от корпуса усилителя торце преобразователя установлена разрушающаяся пластина. Эта пластина будет разрушена в случае повышения давления внутри корпуса в результате маловероятной утечки из сборки трубы. Выходной сигнал датчика имеет частотную форму, что позволяет осуществлять его дальнейшую обработку с использованием последних достижений в микропроцессорной технологии, применяемой в сумматорах потока и преобразо-

вателях сигнала фирмы «Solartron». Плотномер измеряет текущее значение плотности нефти в потоке при рабочих условиях. Центральная труба, через которую проходит поток нефти, вибрирует с заданной резонансной частотой. Текущая нефть изменяет эту частоту. Эта частота является функцией общей массы на единицу длины трубы и поэтому является также и функцией плотности содержащейся в ней жидкости.

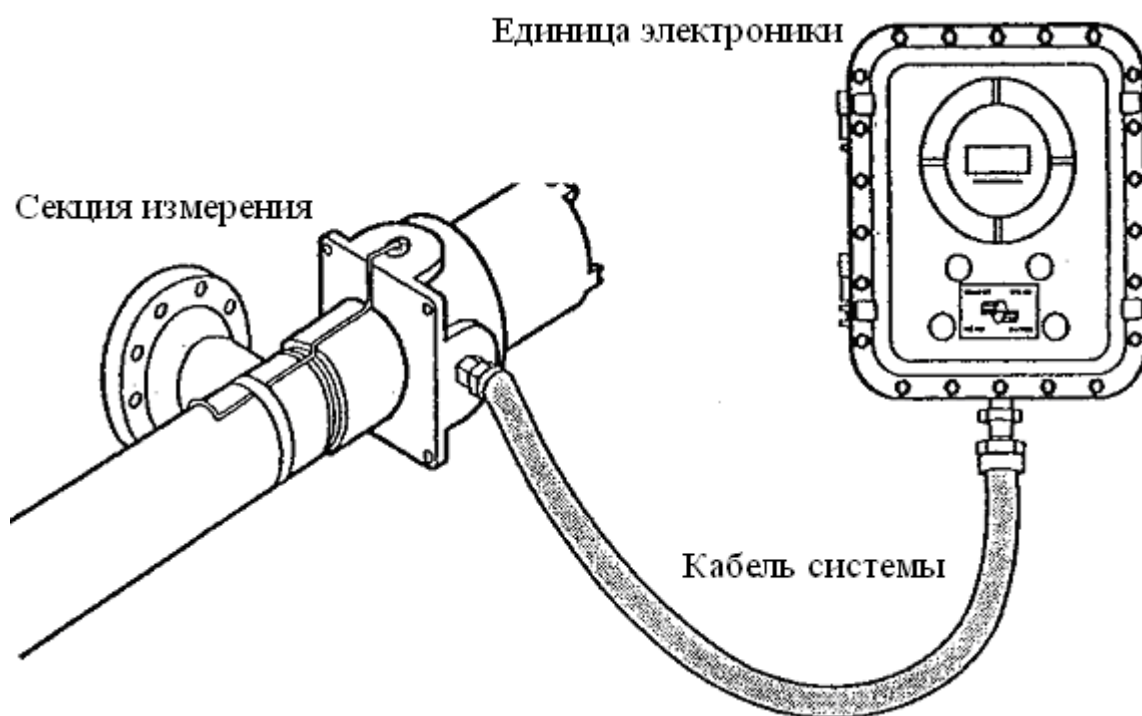


Рис. 3.34. Влагомер АЕ-310

Платиновый термометр сопротивления на 100 Ом установлен для корректировки рассчитанной плотности к стандартной плотности при нормальной температуре без отключения системы. Температурный сигнал используется для поправки линейной плотности по приведённой (к нормальным условиям) плотности. Расход жидкости через датчик адекватен при всех рабочих условиях. Высокий расход жидкости (более 3 м³/ч) обеспечивает выравнивание температур, а также обладает способностью самоочищающего действия. Низкий расход жидкости (менее 1 м³/ч) рекомендуется для продуктов, содержащих частицы, которые могут вызвать эрозию.

Далее на линии установлен диспергатор с ручным пробоотборником, влагомер АЕ-310 (рис. 3.34, 3.35), который измеряет процентное содержание воды в потоке нефти. Измерение основано на принципе измерения нагрузки генератора (изменяется частота генератора). Система состоит из трех компонентов: секции измерения, единицы электроники, кабеля системы; диапазон измерения составляет от 0 % до 4 % воды (рис. 3.34). Система разработана без движущихся частей и калибрована для самой высокой точности по широкому диапазону давления, скорости потока и температуре.



Рис. 3.35. Диспергатор с ручным пробоотборником

Жидкость, проходящая через измерительный прибор, приводит к изменению собственной частоты колебания микроволнового генератора колебаний.

Температурный датчик вводится непосредственно в поток жидкости через стенку трубы седла рядом с микроволновым генератором колебаний. Провода датчика внутри трубной обвязки из нержавеющей стали передают этот сигнал на модуль генератора колебаний, а затем на электронное оборудование.



Рис. 3.36. Автоматические пробоотборные системы NEC

Сигнал мощности, отражённый генератором колебаний, измеряется. Сигналы частоты, температуры и отражённой мощности через систему кабелей передаются от модуля генератора колебаний на электронное оборудование. Эти сигналы перенаправляются в микропроцессор, где на основе заводских коэффициентов высчитывается уровень воды.

В это же время сигнал, пропорциональный содержанию воды, появляется на аналоговом датчике в петле и жидкокристаллический дисплей мгновенно считывает рассчитанное содержание воды и замеренную температуру.

Цикл измерения частоты повторяется примерно раз в секунду для того, чтобы обеспечить мгновенное, непрерывное измерение содержания воды.

Далее расположены автоматические пробоотборные системы NEC (рис. 3.36). Они предназначены для отбора представительного образца продукта, проходящего через измерительный узел, в зависимости от расхода или времени. Каждая пробоотборная система состоит из двух контейнеров для отбора проб, электромагнитного трехходового клапана, регулятора пробы. Одна система в работе, другая в резерве.

Пробоотборная система, находящаяся в резерве, отсекается от потока нефти задвижками. Через диспергатор происходит отбор представительного образца нефти, проходящего через измерительный узел, в зависимости от расхода. Автоматические пробоотборные системы NEC управляются с автоматического рабочего места оператора.

Пробоотборная система включает:

- *регулятор пробы – электронный прибор, предназначен для регулирования объема отбираемой пробы;*
- *отборник пробы – производит отбор нефти. Нефть направляется в емкость пробоотборника через диспергатор;*
- *контейнер пробоотборника NC-310, 320 – это переносная емкость, $V = 5$ л, в которой образцы нефти сохраняются до передачи их в лабораторию на анализ. Емкости снабжены индикатором уровня для местной индикации заполнения контейнера. Предохранительный клапан, установлен на контейнере, позволяет сбрасывать избыточное давление;*
- *клапан выравнивания давления SOV-310, 320 – используется для уменьшения перепада давления на клапане отбора проб, позволяет системе работать на высоких давлениях нефти;*
- *индикатор расхода товарной нефти служит для контроля расхода через БИК с целью обеспечения расхода через пробоотборное устройство.*

Далее по линии располагается вискозиметр VT (рис. 3.37), представляющий собой цельносварный прибор для определения вязкости

нефти, устанавливаемый в линию пропуска продукта. Он позволяет выполнять измерения следующих параметров: динамической вязкости (сантипуаз); плотности (кг/м^3); температуры ($^{\circ}\text{C}$). По указанным параметрам определяется кинематическая вязкость продукта.



Рис. 3.37. Вискозиметр VT

Вискозиметр постоянно отслеживает вязкость продукта. Работа вискозиметра основана на принципе измерений с помощью вибрирующего элемента, при этом в качестве элемента использован тонный камертон, погруженный в измеряемую жидкость.

Установка вискозиметра на трубопроводе удовлетворяет следующим условиям:

- *плоская поверхность ножки прибора должна быть расположена по нормали к направлению потока жидкости;*
- *установка прибора должна обеспечивать незначительное наличие пузырьков газа и механических примесей между основаниями ножек прибора;*
- *трубопровод должен располагаться в зависимости от конкретных условий либо горизонтально, либо вертикально.*

Контроль за вязкостью осуществляется по компьютеру и с автоматического рабочего места оператора.

После вискозиметра расположен ультразвуковой расходомер Panametrics ХМТ-868, который измеряет расход нефти, проходящий через БИК (рис. 3.38). Регулятор расхода расположен после расходомера, обеспечивает необходимый расход через БИК в соответствии с ГОСТ 51858–2002. Управление регулятором расхода осуществляется как в местном, так и в дистанционном режиме с операторной.

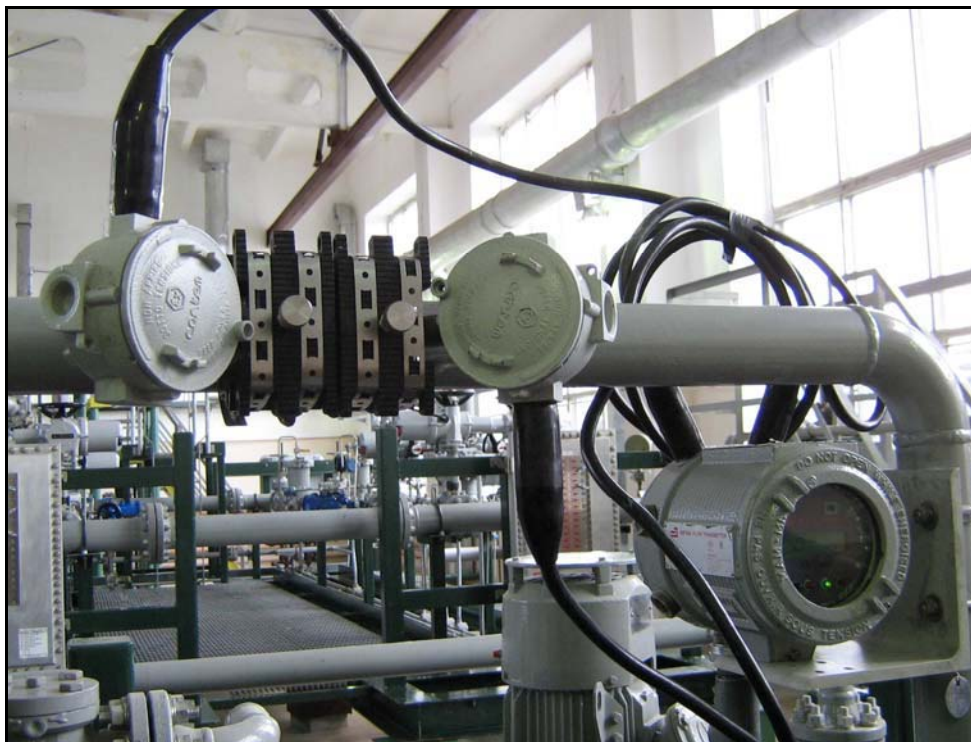


Рис. 3.38. Ультразвуковой расходомер Panametrics XMT-868

Через выходную задвижку БИК поток нефти возвращается в выходной коллектор БИЛ (рис. 3.39).



Рис. 3.39. Регулятор расхода, выходная задвижка БИК

На выходе БИК установлена еще одна электрическая задвижка, предназначенная для отключения БИК для проведения работ по техническому обслуживанию и ремонту технологического оборудования, для промывки трубопроводов.



Рис. 3.40. Промывочная установка FP-310

Для промывки БИК предусмотрена промывочная установка ФР-310 (рис. 3.40) на отдельной раме, которая состоит из емкости 150 л с возможностью слива смеси промывочной жидкости с продуктами загрязнения линии БИК в дренажную линию. Емкость оснащена быстро-съемной крышкой и предохранительным клапаном. Насос создает при работе расход 2,3 м³/ч при давлении 138 кПа, на нагнетательной линии насоса расположен предохранительный клапан. Промывка линии БИК проводится согласно утвержденному графику, при неработающем узле учета нефти.

Способ отбора проб нефти в блоке измерения качества нефти на ПСП «Герасимовское»

Отбор проб нефти для определения качественных показателей производится через щелевое пробозаборное устройство из автоматических пробоотборных систем, установленное в блоке измерений качества, по-сменно с 00:00 до 12:00 и с 12:00 до 00:00 (время московское). В случае выхода из строя автоматического пробоотборника отбор проб осуществляется по резервному автоматическому пробоотборнику или осуществляется переход на резервную пробоотборную систему. В случае выхода из строя обеих пробоотборных систем отбор проб осуществляется с участием представителя Грузополучателя в БИК вручную с ручного пробоотборника с периодичностью 1 час. Скорость движения нефти через пробоотборники и БИК должна превышать изокINETическую в 3–4 раза (согласно письму ГНМЦ ВНИИР Госстандарта России).

Операторы Грузоотправителя и Грузополучателя, совместно с лаборантом на СИКН, производят:

- *смену контейнера автоматической пробоотборной системы в БИК для анализа нефти на качество (содержание в ней воды, солей и мехпримесей);*
- *разовый отбор пробы нефти через вентиль ручного отбора проб в БИК для анализа ее на давление насыщенных паров проводится с периодичностью 1 раз в смену;*
- *разовый отбор пробы вручную через вентиль ручного отбора в БИК для анализа ее на содержание сероводорода, хлорорганических соединений, парафина, выхода фракций проводится 1 раз в 10 дней;*
- *один раз в десять дней (или по мере надобности) разовый отбор пробы нефти вручную через вентиль ручного отбора в БИК для проведения анализа ее на вязкость.*

***Периодичность отбора проб в блоке измерения качества нефти
и перечень контролируемых технологических параметров
на приемо-сдаточном пункте «Герасимовское»***

Периодичность отбора проб и определение параметров качества нефти на ПСП «Герасимовское», расположенное на территории Томской области, производят при помощи автоматических анализаторов нефти в соответствии с данными табл. 3.14.

Среднесменная проба делится на две части. Одна часть пробы используется для определения качественных параметров нефти, вторая – 800 мл – оформляется по ГОСТ 2517–85 и ГОСТ 1510, опечатывается печатью Грузополучателя и хранится в химико-аналитической лаборатории Грузоотправителя в качестве арбитражной в течение 15 сут.

Нейтральная лаборатория для анализа арбитражной пробы – лаборатория Института химии нефти СО РАН, г. Томск.

Таблица 3.14

Перечень контролируемых технологических параметров СИКН, порядок и периодичность их контроля

Наименование параметра	Единица измерения	Средство измерения	Место проведения контроля	Периодичность контроля
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Количество нефти, прошедшей по рабочим измерительным линиям	м ³ /ч	ПР СОИ	компьютер «SUPERVISOR»	каждые 2 часа
Давление нефти на входном коллекторе СИКН	МПа	манометр технический	по месту	каждые 2 часа
Давление нефти на выходном коллекторе СИКН	МПа	манометр технический	по месту	каждые 2 часа
Расход нефти в БИК	м ³ /ч	расходомер СОИ	компьютер «SUPERVISOR»	каждые 2 часа
Перепад давления на фильтрах измерительных линий	МПа	диффманометр СОИ	компьютер «SUPERVISOR»	каждые 2 часа, не должен превышать 0,1 МПа
Температура нефти на измерительной линии	°С	термометр-преобразователь температуры СОИ	по месту	каждые 2 часа
			компьютер «SUPERVISOR»	
Температура нефти на линии БИК	°С	термометр	по месту	каждые 2 часа
		преобразователь температуры СОИ	компьютер «SUPERVISOR»	

1	2	3	4	5
Давление нефти на измерительной линии	МПа	манометр	по месту	каждые 2 часа
		преобразователь давления СОИ	компьютер «SUPERVISOR»	
Давление нефти на линии БИК	МПа	манометр	по месту	каждые 2 часа
		преобразователь давления СОИ	компьютер FQIT 110,120,130,140 «SUPERVISOR»	
Наличие свободного газа в нефти	% от объема	датчик ИФС-1В СОИ	в операторной ИФС-1В	срабатывает звуковая и световая сигнализация
			компьютер «SUPERVISOR»	постоянный контроль
Содержание воды в нефти	% от объема	первичный и вторичный преобразователь влагосодержания СОИ	по месту	каждые 2 часа
			компьютер «SUPERVISOR»	контроль постоянный
Плотность нефти	кг/м ³	поточный плотномер СОИ	компьютер «SUPERVISOR»	каждые 2 часа
			компьютер «SUPERVISOR»	контроль постоянный
Вязкость нефти	Сст	преобразователь вязкости СОИ	Компьютер «SUPERVISOR» «SOLARTRON»	каждые 2 часа

1	2	3	4	5
Температура на входе ТПУ	°С	термометр	по месту	при проведении КМХ измерительных линий и аттестации
		преобразователь температуры СОИ	компьютер «SUPERVISOR»	
Температура на выходе ТПУ	°С	термометр	по месту	при проведении КМХ измерительных линий и аттестации
		преобразователь температуры СОИ	компьютер «SUPERVISOR»	
Давление на входе ТПУ	МПа	манометр	по месту	при проведении КМХ измерительных линий и аттестации
		преобразователь давления СОИ	компьютер «SUPERVISOR»	
Давление на выходе ТПУ	МПа	манометр	по месту	при проведении КМХ измерительных линий и аттестации
		преобразователь давления СОИ	компьютер «SUPERVISOR»	
Перепад давления на ТПУ	МПа	диффманометр	по месту	при проведении КМХ измерительных линий и аттестации
Уровень нефти в автоматическом пробоотборнике	% от объема	пробоотборная система СОИ	по месту	контроль постоянный
			компьютер «SUPERVISOR»	

3.4. Контрольно-аналитические лаборатории

Как отмечалось выше, измерение показателей качества нефти происходит как при помощи *БИК*, так и в *контрольно-аналитических лабораториях*. Согласно Федеральному закону «О техническом регулировании», в функционировании системы контроля качества нефти важнейшим звеном являются испытательные лаборатории, от компетентности которых зависит достоверность измерительной информации и обоснованность принимаемых на ее основе управленческих решений.

Для достижения поставленной цели подлежат решению следующие задачи:

- *проведение испытаний товарной нефти при приемо-сдаточных операциях (в технологическом цикле ее транспортировки);*
- *обеспечение в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 компетентности испытательных лабораторий, осуществляющих проведение испытаний (контроль показателей качества) товарной нефти при приемо-сдаточных испытаниях.*

По результатам лабораторного анализа проб нефти с использованием лабораторных методов или автоматических анализаторов, поверенных в установленном порядке, *составляются паспорта качества на нефть*.

Лаборатории должны быть аккредитованы. По территориальной принадлежности лаборатории могут быть как сдающей, так и принимающей стороны. Следовательно, ответственность за правильное определение показателей качества нефти и оформление приемо-сдаточных документов несёт *либо владелец ПСП, либо сдающая сторона*.

Деятельность лабораторий связана с проведением большого количества испытаний, выполнением измерений и составлением разнообразных аналитических отчетов.

3.4.1. Термины и определения

Результат испытаний – это среднее значение результатов единичных испытаний.

Истинное значение – это значение, к которому стремится среднее значение единичных результатов испытаний, полученных в нескольких лабораториях (число лабораторий L), при условии, что L неограниченно возрастает (стремится к бесконечности).

Прецизионность испытаний – это степень близости друг к другу независимых единичных результатов испытаний, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Повторяемость испытаний – это прецизионность испытаний в условиях повторяемости.

Воспроизводимость испытаний – это прецизионность испытаний в условиях воспроизводимости.

Условия повторяемости (сходимости) – это условия, при которых единичные результаты испытаний получают одним и тем же методом, на идентичном материале, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

Условия воспроизводимости – это условия, при которых результаты испытаний получают одним и тем же методом, на идентичном материале, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различных экземпляров оборудования одного типа.

Внутрилабораторная прецизионность испытаний – это прецизионность испытаний в условиях, при которых результат испытаний получают по одной методике, на идентичном материале, при вариации различных факторов (например: время, операторы, приборы, разные партии реактивов одного и того же типа и т. п.), формирующих разброс результатов испытаний при применении метода испытаний в конкретной лаборатории.

Показатель качества метода испытаний – это показатель точности, показатель воспроизводимости, показатель повторяемости (сходимости) метода испытаний.

Показатель точности метода испытаний – это установленные характеристики погрешности для любого полученного результата, из совокупности результатов испытаний, при соблюдении требований нормативного документа на метод испытаний.

Показатель воспроизводимости метода испытаний – это установленные характеристики (оценки) степени близости результатов испытаний, полученных в условиях воспроизводимости.

Показатель правильности результатов испытаний – это оценка систематической погрешности лаборатории.

Систематическая погрешность лаборатории – это разность между математическим ожиданием результатов испытаний, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, и принятым опорным значением.

Примечания:

1. В качестве опорного значения, как правило, применяют установленные значения контролируемого показателя в образце для контроля, роль которых выполняют СО состава и свойств нефти и нефтепродуктов.

2. Значение контролируемого показателя в образце для контроля устанавливают на основе межлабораторного эксперимента в рамках того же метода испытаний, что используется при контроле данного показателя в товарной нефти при приемо-сдаточных операциях.

Контрольная проба нефти (проба нефти для испытаний) – это проба нефти, отобранная в месте передачи партии продукции (партии нефти), согласованном между поставщиком и получателем, и подлежащая испытанию.

Приемо-сдаточные испытания партии нефти – это техническая операция, заключающаяся в определении показателей качества, при приемочном контроле партии нефти.

Периодические испытания партии нефти – это испытания партии нефти, проводимые в объемах и в сроки, установленные ГОСТ Р 51858, с целью контроля стабильности качества и возможности продолжения приемки (поставки).

3.4.2. Общие требования

В целях гармонизации с международными требованиями Госстандарт России Постановлением № СТ от 07.07.2000 года ввел в действие ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2000 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий», содержащий полный аутентичный текст международного стандарта ИСО/МЭК 17025–99. Для обеспечения условий и непосредственной реализации процедур установления компетентности Постановлением Госстандарта России № 161-СТ от 23 апреля 2002 года на основе прямого применения МС ИСО 5725 были приняты шесть стандартов ГОСТ Р ИСО 5725 под общим названием «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» с датой введения в действие с 1 ноября 2002 года.

Достоверность результатов испытаний обеспечивается соблюдением следующих технических требований, прописанных в вышеуказанных стандартах, а именно наличием:

- *организационной структуры и достаточного по количеству и квалификации персонала, участвующего в выполнении испытаний;*
- *помещений, соответствующих требованиям, предъявляемым к испытательной лаборатории с учетом проводимых видов испытаний;*
- *оборудования (средств измерений, отбора проб и пробоподготовки, испытательного и вспомогательного), необходимого для проведения испытаний, а также оборудования, обеспечивающего контроль условий их проведения в испытательной лаборатории;*
- *стандартных образцов, аттестованных смесей, химических реактивов, расходных материалов, необходимых для проведения испытаний;*
- *актуализированных нормативных документов, допущенных к применению в установленном порядке, необходимых для проведения испытаний;*

- *планов-графиков отбора проб и периодичности контроля качества товарной нефти;*
- *системы регистрации и прохождения проб, включая их утилизацию;*
- *системы контроля качества результатов испытаний;*
- *системы отчетности о результатах испытаний.*

Кроме того, в испытательной лаборатории должны соблюдаться требования к управлению, обеспечивающие ее стабильную работу в закреплённой области деятельности, а именно наличие:

- *управленческой структуры, имеющей полномочия и ресурсы для реализации мер по эффективному функционированию;*
- *системы качества испытаний;*
- *процедуры управления документацией на всех уровнях функционирования;*
- *процедур управления регистрацией данных, защиты, хранения и передачи результатов испытаний;*
- *политики и поддержание процедур обеспечения доверия к компетентности испытательной лаборатории (процедуры разрешения претензий, процедуры принятия корректирующих и предупреждающих действий, процедуры внутреннего аудита, анализ со стороны руководства лаборатории системы качества и деятельности лаборатории в целом).*

Обеспечение необходимой точности анализа при реализации аттестованных методик в конкретной испытательной лаборатории требует внедрения внутрилабораторного контроля (ВЛК) показателей качества результатов текущего анализа. Введение стандартов ГОСТ Р ИСО 5725 и ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 привело к пересмотру методологии контроля: установление нормативов контроля на основе оценённых в лаборатории показателей качества результатов анализа (в действующих нормативных документах все нормативы контроля рассчитаны на основе показателей качества методик анализа); обеспечение стабильности результатов анализа как необходимого условия гарантии компетентности лаборатории.

Важнейшими элементами ВЛК являются оперативный контроль процедуры анализа и контроль стабильности результатов анализа. Оперативный контроль проводит исполнитель анализа с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативной оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений. Контроль стабильности результатов анализа проводят с целью подтверждения лабораторией компетентности в обеспечении качества результатов анализа и оценки ее деятельности в целом. Контроль стабильности результатов анализа может быть проведен:

- с использованием контрольных карт;
- с применением метода периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа;
- на основе выборочного статистического контроля (по альтернативному признаку) внутрилабораторной прецизионности, погрешности результатов анализа, выполненных за определенный период времени.

Информация, получаемая в процессе построения контрольных карт, дает возможность провести оценку характеристик внутрилабораторной прецизионности, систематической погрешности лаборатории, погрешности результатов анализа и их сопоставление с установленными в лаборатории показателями качества результатов анализа. Это позволяет принимать решение о корректировке нормативов контроля на новый временный диапазон, который устанавливается с учетом получения необходимого числа контрольных измерений для достоверной оценки контролируемых показателей качества результатов анализа.

Согласно стандартам ГОСТ Р ИСО 5725, оценка компетентности лабораторий может быть проведена и путем участия испытательной лаборатории в межлабораторных сличительных испытаниях (МСИ). Начиная с 1999 года Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии проводит целенаправленную политику по внедрению МСИ в качестве реального инструмента повышения качества, объективности и достоверности результатов сертификационных испытаний. Внедрение МСИ осуществляется в форме проверки лаборатории на качество проведения испытаний, а также путем экспериментальной проверки (подтверждения) технической компетентности лаборатории (с одноплановой номенклатурой объектов и показателей) при ее аккредитации и инспекционном контроле. Нормативы контроля устанавливаются с использованием показателей точности методик анализа.

Испытательная лаборатория должна иметь:

- квалифицированный инженерный персонал и лаборантов в количестве достаточном для выполнения всего объема работ, возложенных на лабораторию;
- помещения, соответствующие установленным требованиям и нормам;
- оборудование (технические средства) всех видов, необходимое для проведения испытаний проб нефти, для контроля внешних условий, а также соответствующее метрологическое и техническое обслуживание;
- стандартные образцы, химические реактивы, материалы и вещества, необходимые для выполнения испытаний в соответствии с требованиями документов на методы испытаний;
- актуализированные нормативные и методические документы, допущенные к применению в установленном порядке;

- систему регистрации и прохождения проб нефти;
- систему контроля качества результатов испытаний;
- графики отбора проб нефти;
- графики поверки СИ, аттестации испытательного оборудования и проверки технических характеристик вспомогательного лабораторного оборудования;
- систему управления данными и отчетности о результатах испытаний (измерений);
- программное обеспечение для обработки, регистрации, оформления отчетности и хранения информации.

В лаборатории для испытаний нефти применяют средства измерения, тип которых утвержден и внесен в Государственный реестр средств измерений в соответствии с ПР 50.2.009, поверенные согласно ПР 50.2.006. Испытательное оборудование аттестуют в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.568.

Вновь разрабатываемые и пересматриваемые методики выполнения измерений показателей качества нефти должны соответствовать требованиям ГОСТ Р 8.563.

Испытательная лаборатория в целях эффективного функционирования должна иметь:

- систему качества испытаний;
- процедуру управления документацией и порядок поддержания соответствующего уровня её управлением;
- процедуры управления регистрацией экспериментальных данных, защиты, хранения и передачи результатов испытаний;
- политику в области поддержания технического уровня, обеспечения доверия к компетентности лаборатории (описание процедур разрешения претензий, процедур принятия корректирующих и предупреждающих действий, внутреннего аудита, анализа системы качества со стороны руководства).

3.4.3. Журналы контрольно-аналитической лаборатории

В контрольно-аналитической лаборатории составляются следующие учетные документы:

- Журнал учета и регистрации контрольных проб нефти.
- Журнал учета и регистрации проб нефти, представленных сторонними организациями (оформляется при необходимости).
- Журнал регистрации результатов приемо-сдаточных испытаний.
- Журнал регистрации результатов периодических испытаний и при поставке нефти на экспорт.
- Журнал учета химических реактивов.

- *Журнал учета стандартных образцов.*
- *Журнал регистрации приготовления растворов химических реактивов.*
- *Журнал контроля качества дистиллированной воды.*
- *Журнал регистрации условий проведения испытаний (внешних условий).*
- *Журнал регистрации результатов проверки качества химических реактивов после истечения срока годности (по данным контроля стабильности результатов измерений).*
- *Журнал регистрации претензий.*
- *Журнал регистрации несоответствующей работы и корректирующих мероприятий.*
- *Журнал приема-сдачи смен.*
- *Журнал регистрации протоколов испытаний (или Паспортов качества нефти).*
- *Журнал регистрации проведения анализов (произвольной формы).*

3.5. Методы и оборудование для определения показателей качества нефти в контрольно-аналитической лаборатории

Согласно [35] показатели качества нефти можно подразделить на 2 основные группы:

- *показатели, определяющие непосредственно качество нефти;*
- *показатели, определяющие технологические показатели нефти.*

К первой группе относятся фракционный состав, плотность, содержание воды, хлористых солей, механических примесей и серы. Ко второй группе – давление насыщенных паров, вязкость, содержание парафинов, температура застывания и вспышки, содержание асфальтенов и смол. Иногда определяют кислотность, молекулярную массу, объемную долю свободного газа, массовую долю тяжелых металлов.

Контроль качества как товарной нефти, так и продуктов ее переработки невозможно осуществлять без стандартов на нефть и нефтепродукты и методов их испытания.

Как указывалось выше, качественные показатели нефти контролируют методами, регламентированными ГОСТ Р 51858–2002. Этот стандарт был разработан взамен ГОСТ 9069–76 и содержит 11 методов испытания вместо четырех по ГОСТ 9965. Разработка нового стандарта продиктована требованиями времени. Кроме того, ГОСТ Р 51858–2002 допускает использование стандартов Американского общества по испытанию и материалам (ASTM D).

В табл. 3.15 представлена периодичность проведения лабораторных испытаний, определяющих качественные показатели нефти.

Таблица 3.15

Периодичность проведения анализов качества нефти в контрольно-аналитических лабораториях трубопроводного транспорта

<i>Показатель качества нефти</i>	<i>Приемо-сдаточные испытания</i>	<i>Периодические испытания</i>
Сера	1 раз в смену (12 ч)	—
Плотность	1 раз в смену (12 ч)	—
Выход фракций	—	не реже 1 раза в 10 дней
Массовая доля парафина	—	не реже 1 раза в 10 дней
Массовая доля воды	1 раз в смену (12 ч)	нет
Массовая концентрация хлористых солей	1 раз в смену (12 ч)	
Массовая доля механических примесей	—	не реже 1 раза в 10 дней
ДНП	1 раз в смену (12 ч)	не реже 1 раза в 10 дней
Массовая доля органических хлоридов	—	не реже 1 раза в 10 дней
Массовая доля сероводорода, метил- и этилмеркаптанов	—	не реже 1 раза в 10 дней

Примечание: дополнительно в контрольно-аналитических лабораториях определяют вязкость нефти и долю свободного газа для контроля технологических характеристик оборудования и режимов транспортировки нефти.

3.5.1. Определение массовой доли серы в нефти

Массовая доля серы в углеводородной основе является определяющим параметром качества и стоимости нефти. Большое количество серы в нефти влияет на условия транспортировки (сера активно действует на металлы), хранения и переработки.

Массовую долю серы в нефти определяют по ускоренному методу по ГОСТ 1437–75 [27] или современным инструментальным бездисперсионным рентгеноспектральным флуоресцентным методом по ГОСТ Р 51947–2002 [28] или по ASTM D 4294–98. При возникновении разногласий в оценке качества нефти по массовой доле серы арбитражное определение выполняют по ГОСТ Р 51947–2002.

Сущность метода по ГОСТ 1437–75 заключается в сжигании навески нефти в электропечи в струе воздуха и улавливании газообразных продуктов сгорания (сернистого и серного ангидридов) раствором перекиси водорода с серной кислотой и титровании раствором гидроокиси натрия. Данный метод предполагает наличие большого перечня лабораторной посуды, реактивов, оборудования. Для реализации данного метода требуется проводить подготовку поглотительных растворов, аппаратуры, проводить эксперимент, обрабатывать результаты, проверять точность расчетов. Все это позволяет относить данный метод к трудоемким и неудобным методам.

Сегодня на рынке приборов и оборудования по тестированию нефти и нефтепродуктов представлен их большой ассортимент. Фирмы-производители в условиях жесткой конкуренции создают много новых приборов, работающих в соответствии с методиками, при которых ускоряется проведение анализа и уменьшается объем требуемой для испытания пробы.

В настоящее время в контрольно-аналитических лабораториях широко используют рентгено-флюоресцентный метод определения серы в нефти, сущность которого заключается в измерении интенсивности флюоресцентного излучения серы, возбуждаемого при облучении исследуемой пробы нефти рентгеновскими лучами. Определение серы проводят при помощи настольных экспресс-анализаторов, где все функции управления прибором осуществляются через программное обеспечение. Непосредственно «соприкосновение» с нефтью происходит только при наполнении и опорожнении кварцевой кюветы. На подготовку и проведение этого анализа уходит примерно 5 минут. Результаты измерений рассчитываются автоматически и распечатываются на встроенном принтере (рис. 3.41).



Рис. 3.41. Спектроскан S

Конструктивные особенности:

- уникальное боковое расположение кюветы с пробой в кюветном отделении;
- исключена необходимость в дополнительной защите от пролива пробы;
- проба расположена максимально близко к трубке и детектору;
- встроенные компьютер, клавиатура, дисплей, принтер.

Преимущества:

- удобен и прост в обращении, пуско-наладочные работы не требуются;
- исключены погрешности, вызванные наличием воды в нефтепродуктах;
- исключена возможность попадания нефтепродуктов внутрь анализатора вследствие прорыва пленки на кювете;
- значительно уменьшены потери аналитического сигнала, и как следствие – увеличена чувствительность;
- боковое расположение пробы исключает пролив продуктов на трубку;
- нет дополнительной защитной пленки – исключена погрешность от ее загрязнения;
- кюветное отделение легко моется;
- информация о пробе и результат измерения отображаются на дисплее и распечатываются на встроенном принтере;
- одновременно распечатываются данные о повторяемости измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725–2002;
- возможно управление анализатором от внешнего компьютера.

Таблица 3.16

Аналитические параметры спектроскана S

Параметр	Значение
Определяемый элемент	S (сера)
Нижний предел обнаружения за 200 с	5 ppm
Нижний предел количественного определения	0,002 %
Рабочий диапазон концентраций	два диапазона: до 0,1 %; от 0,1 % до 5 %
Верхний предел определения	не ограничен
Способ выделения линии серы	энергодисперсионный канал со спектральными фильтрами
Аппаратурная погрешность	< 0,5 % относительных
Время измерения двух параллельных проб (1 образец)	от 2 минут
Время экспозиции	от 10 до 100 с

Таблица 3.17

Технические параметры спектроскана S

Параметр	Значение
Пробозагрузочное устройство	боковое, на один образец
Кюветы: диаметр, объем	диаметр 32 мм, V от 5 до 8 см ³
Мощность рентгеновской трубки	P = 0,75 Вт
Интерфейс	встроенный дисплей и термопринтер (лента 56 мм)
Габаритные размеры и масса	335×310×160 мм, 8 кг
Энергопотребление	220 В, ~ 50 Гц, 100 Вт

Процедура выполнения измерений. Анализатор значительно упрощает процедуру рутинного анализа нефти и нефтепродуктов на содержание серы. Действия оператора сведены к минимуму. С помощью встроенной клавиатуры в анализатор вводится номер образца. Образец помещается в две кюветы, закрытые пленкой 3 мкм. Полученные параллельные пробы последовательно помещают в анализатор и запускают измерения. Все последующие действия анализатор выполняет автоматически без участия оператора:

- рассчитывается и выводится на дисплей содержание серы в образце *S*;
- рассчитывается разница в определении первой и второй пробы (*D*) в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725–2002;
- одновременно *D* сравнивается с пределом повторяемости по ГОСТ Р 51947–2002, ASTM D 4294–98;
- на встроенном принтере распечатываются данные об образце (дата, фамилия оператора, номер образца), значение *D* и величина массовой доли серы в образце *S* (среднее значение по двум параллельным пробам).

Другим примером экспресс-анализаторов может быть **анализатор Lab X 3500** фирмы Oxford (рис. 3.42). Это настольный рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор для определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах согласно стандартам: ASTM D 4294, IP 336, IP 352, ISO 87540, ГОСТ 50442–92, ГОСТ Р 51947–2002. Области применения анализатора Lab X 3500 достаточно разнообразные. Вот некоторые из них:

- *Определение содержания серы в нефти и нефтепродуктах в диапазоне от 5 ppm до 5 % (пяти процентов), в соответствии со стандартами ASTM D 4294, IP 336, IP 352, ISO 87540, ГОСТ 50442–92, ГОСТ Р 51947–2002; также в соответствии с новыми требова-*

ниями стандартов ASTM для низких концентраций серы (500 ppm и ниже) в дизельном топливе, керосине и бензине.

- Определение содержания серы и хлора в нефти (мазутах) в диапазоне 0,01...5 %.
- Определение содержания серы в нефтепродуктах и свинца в этилированном и неэтилированном бензине.
- Определение свинца в этилированном и неэтилированном бензине (нижний предел обнаружения 0.0015 г/л) в соответствии со стандартом IP 352.
- Определение P, S, Ca, Zn в смазочных маслах.
- Определение содержания V, Ni в топливных маслах.

Более подробную информацию о рентгенофлуоресцентных анализаторах можно получить на сайте <http://www.anchem.ru/>, www.ecros.ru (рис. 3.42, рис. 3.43).



Рис. 3.42. Анализатор Lab X 3500



Рис. 3.43. Анализатор содержания серы в нефти и нефтепродуктах АСЭ-1

3.5.2. Определение массовой доли воды в нефти

Содержание воды в нефти строго нормируется, так как вода оказывает негативное влияние на оборудование, предназначенное для транспортировки, хранения нефти, а также на процессы переработки нефти и эксплуатационные свойства нефтепродуктов.

Рассмотрим методы, позволяющие определять нормативные показатели групп нефти. Первым показателем, определяющим принадлежность нефти к одной из трех групп, является показатель массовой доли воды. В современной лабораторной практике нашли применение 2 метода определения содержания в нефти воды:

- *дистилляционный метод (метод Дина и Старка);*
- *метод титрования (метод Карла Фишера).*

Дистилляционный метод реализован в ГОСТ 2477–65 [36]. Допускается применять и стандарт Американского общества по испытанию и материалам ASTM D 4006–81(2000) «Вода в сырых нефтях. Метод дистилляции».

Сущность метода Дина–Старка по ГОСТ 2477–65 заключается в нагревании пробы нефти с нерастворимым в воде растворителем (для нефти, содержащей асфальтены, – это толуол или ксилол, для остальных нефтей – это нефтяной дистиллят с пределами температуры кипения от 100 до 200 °С) и измерении объема сконденсированной воды. Аппаратура, необходимая для проведения анализа:

- *колбонагреватель для колб емкостью 500 мл, гнездо с закрытой нагревательной спиралью (рис. 3.44);*
- *аппарат типа АКОВ-10 (рис. 3.45);*
- *штатив Бунзена, предназначен для жесткого крепления АКОВ-10 в колбонагревателе (рис. 3.46).*

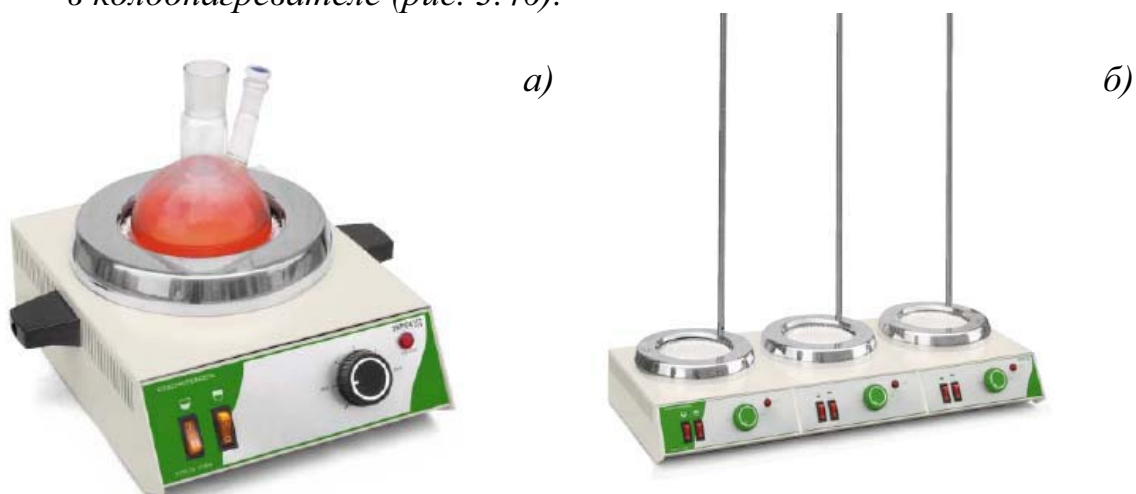


Рис. 3.44. Колбонагреватель: а) с одним гнездом; б) с тремя гнездами

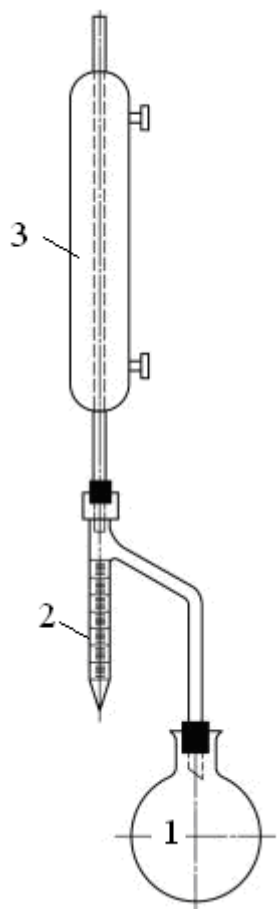


*Рис. 3.45. Аппарат АКОВ:
1 – колба; 2 – приемник-ловушка;
3 – холодильник водный*



Рис. 3.46. Штатив Бунзена



Рис. 3.47. Аппарат Дина–Старка

Вся аппаратура, необходимая для проведения анализа в собранном состоянии, называется аппаратом Дина-Старка (рис. 3.47).

Время перегонки нефти 30...60 мин. Методику проведения лабораторного испытания смотрите далее в гл. 5, прил. 3. Результаты анализа заносят в паспорт качества нефти.

Метод титрования (метод Карла Фишера) не указан в ГОСТ 51858–2002, но его тоже используют в контрольно-аналитических лабораториях для определения воды в нефти. Полученные показатели *не являются арбитражными и не заносятся* в паспорт качества нефти. **Только ГОСТ 2477–65 является основным и арбитражным.**

Титрование – один из самых распространенных способов анализа концентрации компонентов. Традиционно этот анализ выполнялся вручную при помощи бюретки, колбы и какого-либо индикатора. Однако получаемые при ручном титровании результаты не всегда отличаются хорошей воспроизводимостью и часто зависят от человеческого фактора.

Для определения содержания воды в нефти по методу Карла Фишера может использоваться два вида титрования:

- *потенциометрическое;*
- *кулонометрическое.*

Кулонометрическое титрование обычно проводят при постоянном токе. Титрант образуется в результате электрохимических процессов на рабочем электроде в сосуде для титрования. К титрантам, которые образуются в ходе электрохимических процессов, относятся H^+ , OH^- , Br_2 и I_2 .

Метод *потенциометрического титрования*, определенный в ASTM D 4377, позволяет определить содержание воды в нефти в пределах от 0,05 до 2,00 % массовых. Его сущность состоит в следующем: гомогенизированную пробу нефти взвешивают и помещают в титровальный аппарат Карла Фишера, содержащий смешанный растворитель. Присутствующую в пробе воду титруют реактивом Карла Фишера до конечной точки.

Метод *кулонометрического титрования*, определенный в ASTM D 4928, применим для определения воды в области от 0,02 до 5,00 % массовых и заключается в следующем: пробу гомогенизируют, взвешивают и помещают в сосуд для титрования, являющийся составной частью кулонометрического аппарата Карла Фишера, в котором в аноде образуется йод. Последний вступает в реакцию с водой. Когда вся вода оттитрована, избыток йода определяется электрометрическим детектором и титрование прекращается [35].

Примерами автоматических титраторов, широко используемых в современных лабораториях нефти, может являться **титратор DL-38** (фирма Mettler Toledo, Швейцария).

Преимущество данных методов заключается в том, что автоматические титраторы позволяют выполнить поставленные задачи с максимальной точностью, позволяют ускорять время проведения анализа методом Карла Фишера при использовании малого объема образца (до 5 мл), сократив до минимума влияние человеческого фактора на результаты измерений.

С помощью титратора DL-38 можно запоминать и распознавать титранты и электроды (датчики), титровать большие серии образцов, автоматически определять титр используемых реагентов (титрантов), таким образом экономя время оператора и гарантируя объективность получаемого результата.

Встроенные функции расчета результата в общепринятых единицах концентрации (% , г/л, моль/л и многие другие) отличаются гибкостью и простотой использования, что позволяет выполнять анализ в соответствии с требованиями международных, государственных, отраслевых стандартов или в соответствии с внутренними стандартами или методиками предприятия.

Еще одним примером автоматических приборов определения воды в нефти может служить **титратор GRS-2000-9500**, объединяющий титрование по методу Карла Фишера с кулонометрией и обеспечивающий быстрое, точное и простое определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах (рис. 3.49, табл. 3.18).



Рис. 3.48. Титратор DL-38



Рис. 3.49. Титратор GRS-2000-9500

Встроенный принтер распечатывает результаты измерений в мкг, ppm или в % содержания воды (по выбору пользователя).

По сравнению с титратором DL-38 результаты анализа могут быть распечатаны через 20 с после введения анализируемого образца.

Таблица 3.18

Технические характеристики титратора GRS-2000-9500

Показатель	Значение
Техника анализа	Титрование по методу Карла Фишера
Контроль	полностью автоматический микропроцессорный контроль
Скорость	2 мг/мин при питании от сети, 1 мг/мин при питании от аккумулятора
Чувствительность	$0,1 \times 10^{-6}$ г
Задержка начала/ окончания	задается пользователем
Количество методов	10 программируемых методов работы
Вид результата	мкг, ppm, % содержания воды
Вывод результата	жидкокристаллический дисплей, встроенный принтер
Размеры	415×290×119 мм
Вес	примерно 5 кг

Кроме вышеперечисленного, в лабораториях нашли широкое применение портативные экспресс-анализаторы, необходимые для быстрого (экстренного) определения воды в нефти. Полученные значения необходимы для оперативного контроля воды в нефти, при возникновении различных спорных вопросов грузоотправителя с грузополучателем.

Примером такого оборудования может служить влагомер нефти и нефтепродуктов ВАД-40, выпускаемый НПФ «Технологическая аппаратура» совместно с НПФ «Микроаналитические системы», Россия (рис. 3.50).

Прибор ВАД-40, выполненный в модификации «измеритель содержания воды в нефти и нефтепродуктах», предназначен для экспрессного неразрушающего измерения содержания воды. Кроме того, ВАД-40 является высокоточным измерителем температуры в диапазоне от 0 до 100 °С.

Измеритель ВАД-40 является инструментальным обеспечением ГОСТ 14203 «Нефть и нефтепродукты. Диэлькометрический метод определения влажности» с быстрой подстройкой на сорт нефти и нефтепродукта или «всесортный», класс точности 2.5 (высший), с температурной компенсацией, микропроцессором и программным обеспечением.

Прибор обеспечивает измерение влагосодержания от 0 до 99 %. Простой и быстрый процесс измерения:

- легко реализуется «всесортная» методика измерения с автоматическим учетом вклада основы;
- автоматическая температурная компенсация (параллельное измерение температуры);
- облегчены серийные измерения.

Более подробную информацию можно получить на сайте <http://www.tea-npf.spb.ru/html/vad.html>.



Рис. 3.50. Влагомер нефти и нефтепродуктов ВАД-40

Примечание: экспресс-методы получили широкое распространение при оперативном контроле, так как дают корректные результаты при минимальных затратах времени и количестве требуемой пробы на анализ. Эти методы испытания позволяют с установленной вероятностью за более короткое время определить показатель качества нефти и нефтепродукта и принять решение о необходимости проверки его в лабораторных условиях. По существующему законодательству данные экспресс-анализа нельзя использовать для предъявления претензий, оформления паспорта качества, протокола испытаний. Но, несмотря на то что предпочтение отдается так называемым «ручным» методам, при производстве приемосдаточных, контрольных и арбитражных анализов работа по включению экспресс-методов в нормативные российские документы на нефть ведется, и небезуспешно. Примером может служить метод определения серы с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии по ГОСТ Р 51947–2002 [35].

3.5.3. Определение массовой концентрации хлористых солей в нефти

Нефти, в которых содержится большое количество хлористых солей, отличаются повышенной коррозионной активностью. Наиболее интенсивно коррозия протекает, если в процессе транспорта нефти используют попутный подогрев транспортируемого продукта, кроме того, при переработке нефти трубы печей и теплообменных аппаратов забиваются интенсивными солеотложениями, поэтому содержание хлористых солей подлежит обязательному контролю и строго регламентировано.

Концентрацию хлористых солей в нефти определяют по ГОСТ 21534–76 [29], который предусматривает 2 метода определения.

Метод А заключается в извлечении солей из нефти водой и индикаторным или потенциометрическим титрованием экстракта. **Метод Б** состоит в растворении пробы нефти в органическом растворителе и потенциометрическом неводном титровании.

Для реализации данных методов необходима делительная воронка, вместимостью 500 см³, мешалка винтового или лопастного типа для перемешивания пробы без разбрызгивания и электродвигатель (экстрактор). Современные экстракторы, например серии RZR, имеют микропроцессорный регулятор оборотов (по ГОСТ 21534–76 должно быть не менее 10 оборотов в секунду), жидкокристаллический дисплей (рис. 3.51). Аппаратуру в собранном состоянии устанавливают на штативе и размещают в вытяжном шкафу (рис. 3.52, 3.53).

Кроме вышеуказанного, для проведения анализа необходим перечень лабораторной посуды и оборудования (колбы, бюретки, пипетки, воронки, стаканы для титрования, груши резиновые, весы лабораторные, электроды, водяная баня и т. д.) и достаточно большой перечень реактивов (реактивы для приготовления титра азотнокислой ртути и азотнокислого серебра, для приготовления деэмульгатора). Методика проведения лабораторных испытаний представлена в гл. 5 (прил. 2).

Согласно ГОСТ 51858–2002 допускается применять для определения концентрации хлористых солей в нефти метод ASTM D 3230–99 «Сырая нефть. Определение солей электрометрическим методом». Предлагаемый метод не требует сложных экстракций или титрования. Метод основан на измерении проводимости раствора нефти в полярном растворителе. Содержание солей получают по калибровочной кривой, построенной по известным концентрациям хлоридов модельных жидкостей. Для реализации этого метода используют автоматические анализаторы, которые называются солемерами. Примером может служить портативный электрометрический солемер Petrotest SL-2100 (рис. 3.54), выпускаемый в г. Санкт-Петербурге.



Рис. 3.51. Микропроцессорный регулятор экстрактора серии RZR



Рис. 3.52. Экстрактор



Рис. 3.53. Пример размещения в лаборатории оборудования для определения хлористых солей в нефти



Рис. 3.54. Солемер Petrotest SL-2100

При возникновении разногласий в оценке качества нефти концентрацию хлористых солей определяют методом А по ГОСТ 21534–76.

3.5.4. Определение доли механических примесей в нефти

Механические примеси нефти состоят из взвешенных в ней дисперсных частиц твердых пород. При транспорте нефти эти примеси служат абразивом, что ускоряет износ трубопроводов. Кроме того, при оседании на стенках трубопровода могут изменять его внутренний диаметр, что изменяет условия транспорта углеводородов.

При хранении в резервуарах механические примеси оседают на дно резервуара, образуя слой грязи и твердого осадка. В связи с этим при приемо-сдаточных испытаниях обязательно проводят определение массовой доли механических примесей. В отличие от предыдущих методик механические примеси определяют только по одному нормативному документу – ГОСТ 6370–83 [30].

Сущность метода заключается в растворении нефти в горячем растворителе, последующей фильтрации раствора в вакуум-фильтре (рис. 3.55), высушивании выпавшего на фильтре осадка в сушильном шкафу (рис. 3.56) и дальнейшем взвешивании его на аналитических весах (рис. 3.57).

Массовую долю механических примесей (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \cdot 100 ,$$

где m_1 – масса стакана для взвешивания с бумажным фильтром и механическими примесями, г;

m_2 – масса стакана для взвешивания с чистым подготовленным бумажным фильтром или масса подготовленного стеклянного фильтра, г;

m_3 – масса пробы, г.



Рис. 3.55. Вакуумная система, включающая в себя вакуумный насос, сепаратор и ловушки с холодильником, производство компании Vacuubrand GmbH, Германия



Рис. 3.56. Конвекционный сушильный шкаф ПЭ-4610, Россия



Рис. 3.57. Весы аналитические XFR-125E0, фирма Shinko, Япония

3.5.5. Определение давления насыщенных паров нефти

Давление насыщенных паров нефти определяет ее испаряемость, которая оказывает влияние на условия ее транспортирования, определяет количество потерь нефти при ее хранении в резервуарах. Количество потерь от испарения входит в технологические потери нефти, учитывающиеся в товарно-транспортных операциях.

Давление насыщенных паров характеризует качество нефтепродуктов, например для моторных топлив определяет пусковые качества и склонность их к образованию паровых пробок.

Давление насыщенных паров определяют ручным, полуавтоматическим и автоматическим способами при помощи **метода Рейда** (ГОСТ 1756–2000 [31], идентичный ASTM D 323–99) и автоматическим способом при помощи **метода расширения** (ГОСТ Р 52340–2005 [32], допускается использование ASTM D 6377–99).

Метод Рейда. ГОСТ 1756–2000 устанавливает экспериментальные методы определения абсолютного давления паров летучей нефти и нефтепродуктов:

- для нефти с давлением насыщенных паров до 180 кПа;
- для нефти с давлением насыщенных паров свыше 180 кПа.

Определение производят с помощью специальных термостатов-бань и камер, которые носят название *бомбы Рейда* (рис. 3.58). Бомбы Рейда состоят из верхней и нижней камер с необходимым объемным соотношением – 4 : 1.

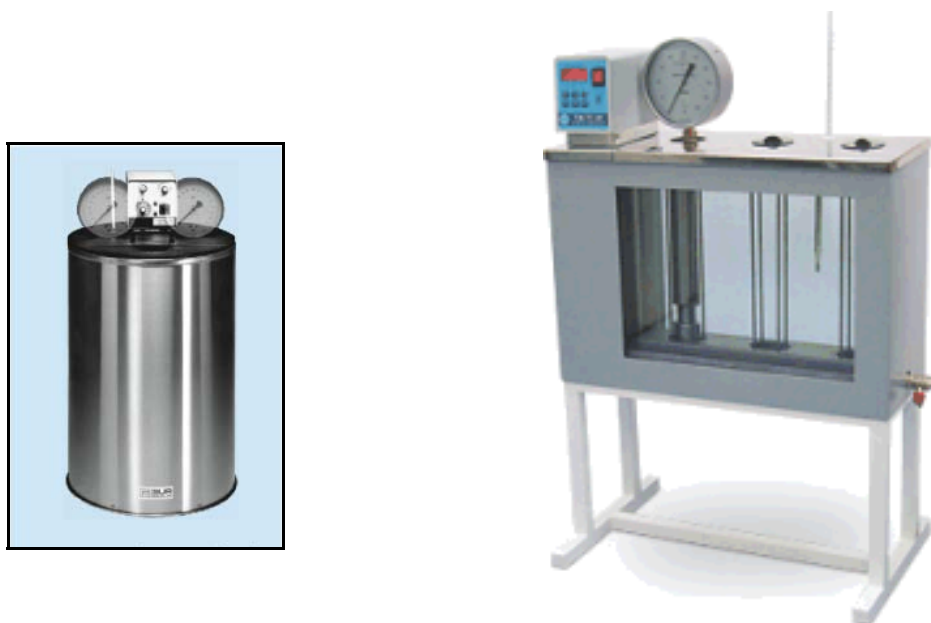


Рис. 3.58. Баня-термостат для бомбы Рейда

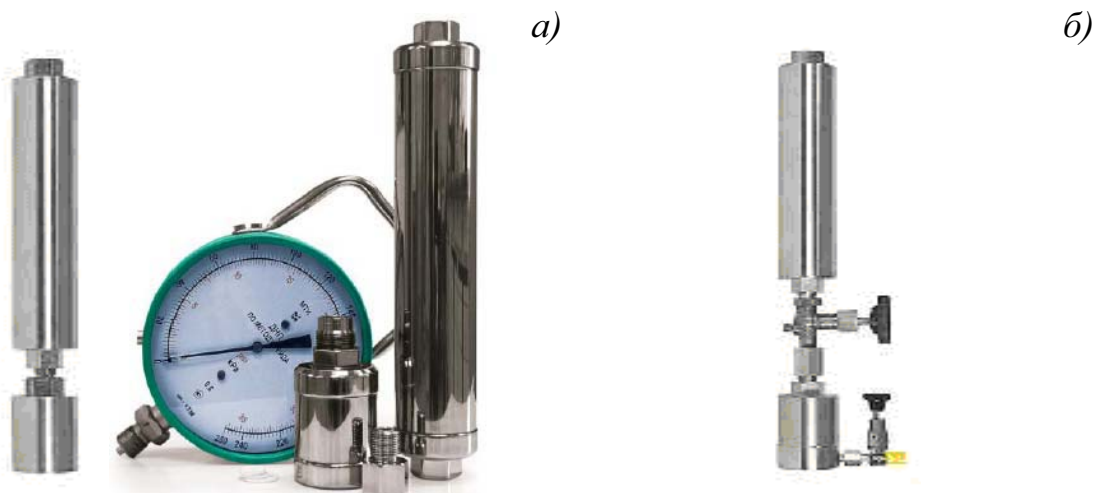


Рис. 3.59. Бомбы Рейда: а) для испытания нефти с давлением насыщенных паров до 180 кПа; б) для испытания нефти с давлением насыщенных паров выше 180 кПа

Бомба Рейда для определения давления паров для проб с давлением паров по Рейду менее 180 кПа содержит:

- жидкостную камеру;
- воздушную камеру;
- прокладку и цепочку.

Бомба Рейда для определения давления паров для проб с давлением паров по Рейду более 180 кПа содержит:

- жидкостную камеру с двумя отверстиями;
- воздушную камеру,
- прокладку.

Предварительно охлажденная до температур $1...0\text{ }^{\circ}\text{C}$ проба при помощи соединительного устройства размещается в предварительно охлажденной до $1...0\text{ }^{\circ}\text{C}$ жидкостной камере. Затем жидкостную камеру не более чем за 20 с присоединяют к воздушной, переворачивают и погружают в баню, отрегулированную до температуры $37,8 \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ до достижения постоянного давления воздуха и насыщенных паров, периодически встряхивают в течение 5 мин и снимают при помощи манометра показания не менее 5 раз. На эти операции уходит приблизительно около 20...30 мин. Показания манометра проверяют по показанию манометра, показывающего давление пара по Рейду. В нескорректированные значения ДНП вносят поправку согласно [31].

Данная методика определения ДНП в современных контрольно-аналитических лабораториях была упрощена после выпуска современной промышленностью полуавтоматических и автоматических анализаторов.

В качестве примера рассмотрим *полуавтоматический анализатор давления насыщенных паров с бомбой Рейда Herzog 9063 (рис. 3.60)*, производства Германии. По уровню автоматизации процесса анализа данный прибор относится к классу автоматических, однако строгие требования стандарта ГОСТ 1756–2000 к конструкции бомб предполагают несколько ручных операций по их заправке и сборке, поэтому прибор относят к полуавтоматическим.

После установки бомб (до трех штук) прибор автоматически термостатирует баню при температуре 37,8 °С и производит вращение бомб в соответствии с требованиями стандарта. Данные о давлении паров выводятся на индивидуальные для каждой бомбы цифровые дисплеи. В комплект прибора входят 3 классические бомбы Рейда (воздушная камера 400 мл, жидкостная камера с одним краном 100 мл), набор прокладок, шлангов со специальными адаптерами для быстрой установки бомб в прибор, ключ для сборки бомб, контрольные термометры. Наличие цифрового датчика давления, покрывающего весь допустимый диапазон от 0 до 180 кПа с высокой точностью, позволяет отказаться от применения нескольких пружинных манометров на разные диапазоны измерений для разных продуктов.

Широко используемый метод Рейда позволяет измерять, как отмечено в международном стандарте ASTM D 323–99, условное ДНП, которое может значительно отличаться от истинного. Это связано с влиянием на погрешность наличия в измерительной камере воздуха, негерметичного отбора проб, неточного задания соотношения фаз и субъективности фиксации момента приведения системы «жидкость–пар» в термодинамическое равновесие.



Рис. 3.60. Полуавтоматический анализатор давления насыщенных паров по Рейду Herzog-9063 (Германия)

Несмотря на достаточно простое приборное обеспечение метода Рейда и имеющийся огромный опыт его применения, не удастся избежать потерь легких фракций испытуемого продукта. Ярко это проявляется при испытаниях нефти, а особенно при испытаниях легких нефтей, имеющих высокое значение давления насыщенных паров. Согласно исследованиям НПЦ «СКПнефть», ВНИИР, СибНИИНП ошибки в определении ДНП могут достигать 30 %.

Метод расширения. Принципиально новый метод определения ДНП нефти был разработан в конце 90-х австрийским ученым, доктором Вернером Грабнером. Указанный метод в настоящее время стандартизован комитетом ASTM и утвержден под номером D 6377 и получил широкое применение при определении давления насыщенных паров нефти в мировой практике [33].

Введение в действие с 1 июля 2002 года ГОСТ Р 51858 «Нефть. Общие технические условия» предусматривает в качестве альтернативного метода определения ДНП именно стандарт ASTM D 6377 «Метод определения давления паров сырой нефти; VPCR_x (метод расширения)» для анализа легких и особо легких нефтей и идентичный ему ГОСТ Р 52340–2005 [32].

Сущность метода состоит в автоматическом или полуавтоматическом измерении паров нефти не в бомбе Рейда, а в специальной вакуумированной и терморегулируемой от 5 до 80 °С камере с внутренним подвижным поршнем.

Реализация метода расширения осуществляется: 1) путем герметичного отбора; 2) путем ввода известного количества продукта в измерительную камеру, объем которой движением поршня изменяется от нулевой отметки до величины, обеспечивающей соотношение фаз равным 1:4; 3) путем приведения системы «жидкость–пар» в термодинамическое равновесие при заданной температуре; 4) путем фиксации давления. Рассмотрим более подробно методику проведения эксперимента.

Отбор пробы в соответствии с требованиями стандарта ASTM D 6377 производят только при помощи специального пробоотборного цилиндра, позволяющего отбирать нефть из любой емкости, а также непосредственно из трубы. Конструкция указанного пробоотборного устройства такова, что полностью позволяет избежать контакт пробы с атмосферным воздухом, как при отборе пробы, так и при вводе ее в прибор, исключая тем самым потерю легко летучих фракций нефти.

Дополнительной подготовки пробы к анализу не требуется, что указывает на значительно меньшее время на проведение анализа по сравнению с ручным методом определения по ГОСТ 1756–2000.

Из цилиндра проба вводится в измерительную камеру. После герметизации объем камеры увеличивается за счет перемещения поршня до конечного объема, соответствующего требуемому соотношению объемов паровой и жидкой фаз. Затем регулируется температура измерительной камеры. В процессе измерения испытываемая проба должна перемешиваться для достижения равновесия давления. После достижения равновесной температуры и давления, измеренное давление записывается как VPCR_x данной пробы, при температуре текучести выше 0 °С (ГОСТ Р 52340–2005) или с точкой потери текучести, близкой к 0 °С (ASTM D 6377–99), и пересчитывается в ДНП по методу Рейда с помощью специальной корреляционной формулы для нефтей.

Автоматические анализаторы давления насыщенных паров с вакуумированной камерой. В конце 2007 года появился новый анализатор для определения давления насыщенных паров нефти по ASTM D 4377 (ГОСТ Р 52340–05, соответственно). До последнего времени существовал только один прибор для реализации этого стандарта – MiniVAP VPS (VPSH) австрийской компании Grabner Instruments. В настоящий момент компания Eralytics GmbH (Австрия) начала производство анализаторов серии Eravar (рис. 3.61), основанных на том же принципе, что и MiniVAP, однако более высокого технического уровня: в анализаторе Eravar перемешивание образца осуществляется не посредством раскачивания всего прибора на платформе, а непосредственно внутри прибора.



Рис. 3.61. Анализатор Eravar для автоматического определения давления насыщенных паров

Технические характеристики ERAVAP:

- Диапазон температур: 0...110 °С (программирование).
- Точность поддержания температуры: 0,1 °С.
- Диапазон давления: 0...1000 кПа.
- Дискретность отображения давления: 0.1 кПа.
- Соотношение пар/жидкость: от 4/1 до 0.02/1 (программирование).
- Стандартное время измерения – 5 мин.
- Расход пробы на 1 измерение: 1 мл (10 мл с промывкой).
- Возможность эксплуатации в полевых условиях.
- Возможность подключения к ПК (программное обеспечение).
- Габариты (мм): 220×3320×280.
- Вес: 8 кг.

3.5.6. Определение массовой доли органических хлоридов в нефти

В последнее время на нефтеперерабатывающих заводах участились случаи выхода из строя оборудования – блоков предварительной гидроочистки сырья установок риформинга, теплообменного и конденсационно-холодильного оборудования, компрессоров, запорной арматуры, предохранительных клапанов риформинга. Одной из причин является содержание органических хлоридов в сырье для нефтепереработки. Хлорорганические соединения (ХОС) при взаимодействии с водородом образуют слабо концентрированную соляную кислоту, которая увеличивает скорость наступления коррозии.

Источником повышенного содержания ХОС в продуктах переработки нефти служит перерабатываемая нефть, в которую такие соединения вовлекаются с химическими реагентами, используемыми при добыче. Присутствие хлорорганических веществ в нефти обусловлено также операциями очистки установок, трубопроводов или резервуаров.

Практика показывает, что выход оборудования из строя и его останковка происходят по двум основным причинам:

- *образование большого количества хлоридных коррозионно-солевых отложений в аппаратуре;*
- *чрезвычайно высокие скорости коррозии оборудования.*

Следует отметить, что наличие повышенного количества хлористого водорода в присутствии сероводорода может приводить к очень быстрому растрескиванию нержавеющей сталей и сероводородному коррозионному растрескиванию оборудования и трубопроводов из углеродистой стали.

В целях предотвращения использования химических продуктов в технологических процессах добычи и транспорта нефти, приводящих к коррозионному износу оборудования нефтеперерабатывающих предприятий, вызванному наличием повышенного содержания ХОС в перерабатываемой нефти, был издан Приказ Министерства энергетики РФ «О запрещении применения хлорорганических реагентов в процессе добычи нефти» № 294 от 18.10.2001 г. В данном приказе отмечено, что предприятия добывающие, транспортирующие и перерабатывающие нефть должны организовать контроль качества нефти на содержание ХОС с применением метода ASTM D 4929. Кроме того, Приказ обязывает транспортирующие предприятия не принимать в систему магистральных нефтепроводов нефть с содержанием ХОС, превышающим предельно установленную ГОСТ Р 51858–2002 (с изменениями от 1.01.2006 г.) норму – не более 10 ppm органических хлоридов во фракции, выкипающей до 204 °С.

Для нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности очень важно иметь единые методы определения органических хлоридов в нефти, особенно при передаче ее на хранение. В качестве такого единого стандартного метода определения хлорорганических соединений в нефти принят метод по ГОСТ Р 52247–2004 [34], в основе которого лежит предварительное выделение из пробы нефти фракции нафты (фракции, выкипающей до 204 °С) с последующим определением в нафте содержания хлорорганических соединений потенциометрическим или микрокулонометрическим титрованием.

ГОСТ Р 52247–2004 является модифицированным по отношению к стандарту ASTM D 4929 (альтернативный стандарт, также допускаемый к применению на территории РФ, согласно ГОСТ Р 51858–2002). Данный метод используется в схемах мониторинга качества нефтяного сырья на большей части нефтеперерабатывающих заводов.

Настоящий стандарт [34], согласно последним изменениям ГОСТ Р 52247–2002 в 2006 году (приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 299-ст от 12.12.2006 г.), устанавливает три метода определения хлорорганических соединений (свыше 1 мкг/г органически связанного хлора) в нефти:

- *Метод А* устанавливает определение содержания хлорорганических соединений в промытой фракции нафты восстановлением бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием.
- *Метод Б* устанавливает определение хлорорганических соединений в промытой фракции нафты сжиганием в среде кислорода с последующим микрокулонометрическим титрованием. Метод Б применяют, если массовая доля общей серы в образце превышает массовую долю хлора не более чем в 10 000 раз.

- *Метод В* – перегонка, рентгенофлуоресцентное определение при помощи рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектрометрии, которая является отечественной разработкой и предусматривает использование отечественной аппаратуры.

Метод А предусматривает проведение анализа как ручным (ручное экстрагирование и титрование), так и полуавтоматическим способом (при использовании автоматических титраторов (рис. 3.62)).



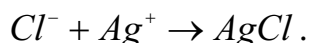
Рис. 3.62. Универсальный автоматический титратор, модель 794 Basic Titrino, Великобритания

Промытую фракцию нефти, выделенную из нефти, взвешивают и переносят в делительную воронку, содержащую реактив бифенил натрия в толуоле. Реактив представляет собой химическое соединение натрия и бифенила в диметиловом эфире этиленгликоля, которое превращает органически связанные галогены в неорганические галоиды, при этом металлический натрий превращается в металлоорганическое соединение. Избыток реактива разлагают подкислением смеси и фазы разделяют. Водную фазу упаривают до 25...30 см³, добавляют ацетон и проводят потенциометрическое титрование.

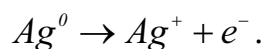
Метод Б (сжигание и микрокулонометрическое титрование). Промытую фракцию нефти, выделенную из нефти, вводят в поток газа, содержащего приблизительно 80 % кислорода и 20 % инертного газа (аргона, гелия или азота). Газ и образец пропускают через трубку для сжигания температурой

приблизительно 800 °С. Органически связанный хлор превращается в хлориды и оксихлориды, которые затем попадают в ячейку для титрования, где они взаимодействуют с ионами серебра. Израсходованные таким образом ионы серебра восстанавливаются микрокулонометрическим титрованием.

Суммарный ток, требуемый для восстановления ионов серебра, пропорционален количеству хлора, присутствующего в испытуемых образцах. При поступлении хлорида в титровальную ячейку протекает следующая реакция:



Израсходованный ион серебра генерируется кулонометрически следующим образом:



Количество микроэквивалентов серебра пропорционально числу микроэквивалентов иона хлора титруемого образца, поступающего в ячейку для титрования.

В качестве примера автоматического анализатора микрокулонометрического титрования рассмотрим *анализатор Multi EA-3100*, производство фирмы Analytik Jena, Германия (рис. 3.63). Это прибор нового поколения, в котором реализованы современные требования по аналитической точности, автоматизации измерений и удобству эксплуатации.

Органически связанный хлор (хлорорганические соединения) переводится в хлорид-ионы методом сжигания образца в высокотемпературной печи в смеси кислорода и аргона.



Рис. 3.63. Автоматический анализатор Multi EA-3100

Анализатор Multi-3100 конструктивно включает три основных модуля:

- *Блок сжигания пробы.* Вертикальная кварцевая печь с устройством ввода жидких проб. Печь оснащена системой электронного автоматического контроля расхода рабочих газов: кислорода и аргона, устройством предотвращения конденсации паров сгорания пробы.
- *Аналитический модуль.* Трехэлектродная кулонометрическая ячейка в комплекте с магнитной мешалкой, устройством ввода газовой пробы (продукт сгорания в печи жидкой пробы), устройством вывода паров/продуктов разложения электролита.
- *Блок обработки данных.* Программное обеспечение MultiWin является современным и удобным инструментом для установки и контроля рабочих параметров прибора, сбора, обработки аналитических данных, оформления отчетов. Система автоматически формирует архивы методик определения, калибровок и рабочих анализов. Удаление результатов рабочих анализов невозможно. Управление прибором производится только с помощью программы MultiWin, ручные настройки базовых рабочих параметров (расходы газов, температура печи, скорость ввода пробы, объем пробы) исключены. Удобно встраивается в систему автоматизации обработки лабораторных измерений.

Дополнительное оборудование: установка для получения нефти; хладотермостат для охлаждения сосуда с приемным цилиндром нефти; автосамплер для автоматической подачи жидких проб (70 проб).

Таблица 3.19

Технические характеристики автоматического анализатора Multi EA-3100

Показатель	Значение
Определяемые элементы	хлор азот, сера (по заказу)
Диапазон определения, мкг/мл (ppm)	0.3...5000 (по хлору)
Время анализа, мин	5...10
Объем пробы, мкл	100
Вид пробы	жидкость
Обработка данных, управление прибором	Автоматическая, пакет MultiWin
Питание прибора: напряжение/мощность, В/Гц/Вт	220/50/2000
Газы	кислород осушенный, 99,7 % аргон осушенный, 99.9 %
Габариты, длина×высота×ширина, мм	880×480×480
Вес нетто, кг	44

Примечание: в разд. 5, прил. 3 представлена сравнительная характеристика методов А и методов Б по определению содержания хлорорганических соединений в нефти.

Метод В предусматривает в качестве стандартного метода определения содержания хлорорганических соединений в нефти, как указывалось выше, рентгенофлуоресцентную волнодисперсионную спектрометрию. Реализация данного метода допустима только при использовании отечественных спектрометров.

В выделенную и подготовленную фракцию нефти вводят внутренний стандарт – раствор висмута в неполярном растворителе. Подготовленный образец размещают в 2 кюветы, закрывают кюветы пленкой и помещают в спектрометр. Проводят измерения. Рассчитывают массовую долю хлора, входящего в хлорорганические соединения как среднеарифметическое значение двух единичных результатов испытаний.

Для решения этих задач используется аналитический комплекс*, включающий спектрометр «Спектроскан Макс-GF2E» (рис. 3.64), аттестованную Госстандартом методику выполнения измерений массовой доли хлоридов в нефти и нефтепродуктах (Свидетельство Госстандарта РФ № 2420/64–2000) и стандартные образцы. Комплекс позволяет определять массовую долю хлора (хлоридов) от содержаний 0,005 %. Кроме вышеизложенного, аналитический комплекс может быть использован при контроле качества товарной нефти и для определения массовой доли серы от 0,5 % (при необходимости от 0,12 %).



Рис. 3.64. Спектроскан Макс-GF2E

Таким образом, в современных контрольно-аналитических лабораториях появляется все больше возможности использовать анализаторы, решающие задачи по определению содержания нескольких компонентов в нефти.

Программное обеспечение аналитического комплекса позволяет производить качественный и количественный анализ образцов.

На этапе качественного анализа происходит измерение спектра рентгеновской флуоресценции в заданном диапазоне длин волн с последующей расшифровкой – автоматической идентификацией линий и определением набора элементов, присутствующих в данной пробе.

Количественный анализ позволяет определять концентрации химических элементов в образце с точностью на уровне химических методов. Количественному анализу обычно предшествует процедура градуирования спектрометра. Она заключается в измерении нескольких образцов (градуировочных образцов) и математической обработке этих измерений. Результатом этого является набор градуировочных характеристик, которые в дальнейшем используются для пересчета измеренных интенсивностей в концентрации элементов. Все анализы проводятся автоматически с отображением результатов в виде протокола измерений и с возможностью дальнейшей статистической обработки.

**Примечание. Если рассмотреть все относительно аналитического комплекса, то необходимо отметить, что комплекс предназначен для определения содержания химических элементов в различных веществах, находящихся в твердом, порошкообразном или растворенном состояниях, а также нанесенных на поверхности и осажденных на фильтры.*

3.5.7. Определение плотности товарной нефти

Плотность является одним из основных параметров, которые имеют значение при определении количества углеводородов на всем пути следования от добывающих компаний к нефтеперерабатывающим заводам. От плотности зависит качество товарного продукта (легкие, средние или тяжелые нефти), которое определяет цену продажи нефти. Плотность нефти определяет условия ее транспортировки, другими словами, влияет на гидравлические режимы перекачки.

Традиционным способом измерения плотности нефти является использование ареометра. Этот метод отражен в двух нормативных документах. По ГОСТ 3900–85 [37] проводят определение плотности или относительной плотности нефти при 20 °С, по ГОСТ Р 51069 [38] проводят определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API нефти при 15 °С.

Согласно ГОСТ 3900–85 измерение плотности нефти проводят при помощи:

- *ареометров* (рис. 3.65, табл. 3.20);
- *ареометров с термометром* (рис. 3.66, табл. 3.21).

Измерение относительной плотности нефти к плотности воды проводят при помощи:

- *пикнометров с капилляром в пробке и меткой* (рис. 3.67, а);
- *градуированных двухколенных пикнометров* (рис. 3.67, б).

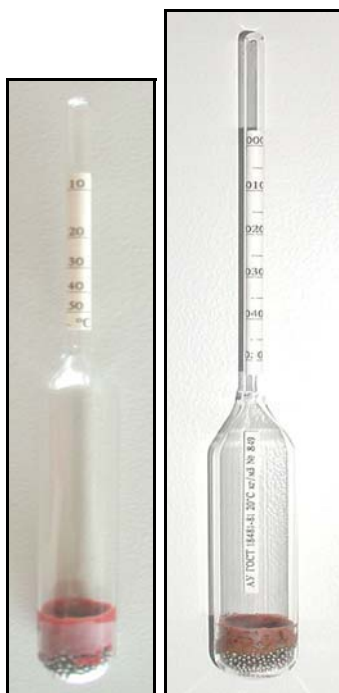


Рис. 3.65. Ареометры

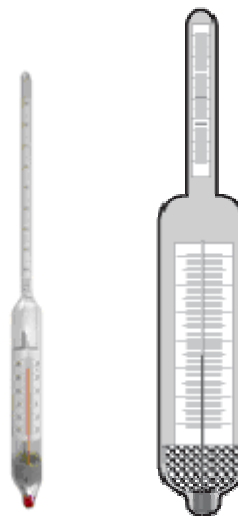


Рис. 3.66. Ареометры с термометром

Таблица 3.20

Характеристика ареометров АН для измерения плотности нефти и нефтепродуктов

Диапазон измерения плотности (кг/м ³)	Цена деления (кг/м ³)	Длина (мм)
650...680	0,5	300
680...710	0,5	300
710...740	0,5	300
740...770	0,5	300
770...800	0,5	300
800...830	0,5	300
830...860	0,5	300
860...890	0,5	300
890...920	0,5	300
920...950	0,5	300
950...980	0,5	300
980...1010	0,5	300
1010...1040	0,5	300
1040...1070	0,5	300

Таблица 3.21

*Характеристика ареометров с термометром АНТ-1
для измерения плотности нефти и нефтепродуктов*

Диапазон измерения плотности (кг/м ³)	Цена деления (кг/м ³)	Диапазон измерения температуры, С°	Цена деления, С°	Длина (мм)
650...710	0,5	от –20 до +45	1	500
710...770	0,5	от –20 до +45	1	500
770...830	0,5	от –20 до +45	1	500
830...890	0,5	от –20 до +45	1	500
890...950	0,5	от –20 до +45	1	500
950...1010	0,5	от –20 до +45	1	500
1010...1070	0,5	от –20 до +45	1	500

Определение плотности *при помощи ареометров* по [37] заключается в погружении ареометра в нефть, размещенную в стеклянном или металлическом цилиндре, снятии показаний по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20 °С, согласно таблицам перевода плотности. Для получения точных результатов снятие показаний плотности должно происходить при неизменной температуре, поэтому цилиндры помещают в термостаты.

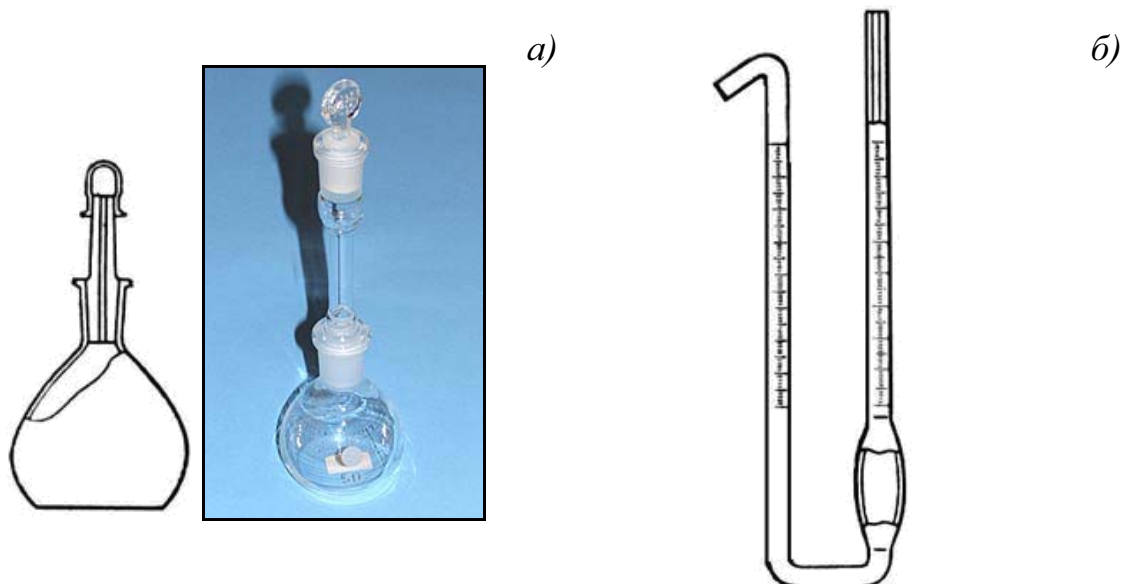


Рис. 3.67. Пикнометры: а) – колбообразный с капиллярным отверстием в пробке; б) – U-образный капиллярный (двухколенный градуированный)

Пикнометр – это стеклянный сосуд специальной формы и определенной вместимости для измерений плотности газов, жидкостей и твердых тел. Плотность определяется по массе заключенного в пикнометре вещества (ее находят взвешиванием) и объему вещества, равному объему пикнометра.

Примечание: измерение плотности пикнометром основано на взвешивании находящегося в нём вещества (обычно в жидком состоянии), заполняющего пикнометр до метки на горловине или до верхнего края капилляра, что соответствует номинальной вместимости пикнометра (рис. 3.68, а). Измерения объёма значительно упрощаются, если вместо одной метки у пикнометра имеется шкала (рис. 3.68, б). Основные достоинства пикнометрического метода определения плотности: высокая точность измерений (до 10^{-5} г/см³); возможность использования малых количеств вещества (0,5...100 см³); малая площадь свободной поверхности жидкости в пикнометре, что практически исключает испарение жидкости и поглощение влаги из воздуха; раздельное проведение операций термостатирования и последующего взвешивания.

По второму нормативному документу (ГОСТ Р 51069) плотность, относительная плотность (удельный вес) или плотность в градусах API является фактором, определяющим качество сырой нефти, необходимым для пересчета измеренных объемов в объемы при стандартной температуре, при расчетных операциях при поставке нефти на экспорт. Цены на нефть часто указывают рядом со значением плотности в градусах API.

Относительная плотность (удельный вес) при температуре 15 °C (60 °F) – это отношение массы данного объема жидкости при заданной температуре к массе равного объема чистой воды при той же температуре.

Плотность в градусах API – это специальная функция относительной плотности (удельного веса) при 60 °F, которую вычисляют по формуле

$$\text{Плотность в градусах API} = \left(\frac{141,5}{\text{удельный вес при } 60^{\circ}\text{F}} \right) - 131,5.$$

Данный стандарт [38] содержит аутентичный текст национального стандарта США ASTM D 1298 «Стандартный метод определения плотности, относительной плотности или плотности в градусах API сырой нефти и жидких нефтепродуктов ареометром» с дополнениями, отражающими особенности экономики РФ.

Сущность метода заключается в следующем: пробу доводят до заданной температуры и переносят в цилиндр, в пробу погружают ареометр, после достижения температурного равновесия отмечают показания ареометра и температуру испытуемой пробы. Во избежание погрешности измерения во время испытания цилиндр с нефтью помещают в термостат (баню) с заданной постоянной температурой.

Отмечают показания ареометра при температуре испытания. Затем плотность приводят к температуре 15 °С, а относительную плотность (удельный вес) и плотность в градусах API приводят к температуре 60 °F с помощью международных стандартных таблиц.

3.5.8. Определение выхода фракций нефти

Фракционный состав нефти является ее важнейшим показателем качества и определяющей характеристикой при установлении области применения нефтепродуктов, характеризует содержание светлых нефтепродуктов, получаемых при ректификации.

По ГОСТ 2177–99 [39] фракционный состав определяют двумя методами физической разгонки при атмосферном давлении: по методу А – светлые нефтепродукты, по методу Б – нефть и темные нефтепродукты.

Примечание. 1) Физическая разгонка нефти может производиться при атмосферном давлении, при пониженном давлении и под вакуумом. 2) Кроме методов физической разгонки нефти, в настоящее время в исследовательских лабораториях используют имитированную дистилляцию [35], выполняемую при помощи газохроматографического анализа. Методика имитированной дистилляции предполагает элюирование вымыванием из хроматографической колонки индивидуальных компонентов в соответствии с их температурами кипения. Газохроматографическая колонка работает в качестве ректификационной колонны. Эта методика требует значительно меньшего времени (около 30 мин) по сравнению с физическими методами разгонки и значительно меньшего объема образца (несколько миллилитров).

Фракции характеризуются температурой начала кипения (начало выделения фракции), температурой конца кипения и температурой конца перегонки (выпаривания) и рядом других показателей. Приведем некоторые определения показателей, характеризующих фракции.

Температура начала кипения – это температура, отмеченная или скорректированная в момент падения первой капли конденсата с конца холодильника (рис. 3.68) во время перегонки в стандартных условиях.

Температура конца кипения – это максимальная температура, отмеченная или скорректированная в момент завершающей стадии перегонки в стандартных условиях. Это обычно происходит после выпаривания всей жидкости со дна колбы.

Температура конца перегонки – это температура, отмеченная в момент испарения последней капли жидкости со дна колбы во время перегонки в стандартных условиях. Капли или пленка жидкости на стенке колбы или термометра не учитываются.

Объем отогнанного продукта – это объем конденсата в см³ в мерном цилиндре, который отмечают одновременно с показанием термометра.

Определение выхода фракций из нефти производят в контрольно-аналитических лабораториях трубопроводного транспорта при температу-

рах до 200 °С и 300 °С (иногда, дополнительно к ГОСТ 51858–2002, и при температуре 350 °С) полуавтоматическим и автоматическим способом.

Для проведения анализа используют аппарат для разгонки нефти или аппарат для автоматической перегонки, круглодонные колбы Энглера (рис. 3.68), термометры или датчики температуры, цилиндры-приемники (рис. 3.69), электронагреватели и барометры для регистрации барометрического давления в начале проведения испытания.

Определение фракционного состава основано на постепенном нагреве и испарении 100 см³ пробы нефти или нефтепродуктов при плавно увеличивающейся температуре, охлаждении и конденсации образовавшихся паров с фиксацией температур испарения и измерением объема образовавшегося конденсата при требуемой температуре.

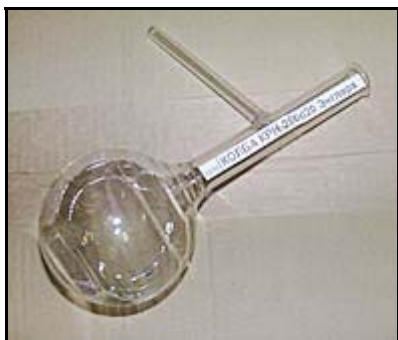


Рис. 3.68. Колба Энглера



Рис. 3.69. Цилиндр для приема конденсата фракции

При перегонке нефти до 200 и 300 °С скорость отгона вначале должна быть от 2 до 5 см³ в минуту, а затем 2...2,5 см³ в минуту (одна капля в секунду). Если перегонку нефти ведут до 300 °С, то отмечают температуру начала кипения и объемы конденсатов при 100, 120, 150, 160 °С и далее через каждые 20 °С до достижения температуры 300 °С. В процессе перегонки производят записи объема конденсированной жидкости с учетом показаний термометра.

По результатам анализа строят ИТК-кривую и производят обработку полученных данных при помощи специальных формул и таблиц, указанных в нормативном документе [39].

Рассмотрим пример аппаратов для **определения количества фракций нефти полуавтоматическим способом**. Аппарат АРНП – это прибор, изготавливаемый компанией ПО «Промхимприбор» (Россия) с 2006 года. Аппарат АРНП (рис. 3.70) обеспечивает проведение испытаний нефтепродуктов в соответствии с ГОСТ 2177–99.

Особенности конструкции:

- *интегральный регулятор мощности нагрева;*
- *регулятор высоты стола для размещения емкости с пробами;*
- *ванна из нержавеющей стали;*
- *регулируемые опоры;*
- *выключатель подсветки цилиндра;*
- *определение могут проводить методом дистилляции до температуры 400 °С.*

Определяют температуру начала кипения и объемы конденсата при 100, 120, 150, 160 °С и далее через каждые 20 °С до 300 °С, как указано в [39].

Еще одним примером отечественного производства является аппарат для разгонки нефти и нефтепродуктов *АРНП-2*, производимый НПО «Релезащитаавтоматика», г. Липецк (рис. 3.71). Кроме фракционирования, аппарат имеет следующие возможности:

- *электронная регулировка мощности нагрева;*
- *электронный цифровой измеритель температуры;*
- *термостатированная охлаждающая баня.*



Рис. 3. 70. Аппарат для разгонки нефти и нефтепродуктов АРНП



Рис. 3.71. Аппарат для разгонки нефти и нефтепродуктов АРНП-2

Автоматические анализаторы фракционного состава так же допускаются [39] и результаты анализа являются арбитражными, в отличие от других методов исследования состава и свойств товарной нефти (кроме определения серы).

Примером отечественного автоматического анализатора фракционного состава нефти может служить *анализатор АСФА-1* (рис. 3.72),

оснащенный микропроцессорным управлением, нагревательным и охлаждающим устройством, датчиками температуры и устройством слежения за уровнем жидкости. Компьютерная обработка результатов разгонки предоставляет возможность анализа и хранения данных. Полная автоматизация процесса.

Автоматический анализатор фракционного состава Herzog MP-628 (производство Германия) используется для автоматической дистилляции нефтепродуктов под атмосферным давлением. Управление всеми функциями прибора (рис. 3.73) производится через мощный встроенный компьютер с Windows-ориентированным программным обеспечением, поддерживающим 4 языка, включая русский. Он может работать как в автономном режиме, так и в качестве управляющего блока группы дистилляторов (до 15).



Рис. 3.72. Автоматический анализатор АСФА-1



Рис. 3.73. Автоматический анализатор фракционного состава Herzog MP-628

Выбор метода анализа чрезвычайно прост и удобен. Имеется возможность выбора из обширного списка встроенных программ и задания собственных. Один раз задав параметры, анализ проводится в полностью автоматическом режиме встроенным компьютером с полным контролем всех процедур, обработкой результатов и функциональной диагностикой. Результаты выводятся на черно-белом или цветном мониторе в режиме реального времени и записываются в базе данных компьютера для последующего просмотра, дополнительной обработки и распечатки.

Выбор параметров проведения эксперимента из обширного списка встроенных программ или задание собственной. Автономный или сетевой режим работы.

Программное обеспечение под Windows обеспечивает простое управление группой приборов, хранение параметров и результатов ана-

лиза, гибкую обработку и передачу данных по сети и их распечатку. 4-языковая поддержка, включая русский. Прецизионная система контроля температуры обеспечивает воспроизводимость результатов и позволяет вводить температурные программы для сложных многокомпонентных образцов. Встроенная автоматическая система (подключается к баллону с инертным газом) для эффективного пожаротушения в случае возгорания. Низковольтный нагреватель куба соответствует европейским нормам безопасности. Микропроцессорный контроль скорости разгонки оптимизирует воспроизводимость результатов анализа. Малый объем холодильника и возможность программирования его температуры позволяют быстро реагировать на изменения температуры куба для широкого диапазона температур кипения. ИК-оптическая система с шаговым мотором обеспечивает прецизионное измерение объема и калибровку мерного цилиндра. Автоматическое определение конца кипения с помощью дополнительного термодинамического датчика.

3.5.9. Определение массовой доли парафина в нефти

При транспортировке нефти на стенках трубопроводов, а также на деталях оборудования часто откладываются парафины. Это приводит к уменьшению эффективного сечения трубопроводов, уменьшению производительности. Кроме того, при хранении нефти парафины откладываются на дне резервуаров, что приводит к осложнениям при проведении учетных операций в системе трубопроводного транспорта.

Массовую долю парафина в нефти в контрольно-аналитических лабораториях магистральных трубопроводов определяют только по одному нормативному документу ГОСТ 11581–85 [40]. В этом стандарте установлены 2 метода определения массового содержания парафина в нефти.

Первый *метод А*: предварительное удаление асфальто-смолистых веществ из нефти, их экстракция при помощи экстракционного аппарата (рис. 3.74) при температуре 50...55 °С, адсорбция и последующее выделение парафина смесью ацетона и толуола при температуре –20 °С в бане с охлаждающей смесью (рис. 3.75). Так как работа ведется с растворителями, то весь анализ проводят в вытяжном шкафу (рис. 3.76).

Методика проведения эксперимента представлена в гл. 5 (прил. 2).

Второй *метод Б*: предварительное удаление асфальто-смолистых веществ из нефти при помощи вакуумной перегонки с отбором фракций 250...550 °С и выделение парафина с использованием растворителя (смесь эфира с этиловым спиртом) при температуре –20 °С.

В отличие от предыдущих характеристик качества товарной нефти экспресс-методов для определения содержания парафина не применяют.

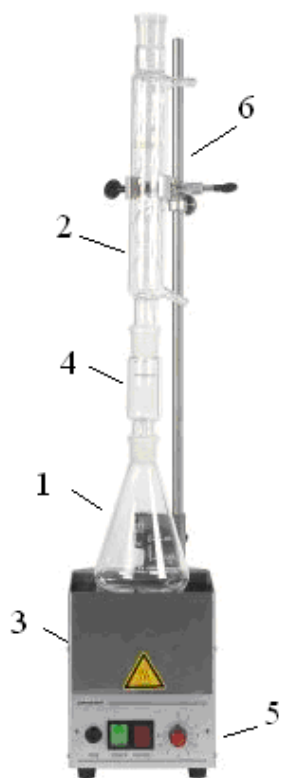


Рис. 3.74. Аппарат для определения содержания асфальтенов экстракционным методом: 1 – колба; 2 – шариковый холодильник; 3 – экстрактор; 4 – стеклянная пробка; 5 – электронагреватель; 6 – штатив



Рис. 3.75. Охладительная баня для определения парафина в нефти



Рис. 3.76. Вытяжной шкаф

3.5.10. Определение массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти

Сероводород и меркаптановые соединения серы токсичны, имеют неприятный запах, способствуют смолообразованию, а при взаимодействии с водой вызывают интенсивную коррозию металла. Поэтому их присутствие в товарной нефти обязательно контролируется. В зависимости от количества этих веществ определяют вид нефти. Их, согласно ГОСТ 51858–2002, два вида.

Для того чтобы определить массовую долю сероводорода и метил- и этилмеркаптанов применяют ГОСТ Р 50802–95 [41]. Сущность метода заключается в разделении компонентов анализируемой пробы с помо-

щью газовой хроматографии, регистрации выходящих из хроматографической колонки (рис. 3.77) сероводорода, метил- и этилмеркаптанов (рис. 3.78) пламенно-фотометрическим детектором (ПФД) и расчете результатов определения методом абсолютной градуировки.



Рис. 3.77. Хроматографические колонки

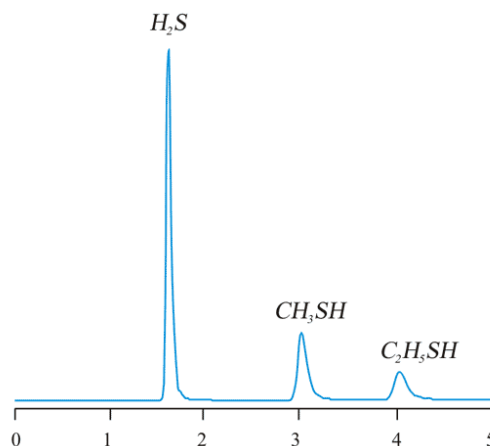


Рис. 3.78. Регистрация сероводорода, метил- и этилмеркаптанов на хроматограмме

Примером отечественного оборудования, применяемого для анализа нефти на содержание сероводорода, метил- и этилмеркаптанов, может служить *газовый хроматограф Кристалл-2000М*, выпускаемый ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола (рис. 3.79).



Рис. 3.79. Хроматограф Кристалл-2000М

Техническое решение хроматографа. Сменный аналитический модуль с детекторами, испарителями, автоматическими кранами-переключателями. Встроенный контроллер с двухстрочным дисплеем на передней панели хроматографа. Технические характеристики хроматографа представлены в табл. 3.22.

Таблица 3.22

Технические характеристики газового хроматографа Кристалл-2000М

Характеристика	Значение
Термостат колонок	
Размеры для установки хроматографических колонок	ширина 200 мм
	высота 200 мм
	глубина 100 мм
Рабочая температура	от температуры окружающей среды +5 °С до 400 °С дискретность задания 0,1 °С
Скорость программирования	от 1 до 50 °С/мин дискретность задания 0,1 °С/мин
Количество изотерм	5
Время охлаждения при температуре окружающей среды 22 °С	от 300 до 50 °С за 5,5 мин
Электронные регуляторы расхода и давления	
Входное давление	от 0,36 до 0,44 МПа
Количество электронных регуляторов расхода и давления	6
Расход газа-носителя	от 5 до 500 мл/мин
Расход водорода	от 5 до 500 мл/мин
Расход воздуха	от 5 до 800 мл/мин
Детекторы* и испарители	
Детектор для анализа нефти	ПФД **
Количество детекторов	до трех
Количество испарителей	до двух
Частота опроса сигналов детекторов	от 10 до 250 Гц
Краны	
Модификации	4-, 6-, 10-портовые поворотные; ручные или автоматические; термостатируемые или необогреваемые
Передача данных	
Интерфейс RS-232C	
Аналоговая с электронным аттенуатором (выходной сигнал 0..10 мВ)	

* Детекторы для хроматографии смотрите в гл. 5, прил. 4.

**Особенности применения ПФД. При анализе на обычном ПФД углеводородных матриц, при недостаточно эффективном разделении хроматографической колонкой углеводородов и серосодержащих соединений, возможно понижение чувствительности детектора. Это явление называется углеводородным «гашением пламени» и происходит вследствие захвата фотонов сгорающими в пламени молекулами углеводородов. Снижение эффективности хроматографической колонки

вызывает значительные погрешности при проведении расчёта концентраций серосодержащих компонентов. В случае если при проведении анализа параллельно с обычным ПФД не используется детектор, чувствительный к углеводородам, эта ошибка является скрытой для оператора.

Для устранения «гашения пламени» существуют алгоритмы работы ПФД, в которых данное явление исключено:

- конструктивным решением, обеспечивающим режим горения пламени;
- стробированием по времени процессов возбуждения и регистрации сигнала люминесценции (пульсирующий пламенно-фотометрический детектор);
- установкой высокотемпературного окисляющего реактора до хроматографической колонки.

Пламенно-фотометрический детектор – новая разработка СКБ «Хроматэк» для анализа серосодержащих соединений в нефтепродуктах. В ПФД реализован режим горения обогащенного водородом пламени, при котором происходит пространственное выделение зоны люминесценции.

Скорость реакции окисления углеводородов выше, чем серосодержащих соединений. Зона пламени горелки, в которой происходит окисление углеводородов, значительно меньше, чем зона пламени, в которой происходят процессы возбуждения молекул серосодержащих соединений и люминесценции. Оксиды углерода не поглощают фотоны и не вызывают свечения пламени горелки. Вследствие этого достигается максимальная чувствительность детектора по серосодержащим соединениям и низкая чувствительность детектора по углеводородам.

Для анализа легких серосодержащих соединений ($C_1...C_4$) в нефти, сжиженных углеводородных фракциях ПФД рекомендуется применять с высокоэффективной капиллярной колонкой.

В этом случае достигается:

- максимальная чувствительность детектора при анализе серосодержащих соединений на фоне углеводородов;
- максимальная эффективность отделения анализируемых серосодержащих компонентов от углеводородов;
- нет необходимости «насыщать» хроматографическую систему, благодаря тому что все контактирующие с пробой поверхности из кварца;
- использование высокотемпературной неподвижной фазы в колонке значительно увеличивает срок ее службы;
- при применении схем с переключаемой капиллярной предколонкой сократить цикл анализа до 10 мин.

Материалы получены с сайта www.chromatograf.ru/cgi-bin [43].

3.5.11. Определение вязкости нефти

Для решения ряда технологических задач, связанных с вопросами транспортировки нефти, и для проведения научно-исследовательских работ в области физико-химических свойств нефти недостаточно определения стандартных методов контроля качества углеводородного сырья, так как в ГОСТ Р 51858–2002 не входят методы определения величин, которые необходимы не при приемке нефти, а при дальнейшей ее переработке или использовании в качестве сырья, а именно вязкости.

Различают динамическую (абсолютную), кинематическую и условную вязкость (гл. 1). Основным способом определения кинематической вязкости (ГОСТ 33–2000, ASTM D 445, ISO 3104) является определение с использованием стеклянных вискозиметров. Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием внешних сил тяжести через калиброванный стеклянный капиллярный вискозиметр (рис. 3.80).

Для определения вязкости используют жидкостные низкотемпературные термостаты, которые предназначены для точного поддержания температуры при проведении измерений кинематической вязкости жидкостей в диапазоне температур $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \dots +100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пример такого прибора представлен на рис. 3.81.



*Рис. 3.80. Вискозиметр
стеклянный*



*Рис. 3.81. Жидкостный низкотемпературный
термостат ТЖ-ТС-01НМ*

Лидером в области удобства и точности являются системы автоматического измерения вязкости, которые представляют собой модульную конструкцию, состоящую из термостата, блока управления, автоматического пробоотборника, промывочного модуля и капиллярных вискозиметров. Данные системы позволяют полностью автоматизировать процесс измерения вязкости от промывки, сушки вискозиметра и автоматического дозирования образца до выдачи результата на персональный компьютер. Примером такой системы может служить система АКВ-202 производства фирмы Tonako, Япония (рис. 3.82).

Автоматическая система АКВ-202 предназначена для измерения кинематической вязкости нефтепродуктов в соответствии с промыш-

ленными стандартами ISO 3104, IP 71 и ASTM D445. Система автоматически выполняет измерение, слив образца, промывку и осушку вискозиметров типа Ланца–Зайфутца, которые пригодны для измерения вязкости широкого спектра образцов.

- *Автоматическое выполнение измерения, слива, промывки и осушки вискозиметров.*
- *Компактный настольный дизайн, одна баня на два вискозиметра.*
- *Высокая точность измерения как прозрачных, так и мутных образцов за счет использования вискозиметров обратного действия.*
- *Дозировка образца за счет перелива избытка устраняет погрешности, связанные с дозировкой и термическим расширением пробы.*
- *Легкость смены вискозиметров, что дает возможность работать в широком диапазоне вязкостей.*



Рис. 3.82. Система автоматического измерения вязкости АКВ-202

3.6. Примеры показателей качества товарной нефти месторождений Томской области

В качестве примера в табл. 3.23, 3.24, 3.25 представлены основные физико-химические показатели качества товарной нефти Герасимовского, Лугинецкого и Игольского месторождений, располагающихся на территории Томской области. На рис. 3.83 приведен пример паспорта качества товарной нефти, отправляемой на экспорт.

Таблица 3.23
Показатели качества нефти Герасимовского месторождения за 2-е полугодие 2007 года

Показатели качества нефти	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
Плотность, кг/м ³ (20 °С)	812,7	812,8	812,7	813,0	814,4	823,0
Плотность, кг/м ³ (15 °С)	816,5	816,6	816,5	816,8	818,2	826,8
Плотность, кг/м ³ (УУН)	808,0	808,4	809,3	810,6	813,2	821,6
Содержание серы, %	0,37	0,36	0,37	0,36	0,36	0,39
Температура нефти, °С	27,0	26,5	25,3	23,8	22,1	22,5
Температура нефти, °С (БК)	27,1	26,4	25,2	23,8	22,4	22,6
Давление нефти, МПа (УУН)	0,79	0,79	0,82	0,66	0,56	0,75
Давление нефти, МПа (БК)	0,83	0,83	0,84	0,70	0,60	0,77
Фракционный состав, %						
при 200 °С	40,45	39,39	40,19	39,87	39,86	36,91
при 300 °С	64,49	63,12	64,03	62,97	63,27	59,81
Содержание парафинов, %	2,77	2,76	2,70	3,16	3,35	3,05
Содержание воды, %	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04
Механические примеси, %	0,0011	0,0017	0,0023	0,0022	0,0028	0,0023
Хлористые соли, % (мг/дм ³)	0,0009 (7)	0,0009 (7)	0,0011 (9)	0,0006 (5)	0,0007 (5)	0,0013 (11)
ДНП, мм рт. ст.	390,6	382,9	380,7	379,7	341,1	334,8
ДНП, кПа	52,065	51,027	50,748	50,620	45,470	44,620
Хлорорганич. соедин., ppm	1,074	1,712	1,138	1,000	1,211	1,260
Сероводород, ppm	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Этил-, метилмеркаптан, ppm	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

Таблица 3.24

Показатели качества нефти Игольского месторождения за 2-е полугодие 2007 года

Показатели качества нефти	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
Плотность, кг/м ³ (20 °С)	843,3	843,6	841,8	839,6	836,8	838,2
Плотность, кг/м ³ (15 °С)	847,0	847,2	845,4	843,3	840,5	841,8
Плотность, кг/м ³ (УУН)	840,9	841,2	838,5	836,0	832,4	834,1
Содержание серы, %	0,61	0,62	0,58	0,54	0,50	0,53
Температура нефти, °С	26,1	26,1	27,4	27,9	28,3	28,5
Температура нефти, °С (БК)	27,0	27,0	28,2	28,5	29,0	29,4
Давление нефти, МПа (УУН)	3,07	3,14	3,29	3,25	2,49	3,19
Давление нефти, МПа (БК)	3,15	3,23	3,37	3,33	2,55	3,25
Фракционный состав, %						
при 200 °С	29,51	30,18	30,83	31,67	32,26	31,79
при 300 °С	47,47	48,23	49,00	48,72	49,39	49,75
Содержание парафинов, %	2,40	3,55	2,38	2,83	2,37	2,19
Содержание воды, %	0,06	0,07	0,15	0,12	0,09	0,11
Механические примеси, %	0,0053	0,0077	0,0081	0,0066	0,0075	0,0065
Хлористые соли, % (мг/дм ³)	0,0020 (16)	0,0014 (12)	0,0044 (37)	0,0038 (31)	0,0029 (24)	0,0030 (25)
ДНП, мм рт. ст.	418,8	401,7	413,2	390,6	391,1	371,0
ДНП, кПа	55,819	53,554	55,078	52,060	52,131	49,451
Хлорорганич. соедин., ppm	1,200	1,594	1,865	2,050	1,217	1,184
Сероводород, ppm	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Этил-, метилмеркаптан, ppm	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

Таблица 3.25

Показатели качества нефти Лугинецкого месторождения за 2-е полугодие 2007 года

Показатели качества нефти	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
Плотность, кг/м ³ (20 °С)	799,7	799,1	792,3	793,7	793,2	793,2
Плотность, кг/м ³ (15 °С)	803,4	802,9	796,2	797,6	797,1	796,9
Плотность, кг/м ³ (УУН)	796,9	796,0	789,7	791,9	791,9	793,0
Содержание серы, %	0,32	0,31	0,30	0,30	0,31	0,31
Температура нефти, °С	26,0	25,9	25,7	24,8	23,8	22,6
Температура нефти, °С (лаб)		20,9	20,0	20,1	17,9	20,0
Температура нефти, °С (БК)	26,2	26,4	25,7	24,9	24,1	22,8
Давление нефти, МПа (УУН)	2,45	2,47	2,60	2,69	2,38	2,70
Фракционный состав, %						
при 200 °С	46,84	46,23	49,01	48,72	48,77	49,58
при 300 °С	68,94	67,17	68,63	68,65	68,54	69,47
Содержание парафинов, %	1,52	1,62	1,78	1,62	1,76	2,03
Содержание воды, %	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
Механические примеси, %	0,0029	0,0041	0,0040	0,0035	0,0035	0,0020
Хлористые соли, % (мг/дм ³)	0,0015 (12)	0,0012 (10)	0,0018 (14)	0,0010 (8)	0,0010 (8)	0,0011 (9)
ДНП, мм рт. ст.	440,7	432,5	469,0	470,1	471,7	478,3
ДНП, кПа	58,745	57,657	62,519	62,664	62,882	63,762
Хлорорганич. соедин., ppm	1,368	1,603	1,553	1,300	1,569	1,261
Сероводород, ppm	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Этил-, метилмеркаптан, ppm	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

CERTIFICAT OF QUALITY

№ от г.

К акту приема-сдачи нефти № /for delivery-acceptance act No/ 20

Пункт приема-сдачи нефти /Oil measurement station/ ЛПДС ОМСК

Номер аттестата аккредитации /certificate of accreditation/ РОСС RU.0001.510514

СИКН № /Oil measurement station/

Мера вместимости /Measure of storage/

Дата и время отбора пробы /Date and time of sampling/

№	Наименование показателя <i>Quality characteristics</i>	Метод испытаний <i>standard measure- ment method</i>	Результат испытаний <i>test result</i>
1.	Температура нефти при условиях измерений объема, °C <i>Temperature of oil volume measuring, °C</i>		4,9
2.	Давление нефти при условиях измерений объема, МПа <i>Pressure of oil volume measuring, Mpa</i>		0,69
3.	Плотность нефти при температуре и давлении при условии измерений объема, кг/м ³ <i>Density at the temperature and pressure of oil volume measuring, kg/m³</i>		869,2
4.	Плотность нефти при 20 °C, кг/м ³ <i>Density at 20°C, kg/m³</i>		858,1
5.	Плотность нефти при 15 °C, кг/м ³ <i>Density at 15°C, kg/m³</i>	МИ 2632	861,6
6.	Массовая доля воды, % <i>Water content, mass %</i>	ГОСТ 2477	0,09
7.	Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³ (%) <i>Chloride salt content, mgr/dm³ (%)</i>	ГОСТ 21534	10,8 0,0012
8.	Массовая доля механических примесей, % <i>Mechanical admixtures, %</i>	ГОСТ 6370	0,0047
9.	Массовая доля серы, % <i>Sulphur, mass %</i>	ГОСТ Р 51947	1,08
10.	Давление насыщенных паров, кПа, (мм. рт. ст.) <i>Vapor pressure, kPa (mm Hg)</i>	ГОСТ 1756	50,4 378
11.	Выход фракций, % - при температуре до (at T up do) 200°C при температуре до (at T up do) 300°C при температуре до (at T up do) 350°C	ГОСТ 2177	30,4 49,4 -
12.	Массовая доля парафина, <i>Paraffin content, mass %</i>	ГОСТ 11851	2,5
13.	Массовая доля сероводорода, млн. ⁻¹ (ppm) <i>Hydrogen sulfide content, mg/kg (ppm)</i>	ГОСТ Р 50802	менее 2,0
14.	Массовая доля метил-и этилмеркаптанов в сумме, млн. ⁻¹ (ppm) <i>Total methyl-ethyl mercaptans, mg/kg (ppm)</i>	ГОСТ Р 50802	менее 2,0
15.	Массовая доля органических хлоридов, млн. ⁻¹ (ppm) <i>Organic chloride content, mg/kg (ppm)</i>	ASTM D 4929	0,9

Обозначение нефти по ГОСТ Р 51858-2002 Classification according to GOST R 51858-2002 **2.2э.1.1**

Представитель испытательной лаборатории

подпись (Signature) И.О. Фамилия (Name)

ОМСКАЯ ЛПДС

предприятие (Company)

Представитель сдающей стороны

подпись (Signature) И.О. Фамилия (Name)

Представитель принимающей стороны

предприятие (Company)

*Рис. 3. 83. Пример паспорта качества на товарную нефть,
поставляемую на экспорт*

4. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ГАЗА В СИСТЕМЕ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

Вопросы рационального использования газа, вопросы создания эффективных режимов транспортировки, вопросы, связанные с хранением газа не могут быть решены без знания показателей качества углеводородов и способов их контроля.

Основной задачей анализа горючих газов является определение их компонентного состава, физических и теплофизических свойств.



Качество природного газа, транспортируемого по территории России и поставляемого потребителям, постоянно контролируется службой контроля качества газа ОАО «Газпром» посредством контрольно-аналитических лабораторий.

Рассмотрим порядок контроля качества газа на примере газотранспортного предприятия ООО «Газпром трансгаз Томск» (рис 4.1, 4.2).



*Рис. 4.1. Зона обслуживания газотранспортной системы
на примере ООО «Газпром трансгаз Томск»*

Система магистральных трубопроводов ООО «Газпром трансгаз Томск» имеет свои газоизмерительные станции (ГИС) и газораспределительные станции (ГРС), на которых и располагаются узлы учета. Контроль качества и объем поставки газа осуществляется на входе в систему магистральных трубопроводов и на выходе. Поставка газопотребителям производится в соответствии с паспортами качества на товарный газ.

Газораспределительная система на территории Томской области включает около 25 газораспределительных станций и порядка 30 узлов учета. Доставка газа до ГРС осуществляется по магистральному газопроводу «Нижевартовский газоперерабатывающий завод – ПарABELь – Кузбасс».

Узлы учета комплектуются приборами для измерения физических свойств газа (температура, давление и т. д.) и приборами измерения расхода. Для определения качественных показателей газа, а именно компонентного состава, могут устанавливаться поточные хроматографы, либо газ отбирают на анализ в специально установленных местах отбора проб (точек отбора) и затем определяют компонентный состав газа в лабораторном хроматографе. Другие качественные характеристики определяют в химико-аналитических лабораториях (рис. 4.3).

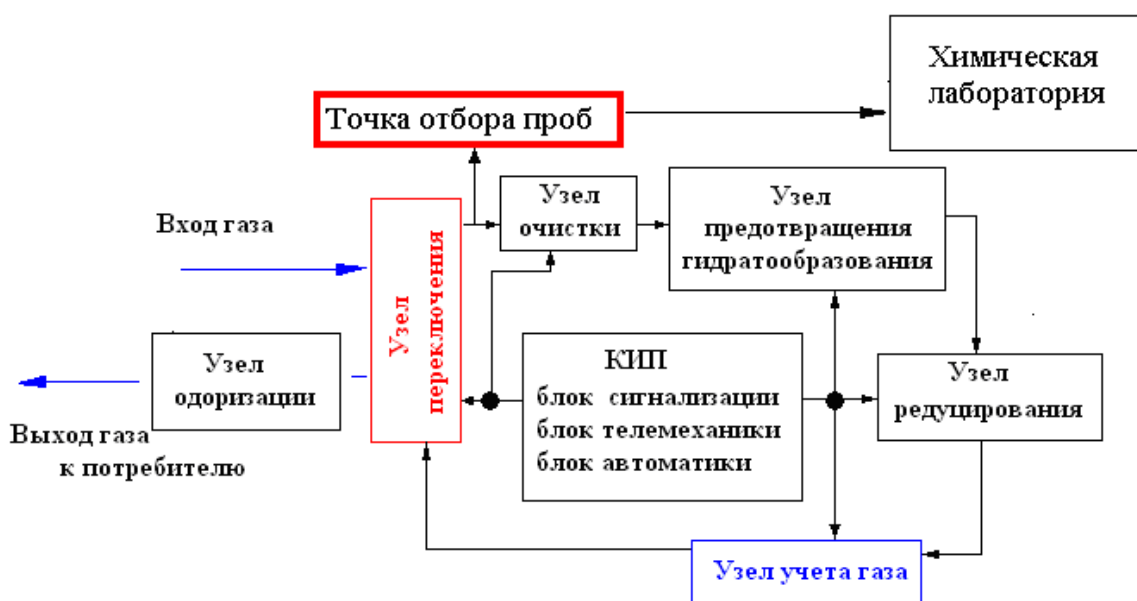


Рис. 4.3. Расположение точек отбора проб в системе ГРС при поставке газа потребителю

Если лаборатории расположены далеко от ГРС, то, согласно условиям технических соглашений между поставщиком товарного газа и потребителем, физико-химические показатели газа для ГРС принимаются по данным ближайшей химико-аналитической лаборатории или автоматических потоковых приборов ближайшей ГИС того газопровода, от которого подключен отвод на ГРС.

Определение физико-химических показателей газа производится раздельно для каждого газопровода.

4.1. Технические требования к качеству газов, поставляемых в систему магистральных трубопроводов и сдаваемых потребителю

Целью установления показателей качества газа, предназначенного для транспорта по магистральным газопроводам, является повышение надежности и эффективности работы газотранспортных систем, снижение потерь газа.

При разработке показателей качества газа, поставляемого в магистральные трубопроводы, учитывается следующее:

- *целесообразность обеспечения магистрального транспорта газа в однофазном состоянии, то есть в трубопроводе практически не должны выделяться из газа как жидкая углеводородная фаза, так и водная фаза (жидкая вода, водные растворы метанола, гликолей, аминов и примеси ингибиторов коррозии, а также лед и твердые газовые гидраты);*
- *газ не должен вызывать сколько-нибудь значительную коррозию трубопроводов, арматуры, контрольно-измерительных приборов;*
- *необходимо обеспечить определенные потребительские качества газа как топлива или углеводородного сырья (теплотворная способность) у конечного потребителя с обязательным учетом требований безопасности при использовании газа (ограничения на содержание сероводорода, количества одоранта и т. д.).*

4.1.1. Показатели качества газа в соответствии с нормативно-технической документацией

Показатели качества газа определяют согласно нормативным документам, которые представлены в табл. 4.1. Данный перечень нормативных документов утвержден постановлением государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии № 60 от 21.08.2000 г.

Таблица 4.1

Перечень нормативных документов

№ п/п	Наименование объекта	Определяющий нормативный документ
1	Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения	ГОСТ 5542–87
2	Газы природные горючие, поставляемые и транспортируемые по магистральным газопроводам	ОСТ 51.40–93
3	Газ природный топливный сжатый для газобаллонных автомобилей	ГОСТ 27577–2000
4	Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового назначения	ГОСТ 20448–90
5	Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта	ГОСТ 27578–87
6	Газы углеводородные сжиженные топливные	ГОСТ Р 52087–2003

4.1.1.1. Показатели качества природного газа по ГОСТ 5542–87

В системе ООО «Газпром трансгаз Томск» **поставщики товарного газа** (газоперерабатывающие заводы, газодобывающие компании) **осуществляют поставки газа** в магистральный газопровод «Нижевартровский газоперерабатывающий завод – Парабель – Кузбасс» по ГОСТ 5542–87 [50].

По данному нормативному документу из системы магистральных газопроводов осуществляется поставка одорированного горючего природного газа **конечному потребителю**.

По физико-химическим показателям природные горючие газы должны соответствовать требованиям и нормам (табл. 4.2).

Настоящий стандарт распространяется на природные горючие газы, предназначенные в качестве сырья и топлива для промышленного и коммунально-бытового использования.

Отбор проб для анализа показателей качества газа в соответствии с ГОСТ 5542–87 осуществляют по ГОСТ 18917–82 (методы отбора проб природного газа рассмотрим далее, см. п. 4.2).

Места отбора проб, **периодичность** и пункты контроля качества газа на соответствие требованиям настоящего стандарта устанавливают по согласованию с потребителем. При этом периодичность контроля (табл. 4.2) должна быть **не реже одного раза в месяц**. Допускается по согласованию с потребителем не определять массовую концентрацию сероводорода в газе месторождений, не содержащих данной примеси.

Таблица 4.2

*Показатели качества природного газа
по ГОСТ 5542–87*

<i>№ п/п</i>	<i>Наименование показателя</i>	<i>Норма</i>	<i>Метод испытания</i>
1	Теплота сгорания низшая, МДж/м ³ (ккал/м ³), при 20 °С; 101,325 кПа, не менее	31,8 (7600)	ГОСТ 27193 ГОСТ 22667 ГОСТ 10062
2	Область значений числа Воббе (высшего), МДж/м ³ (ккал/м ³)	41,2...54,5 (9850...13000)	ГОСТ 22667
3	Допустимое отклонение числа Воббе от номинального значения, %, не более	±5	—
4	Массовая концентрация сероводорода, г/м ³ , не более	0,02	ГОСТ 22387.2
5	Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более	0,036	ГОСТ 22387.2
6	Объемная доля кислорода, %, не более	1,0	ГОСТ 22387.3 ГОСТ 23781
7	Масса механических примесей в 1 м ³ , г, не более	0,001	ГОСТ 22387.4
8	Интенсивность запаха газа при объемной доле 1 % в воздухе, балл, не менее	3	ГОСТ 22387.5

Примечания: 1) по согласованию с потребителем допускается подача газа для энергетических целей с более высоким содержанием сероводорода и меркаптановой серы по отдельным газопроводам; 2) показатели по числу Воббе и интенсивности запаха газа распространяются только на газ коммунально-бытового назначения; 3) для газа промышленного назначения показатель интенсивности запаха газа устанавливается по согласованию с потребителем; 4) номинальное значение числа Воббе устанавливают в пределах нормы показателя по п. 2 табл. 4.2 для отдельных газораспределительных систем по согласованию с потребителем; 5) точка росы влаги в пункте сдачи должна быть ниже температуры газа.

Результаты периодических испытаний качества газа распространяются на объем газа, прошедший по трубопроводу за период между данным и последующим испытаниями.

При получении неудовлетворительных результатов испытаний хотя бы по одному из показателей качества проводят повторные испытания по данному показателю на вновь отобранной пробе. Результаты повторных испытаний считаются окончательными и распространяются на объем газа, прошедший по трубопроводу за период между данным и предыдущим испытаниями.

4.1.1.2. Показатели качества природного газа по ОСТ 51.40–93

Необходимо отметить, что, помимо показателей ГОСТ 5542–87, в паспортах качества при отпуске через ГРС указывают и **дополнительные** показатели, которые определяют в соответствии с табл. 4.3 по отраслевому стандарту ОСТ 51.40–93 [51].

Таблица 4.3

Показатели качества газа по ОСТ 51.40–93

№ п/п	Наименование показателя	Норма для макроклиматических районов				Метод испытания
		умеренный		холодный		
		с 01.05 по 30.09	с 01.10 по 30.04	с 01.05 по 30.09	с 01.10 по 30.04	
1	Точка росы газа по влаге, °С, не выше	–3	–5	–10	–20	ГОСТ 20060
2	Точка росы газа по УВ, °С, не выше	0	0	–5	–10	ГОСТ 20061
3	Температура газа, °С	Температура газа на входе и в самом газопроводе устанавливается проектом				
4	Масса сероводорода, г/м ³ , не более	0,007	0,007	0,007	0,007 *	ГОСТ 22387.2
5	Масса меркаптановой серы, г/м ³ , не более	0,016	0,016	0,016	0,016 *	ГОСТ 22387.2
6	Объем. доля кислорода, %, не более	0,5	0,5	1,0	1,0	ГОСТ 23781
7	Теплота сгорания низшая, МДж/м ³ , при 20 °С и 101, 325 кПа, не менее	32,5	32,5	32,5	32,5	ГОСТ 22667
8	Масса мехпримесей и труднолетучих жидкостей	Условия оговариваются в соглашениях на поставку газа с ПХГ, ГПЗ и промыслов				

Примечания: 1) климатические районы по ГОСТ 16350; 2) для месторождений, введенных в эксплуатацию до 1983 г., показатели точки росы по влаге и углеводородам устанавливаются в технических условиях, разрабатываемых ГП и согласованных РАО «Газпром»; 3) для газов, в которых содержание углеводородов C_{5+высш} не превышает 1,0 г/м³, точка росы по углеводородам не нормируется.

**Допускается поставка в отдельные газопроводы газа по ОСТ 51.40-93 с более высоким содержанием сероводорода и меркаптанов по согласованным в установленном порядке техническим условиям.*

Точка росы по влаге – этот показатель до некоторой степени определяет условия безгидратного транспорта газа, обеспечивает повышение надежности работы средств автоматики и снижение коррозионного износа газопроводов, компрессорных станций и технологического оборудования.

Точка росы по углеводородам – показатель, определяющий условия транспорта углеводородного газа в однофазном состоянии, что повышает производительность газопровода, устанавливает верхний предел извлечения конденсата из газа.

Периодичность проведения испытаний по ОСТ 51.40–93 устанавливаются соглашением между поставщиком и потребителем в каждом случае, исходя из условий поставки газа. По данным [50] периодичность определения точки росы влаги газа должна быть **не реже одного раза в месяц**.

Отбор проб газа осуществляется по ГОСТ 18917–82. При проведении анализа газа по методам испытаний, указанным в табл. 5.3, допускается определять точку росы газа по влаге и углеводородам другими аттестованными методами и средствами измерений с нормированной погрешностью, не превышающей методов по ГОСТ 20060 и ГОСТ 20061.

В случае несоответствия качества газа требованиям настоящего стандарта проводят повторные испытания по показателям, давшим отрицательные результаты. Результаты повторных испытаний считают окончательными.

4.1.1.3. Показатели качества природного компримированного газа по ГОСТ 27577–2000

Если поставка газа из системы магистральных газопроводов осуществляется на автомобильные газонаполнительные компрессорные станции (АГНКС), то контроль качества принимаемого на АГНКС газа определяется по ГОСТ 5542–87, а после компримирования и удаления избыточной влаги, то есть на выходе из АГНКС, конечному потребителю – в соответствии с ГОСТ 27577–2000 [52].

Настоящий стандарт распространяется на природный компримированный газ, применяемый в качестве альтернативного топлива для двигателей внутреннего сгорания транспортных средств: автомобилей, железнодорожного транспорта, речных судов и сельскохозяйственной техники.

Природный топливный компримированный газ получают из горючего природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам или городским газовым сетям, компримированием и удалением примесей на газонаполнительной компрессорной станции по технологии, не предусматривающей изменения компонентного состава.

Температура газа, заправляемого в баллон, может превышать температуру окружающего воздуха не более чем на 15 °С, но не должна быть выше 60 °С.

По физико-химическим показателям газ должен соответствовать требованиям и нормам, приведенным в табл. 4.4.

Таблица 4.4

*Показатели качества компримированного природного газа
по ГОСТ 27577–2000*

№ п/п	Наименование показателя	Норма	Метод испытания
1	Объемная теплота сгорания низшая, кДж/м ³ , не менее	31800	ГОСТ 22667
2	Относительная плотность к воздуху	0,55–0,70	ГОСТ 22667
3	Расчетное октановое число газа (по моторному методу), не менее	105	*
4	Концентрация сероводорода, г/м ³ , не более	0,02	ГОСТ 22387.2
5	Концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более	0,036	ГОСТ 22387.2
6	Масса механических примесей в 1 м ³ , мг, не более	1,0	ГОСТ 22387.4
7	Суммарная объемная доля негорючих компонентов, %, не более	7,0	ГОСТ 23781
8	Объемная доля кислорода, %, не более	1,0	ГОСТ 23781
9	Концентрация паров воды, мг/м ³ , не более	9,0	ГОСТ 20060, раздел 2

Примечание: значения показателей установлены при температуре 293 К (20 °С) и давлении 0,1013 МПа.

**Расчетное октановое число РОЧ вычисляют по формуле [52]*

$$РОЧ = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\Gamma}} ОЧ_i \cdot C_i}{\sum_{i=1}^{n_{\Gamma}} C_i}, \quad (4.1)$$

где **ОЧ_i** – октановое число *i*-го горючего компонента сжатого газа;

C_i – объемная доля *i*-го горючего компонента сжатого газа в смеси, %;

n_Г – количество горючих компонентов сжатого газа, определенных анализом.

Контроль газа по остальным показателям табл. 4.4 проводят *не реже одного раза в месяц* по данным о качестве газа, получаемого от поставщика.

Октановые числа горючих компонентов сжатого газа приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Октановые числа углеводородов для расчета октанового числа природного газа по ГОСТ 27577–2000

№ п/п	Наименование компонента	Химическая формула	Октановое число
1	Метан	CH_4	110
2	Этан	C_2H_6	108
3	Пропан	C_3H_8	105
4	н-Бутан и изобутан	C_4H_{10}	94
5	н-Пентан и изопентан	C_5H_{12}	70

Периодичность контроля газа по показателю концентрации паров воды должна быть *не реже одного раза в сутки*.

4.1.1.4. Показатели качества сжиженных углеводородных газов по ГОСТ 20448–90, ГОСТ 27578–87, ГОСТ Р 52087–2003

Помимо чистых природных газов, сжатых природных газов, газового конденсата, нефти в системе транспорта и хранения углеводородов все чаще встречаются сжиженные природные газы. Это обусловлено тем, что в настоящее время наблюдается все возрастающий интерес к данному виду альтернативного топлива.

Мировой рынок производства и потребления СПГ развивается с целью доставки природного газа как энергоносителя из стран с избыточными ресурсами в страны, испытывающие недостаток в этом виде топлива, в условиях, когда строительство газопроводов оказывалось проблематичным или невозможным, а также для создания пиковых хранилищ.

По прогнозам, к 2015 году мировой спрос на СПГ возрастет почти в два раза.

Крупнейшими производителями и экспортерами СПГ являются Алжир, Ливия, Бруней, Абу-Даби, Индонезия, Малайзия, Австралия, Ка-

тар и США. В настоящее время и Россия начинает занимать нишу в направлении экспортных поставок СПГ.

Крупнейшим импортером СПГ является Япония, на долю которой приходится около 60 % мирового потребления СПГ. Другими крупными импортерами являются Южная Корея, Франция, Испания. В США и странах Западной Европы доля СПГ в общем потреблении газа составляет около 20 % [53].

СПГ является криогенной жидкостью. СПГ почти в 2 раза легче бензина, не токсичен, химически не активен; удельная теплота сгорания (12 000 ккал/кг или 48 500 кДж/кг) на 12 %, а октановое число (105...107 единиц) на 13...15 % выше, чем у бензина. В продуктах его сгорания содержится меньше окиси углерода и окислов азота, чем у сжатого природного газа из-за лучшей очистки при его сжижении.

При сжижении объем природного газа уменьшается более чем в 600 раз, что эквивалентно сжатию газа до давления 60 МПа. Поэтому использование СПГ перспективно для покрытия пиковых нагрузок газопотребления и транспортировки газа, газификации отдаленных районов. Кроме того, СПГ находит все более широкое применение в качестве альтернативного автомобильного топлива.

Применение сжиженного природного газа на территории РФ в качестве моторного топлива и для коммунально-бытового назначения регламентируется по качественным характеристикам в соответствии с ГОСТ 27578–87 [44] и в соответствии с ГОСТ 20448–90 [55].

Таблица 4.6

*Марки сжиженного природного газа, предназначенного
для моторного топлива*

Марка	Наименование	Примечание
ПА	Пропан автомобильный	В зимний период рекомендуемый температурный интервал применения ПА от -20°C до -35°C . В весенний период времени с целью полного израсходования запасов сжиженного газа марки ПА допускается ее применение при температуре до 10°C
ПБА	Пропан-бутан автомобильный	Допускается к применению при температуре окружающего воздуха не ниже -20°C

Рассмотрим ГОСТ 27578–87. Настоящий стандарт распространяется на углеводородные сжиженные газы (попутные нефтяные), предназначенные в качестве моторного топлива для автомобильного транспорта. В настоящее время, согласно [54], существуют 2 марки СПГ (табл. 4.6).

По физико-химическим показателям углеводородные сжиженные газы, предназначенные для моторного топлива, должны соответствовать требованиям, приведенным в табл. 4.7.

Таблица 4.7

*Показатели качества сжиженного природного газа
по ГОСТ 27578–87*

№ п/п	Наименование показателя	Норма		Метод испытания
		ПТ	ПБА	
1	Массовая доля компонентов, %: <i>сумма метана, этана пропана</i>	не нормируется		ГОСТ 10679
		85±10	50±10	
	<i>сумма углеводородов °С, и выше</i>	не нормируется		
	<i>сумма непредельных УВ, не более</i>	6	6	
2	Содержание жидкого остатка при 40 °С, свободной воды и щелочи	отсутствие		по п. 3.2 [34]
3	Давление насыщенных паров, избыточное, МПа, при температуре	— — 0,07	1,6 0,07 —	по п. 3.3 [34]
	<i>плюс 45 °С, не более</i>			
	<i>минус 20 °С, не менее</i>			
	<i>минус 35 °С, не менее</i>			
4	Массовая доля, %, <i>серы и сернистых соединений, не более</i>	0,01	0,01	ГОСТ 22985
	<i>в том числе сероводорода</i>	0,003	0,003	ГОСТ 22985 ГОСТ 11382

Примечание: при массовой доле меркаптановой серы менее 0,001 % сжиженные газы должны быть одорированы.

Рассмотрим ГОСТ 20448–90. Настоящий стандарт распространяется на сжиженные углеводородные газы, предназначенные в качестве топлива для коммунально-бытового потребления и промышленных целей.

В зависимости от содержания основного компонента, согласно [55], существует 3 марки сжиженных газов (табл. 4.8).

Таблица 4.8

*Марки сжиженного природного газа, предназначенного
для коммунально-бытового потребления*

Марка	Наименование	Примечание
ПТ	Пропан технический	<i>Применение различных марок сжиженных газов в зависимости от макроклиматических районов страны (табл. 4.9)</i>
СПБТ	Смесь технических пропана и бутана	
БТ	Бутан технический	

Таблица 4.9

*Применение различных марок сжиженного природного
газа для коммунально-бытового потребления*

Система газоснабжения	Применяемый сжиженный газ для макроклиматического района			
	умеренного		холодного	
	летний период	зимний период	летний период	зимний период
Газобаллонная: <i>с наружной установкой баллонов</i>	СПБТ СПБТ	ПТ СПБТ	СПБТ СПБТ	ПТ СПБТ
<i>с внутриквартирной установкой баллонов; портативные баллоны</i>	БТ	БТ	БТ	БТ
Групповые установки: <i>без испарителей</i>	СПБТ	ПТ	ПТ СПБТ	ПТ
<i>с испарителями</i>	СПБТ БТ	ПТ СПБТ БТ	ПТ СПБТ	ПТ СПБТ

Примечания:

- 1) все районы, за исключением холодного и очень холодного:
летний период – с 1 апреля по 1 октября; зимний период – с 1 октября по 1 апреля;
- 2) холодный район:
летний период – с 1 июня по 1 октября; зимний период – с 1 октября по 1 июня;
- 3) очень холодный район:
летний период – с 1 июня по 1 сентября; зимний период – с 1 сентября по 1 июня.

По физико-химическим показателям сжиженные газы должны соответствовать требованиям и нормам, приведенным в табл. 4.10.

Таблица 4.10

*Показатели качества сжиженного природного
газа по ГОСТ 20448–90*

№ n/n	Наименование показателя	Норма для марки			Метод испытания
		ПТ	СПБТ	БТ	
1	Массовая доля компонентов, %: сумма метана, этана и этилена сумма пропана и пропилена, не менее сумма бутанов и бутиленов, не менее не более	не нормируется			ГОСТ 10679
		75	не норм.		
		не норм.	—	60	
			60	—	
2	Объемная доля жидкого остатка при 20 °С, %, не более	0,7	1,6	1,8	по п. 3.2 [55]
3	Давление насыщенных паров, избыточное, МПа, при температуре: плюс 45 °С, не более минус 20 °С, не менее	1,6	1,6	1,6	по п. 3.3 [55] ГОСТ
		0,16	—	—	28656
4	Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более	0,013	0,013	0,013	ГОСТ 22985
	в том числе сероводорода, не более	0,003	0,003	0,003	ГОСТ 22985 или ГОСТ 11382
5	Содержание свободной воды и щелочи	отсутствие			по п. 3.2 [55]
6	Интенсивность запаха, баллы, не менее	3	3	3	ГОСТ 22387.5 и п.3.4 [55]

Примечания: 1) по согласованию изготовителя с потребителем допускается вырабатывать газ марки СПБТ с массовой долей пропана и пропилена не менее 60 %;
2) при массовой доле меркаптановой серы в сжиженном газе 0,002 % и более допускается не определять интенсивность запаха. При массовой доле меркаптановой серы менее 0,002 % или интенсивности запаха менее 3 баллов сжиженные газы должны быть одорированы по методике, утвержденной в установленном порядке.

Сжиженные газы принимают партиями. За партию принимают любое количество сжиженного газа, однородное по своим показателям качества и оформленное одним документом о качестве. Отбор проб проводят по ГОСТ 14921.

При получении неудовлетворительных результатов испытаний хотя бы по одному из показателей по нему проводят повторные испытания вновь отобранной пробы из удвоенной выборки, результаты которых распространяют на всю партию.

Давление насыщенных паров сжиженных газов при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ определяют только в зимний период.

Сжиженные углеводородные газы транспортируют железнодорожным, автомобильным и водным транспортом в соответствии с правилами перевозок опасных грузов, на соответствующем виде транспорта и правилами устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденными в установленном порядке.

Кроме вышеназванных нормативных документов, определяющих качество сжиженного углеводородного газа в 2003 году, выходит еще один ГОСТ Р 52087–2003 «Газы углеводородные сжиженные топливные» [56]. Он уже распространяется как на топливные газы для автотранспорта, так и на топливные газы для коммунально-бытового потребления. Здесь, в отличие от ГОСТ 20448–90, ГОСТ 27578–87, рассмотрено уже не две (ГОСТ 20048–90) или три (ГОСТ 27578–87) марки сжиженных газов, а пять (табл. 4.11).

Таблица 4.11

Марки сжиженных газов по ГОСТ Р 52087–2003

<i>Марка</i>	<i>Наименование</i>
ПТ	пропан технический
ПА	пропан автомобильный
ПБА	пропан-бутан автомобильный
ПБТ	пропан-бутан технический
БТ	бутан технический

Применение сжиженных газов различных марок в зависимости от климатического района представлено в табл. 4.12.

Таблица 4.12

Применение различных марок сжиженного газа

<i>Назначение сжиженного газа</i>	<i>Применяемый сжиженный газ в зависимости от микроклиматического района</i>			
	<i>умеренного</i>		<i>холодного</i>	
	<i>летний период</i>	<i>зимний период</i>	<i>летний период</i>	<i>зимний период</i>
Коммунально-бытовое потребление газобаллонное: <i>с наружной установкой баллонов</i> <i>с внутриквартирной установкой</i> <i>портативные баллоны</i>	ПБТ, ПБА	ПТ, ПА	ПБТ, ПБА	ПТ, ПА
	ПБТ, ПБА	ПБТ, ПБА	ПБТ, ПБА	ПБТ, ПБА
	БТ	БТ	БТ	БТ
	ПБТ, ПБА	ПТ, ПА	ПТ, ПА, ПБТ, ПБА	ПТ, ПА
	ПБТ, ПБА, БТ	ПТ, ПА, ПБТ, ПБА, БТ	ПТ, ПА, ПБТ, ПБА	ПТ, ПА, ПБТ, ПБА
Топливо для автомобильного транспорта	ПБА, ПБТ	ПА, ПТ	—	—

По физико-химическим и эксплуатационным показателям сжиженные газы должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 4.13.

Таблица 4.13

Физико-химические и эксплуатационные показатели сжиженных газов

Наименование показателя	Норма для марки					Метод испытания
	ПТ	ПА	ПБА	ПБТ	БТ	
1	2	3	4	5	6	7
Массовая доля компонентов, %						ГОСТ 10679
сумма метана, этана и этилена	не нормируется					
сумма пропана и пропилена, не менее	75	—	—	не норм.		
в т.ч. пропана	—	85±10	50±10	—	—	
сумма бутанов и бутиленов	не норм.			—	—	
не более	—	—	—	60	—	
не менее	—	—	—	—	60	
сумма предельных углево- дородов, не более	—	6	6	—	—	пп. 8.2 [56]
Объемная доля жидкого остатка при 20 °С, % не более	0,7	0,7	1,6	1,6	1,8	
Давление насыщенных па- ров (избыточное), МПа, при температуре:						ГОСТ Р 50994 или ГОСТ 28656
+45 °С, не более	1,6					
–20 °С, не более	0,16	—	0,07	—	—	
–30 °С, не более	—	0,07	—	—	—	
Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более	0,013	0,01	0,01	0,013	0,013	ГОСТ 22985 или по ГОСТ Р 50802
в т. ч. сероводорода, не более	0,003					
Содержание свободной воды и щелочи	отсутствие					по п. 8.2 [56]
Интенсивность запаха, баллы, не менее	3					ГОСТ 22387

Примечания: 1. Допускается не определять интенсивность запаха при массовой доле меркаптановой серы в сжиженных газах марок ПТ, ПБТ, и БТ 0,002 % и более, а марок ПА и ПБА – 0,001 % и более. При массовой доле меркаптановой серы меньше указанных значений или интенсивности запаха менее 3 баллов сжиженные газы должны быть одорированы в установленном порядке. 2. При температурах –20 °С и –30 °С давление насыщенных паров сжиженных газов определяют только в зимний период. 3. Применение сжиженных газов марок ПТ и ПБТ в качестве топлива для автомобильного транспорта массовая доля суммы непредельных углеводородов не должна превышать 6 %, а давление насыщенных паров должно быть не менее 0,07 МПа для марок ПТ и ПБТ при температурах –20 °С и –30 °С.

4.1.2. Примеры паспортов качества на природные горючие газы

В качестве примеров приведен паспорт качества горючего природного газа, который принимается в систему магистральных газопроводов от поставщиков (ООО «Белозерный газоперерабатывающий завод») (рис. 4.4) и который отпускается конечному потребителю через газораспределительную систему ГРС (рис. 4.5, рис. 4.6).

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
БЕЛОЗЕРНЫЙ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ КОМПЛЕКС

Аккредитованная заводская химическая лаборатория
Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.512211

Действителен до

П А С П О Р Т

Лист 1; всего листов 1

на газы горючие природные для промышленного
и коммунально-бытового назначения
ГОСТ 5542-87

Наименование заказчика:
Дата выполнения анализов:
Количество продукта:
Место отбора: УПГ-2

№ п/п	Наименование показателя	Норма по ГОСТ 5542-87	НД на МВИ	Факт
1	Теплота сгорания, низшая, МДж/м ³ (ккал/м ³), при 20°C, 101, 325 кПа, не менее	31, 8 (7600)	ГОСТ 22667-82	34,25 (8180)
2	Область значений числа Воббе (высшего), МДж/м ³	41, 8 - 54, 5 (9850-13000)	ГОСТ 22667-82	49,44 (11806)
3	Допустимое отклонение числа Воббе от номинального значения, %, не более	5	-	-
4	Массовая концентрация сероводорода, г/м ³ , не более	0, 02	ГОСТ 22387.2-97	<0,010
5	Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более	0, 036	ГОСТ 22387.2-97	<0,010
6	Объемная доля кислорода, %, не более	1	ГОСТ 23781-87	0,039
7	Масса механических примесей в 1 м ³ , г, не более	0, 001	ГОСТ 22387.4-77	<0,001
8	Интенсивность запаха газа при объемной доле 1% в воздухе, балл, не менее	3	ГОСТ 22387.5-77	Не определяется, т.к. газ не одоривается
9	Плотность, г/дм ³	-	ОСТ 153-39.2-028-2002	0,7107
10	Пропан + выше, г/м ³	-	ОСТ 153-39.2-028-2002	13,322
11	Молярная масса, кг/кмоль	-	ОСТ 153-39.2-028-2002	17,075

Начальник ЗХЛ



Рис. 4.4. Пример паспорта качества на горючий природный газ, поставляемый с ООО «Белозерный газоперерабатывающий завод»

ПАСПОРТ №

от " " .

на партию, изготовленную с " " .

по " " .

1. Наименование: Газ горючий природный для промышленного и коммунально-бытового назначения, ГОСТ 5542-87
2. Изготовитель: ГРС-ТНХК, филиал ООО «Томсктрансгаз» Томское ЛПУ МГ
3. Юридический адрес изготовителя
4. Физико-химический состав:

Наименование показателя	Метод испытания	Норма по ГОСТ 5542-87	Значение
1. Теплота сгорания низшая, МДж/м ³ (ккал/м ³), при 20 °С, 101,325 кПа, не менее	ГОСТ 22667-82	31,8 (7600)	35,2 (8400)
2. Область значений числа Воббе (высшего), МДж/м ³ (ккал/м ³)	ГОСТ 22667-82	41,2-54,5 (9850-13000)	49,4 (11796)
3. Допустимое отклонение числа Воббе от номинального значения, %, не более	---	±5	-
4. Массовая концентрация сероводорода, г/м ³ , не более	ГОСТ 22387.2-97	0,02	0,001
5. Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более	ГОСТ 22387.2-97	0,036	0,010
6. Объемная доля кислорода, %, не более	ГОСТ 23781-87	1,0	0,02
7. Масса механических примесей в 1 м ³ , г, не более	ГОСТ 22387.4-77	0,001	Отс.
8. Интенсивность запаха газа при объемной доле 1% в воздухе, балл, не менее	ГОСТ 22387.5-77	3	3

5. Дополнительные сведения (не нормируемые ГОСТ 5542-87):

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытания	Значение
1	Объемная доля азота, % об.	ГОСТ 23781-87	2,48
2	Объемная доля углекислого газа, % об.	ГОСТ 23781-87	0,49
3	Метан, % об.	ГОСТ 23781-87	90,65
4	Этан, % об.	ГОСТ 23781-87	3,59
5	Пропан, % об.	ГОСТ 23781-87	1,80
6	И-бутан, % об.	ГОСТ 23781-87	0,41
7	Н-бутан, % об.	ГОСТ 23781-87	0,47
8	И-пентан, % об.	ГОСТ 23781-87	0,054
9	Н- пентан, % об.	ГОСТ 23781-87	0,043
10	Плотность газа при 20 °С и 101,325 кПа, кг/м ³	ГОСТ 22667-82 ГОСТ 17310-02	0,748

Газ по токсикологической характеристике относится к веществам 4-го класса опасности по ГОСТ 12.1.007. При хранении, транспортировании и использовании газа необходимо соблюдать требования безопасности, предусмотренные Правилами устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

Партия соответствует ГОСТ 5542-87. «Газ горючий природный для промышленного и коммунально-бытового назначения».

Рис. 4.5. Пример паспорта качества на горючий природный газ, поставляемый из системы магистральных газопроводов через ГРС на Томский нефтехимический комбинат

ПАСПОРТ №

ОТ

на партию, изготовленную с

по

1. Наименование: Газ горючий природный для промышленного и коммунально-бытового назначения, ГОСТ 5542-87
2. Изготовитель: Юргинское ЛПУ МГ ООО «Томсктрансгаз»
3. Юридический адрес изготовителя:
4. тел\факс:
5. Физико-химический состав:

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытания	Норма по ГОСТ 5542-87	Значение
1.	1. Теплота сгорания низшая, МДж/м ³ (ккал/м ³), при 20 °С, 101,325 кПа, не менее	ГОСТ 22667-82	31,8 (7600)	35,19 (8410)
2.	2. Область значений числа Воббе (высшего), МДж/м ³ (ккал/м ³)	ГОСТ 22667-82	41,2-54,5 (9850-13000)	49,36 (11802)
3.	3. Массовая концентрация сероводорода, г/м ³ , не более	ГОСТ 22387.2-83	0,02	
4.	5. Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более	ГОСТ 22387.2-83	0,036	
5.	6. Объемная доля кислорода, %, не более	ГОСТ 23781-83	1,0	0,014
6.	7. Масса механических примесей в 1 м ³ , г, не более	ГОСТ 22387.4-77	0,001	отс.
7.	8. Интенсивность запаха газа при объемной доле 1% в воздухе, балл, не менее	ГОСТ 22387.5-77	3	3,2

6. Дополнительные сведения (не нормируемые ГОСТ 5542-87):

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытания	Значение
1	Объемная доля азота, %	ГОСТ 23781-87	2,492
2	Объемная доля углекислого газа, %	ГОСТ 23781-87	0,493
3	Плотность газа при 20 °С и 101,325 кПа, кг/м ³	ГОСТ 22667-82 ГОСТ 17310-02	0,749
4	Точка росы по влаге, °С	ГОСТ 20060-83	- 28
5	Температура газа, °С	-	5

Газ по токсикологической характеристике относится к веществам 4-го класса опасности по ГОСТ 12.1.007. При хранении, транспортировании и использовании газа необходимо соблюдать требования безопасности, предусмотренные Правилами устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

Партия соответствует ГОСТ 5542-87. «Газ горючий природный для промышленного и коммунально-бытового назначения»

Рис. 4.6. Пример паспорта качества на горючий природный газ, поставляемый через ГРС



Сертификат соответствия
№ РОСС RU.АЮ66.В09964
срок действия с 16.03.2006
по 15.03.2009 № 5680649

Аттестат аккредитации Испытательной
лаборатории № РОСС RU.0001.22ГА 07
зарегистрирован в государственном реестре 13
января 2006 года, действителен до 13 января
2009 года

ПАСПОРТ №

на партию, изготовленную с " " по " "

1. Наименование: Газ природный топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания, ГОСТ 27577-2000
2. Изготовитель: АГРС-АГНКС, филиал Томское ЛПУМГ ООО «Газпром трансгаз Томск»
3. Юридический адрес изготовителя:
4. Физико-химический состав:

Наименование показателя	Метод испытания	Норма по ГОСТ 27577-2000	Значение
1 Объемная теплота сгорания низшая, кДж/м ³ , не менее	ГОСТ 22667-82	31800	35121
2 Относительная плотность к воздуху	ГОСТ 22667-82	0,55-0,70	0,63
3 Расчетное октановое число газа (по моторному методу), не менее	ГОСТ 22667-82 по п. 6.4	105	110
4 Концентрация сероводорода, г/м ³ , не более	ГОСТ 22387.2-97	0,02	отс.
5 Концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более	ГОСТ 22387.2-97	0,036	0,002
6 Масса механических примесей в 1 м ³ , мг, не более	ГОСТ 22387.4-77	1,0	отс.
7 Суммарная объемная доля негорючих компонентов, %, не более	ГОСТ 23781-87	7,0	3,2
8 Объемная доля кислорода, %, не более	ГОСТ 23781-87	1,0	0,01
9 *Концентрация паров воды, мг/м ³ , не более	ГОСТ 20060-83 раздел 2	9,0	2,5
Примечание - Значения показателей установлены при температуре 293 К (20 °С) и давлении 0,1013 МПа. Плотность-0,751 кг/м ³ , метан-90,162 %, этан-3,693 %, пропан-1,984 %, и-бутан-0,387 %, н-бутан-0,434 %, и-пентан-0,055 %, н-пентан-0,044 %, азот- 2,675 %, диоксид углерода- 0,557 %. - * стационарный гигрометр "Cermet 2IS", зав. №122455, поверен до 12.04.08г.			

Газ по токсикологической характеристике относится к веществам 4-го класса опасности по

ГОСТ 12.1.007. При хранении, транспортировании и использовании газа необходимо соблюдать требования безопасности, предусмотренные Правилами устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

Партия соответствует, ГОСТ 27577-2000 «Газ природный топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания».

Срок гарантии 24 часа после заправки.

Рис. 4.7. Пример паспорта качества на компримированный природный газ, поставляемый в качестве автомобильного топлива через систему АГНКС

4.1.3. Среднестатистические данные показателей качества природного газа на территории Российской Федерации

В 2005 году ОАО «Газпром» привел среднестатистические данные природного газа, транспортируемого в системе магистральных газопроводов на территории Российской Федерации. Данные приведены в табл. 4.14.

Таблица 4.14

Средние статистические данные показателей качества природного газа организаций ОАО «Газпром»

Наименование показателей	ООО «Газпром добыча Ямбург»	ООО «Газпром трансгаз Югорск»	ООО «Газпром трансгаз Волгоград»	ООО «Газпром трансгаз Махачкала»
Высшая теплота сгорания, МДж/м ³ (ккал/м ³), не менее	36,97 (8823)	36,94...37,23 (8819...8885)	35,38...42,41 (8445...10192)	34,64...39,05 (8268...9319)
Число Воббе, МДж/м ³ , высшее значение	49,29	49,26...49,64	47,18...50,84	46,19...50,06
Массовая концентрация сероводорода; меркаптановой серы; общей серы, не более (мг/м ³)	кратковременно, 1...3 раза в год превышение концентрации меркаптановой серы и сероводорода значений 10 мг/м ³ (приграничные ГИС)			
Температура точки росы по воде и углеводородам, не выше °С	летом от –8 °С до –15 °С; зимой от –10 °С до –19,5 °С (Р = 3,92 МПа), кратковременно (до 5 дней), превышение значений по данным приграничных ГИС до –8 °С			
Объемная (мол.) доля кислорода, не более, %	0,008 % (приграничные ГИС)			
Относительная плотность	0,558	0,556...0,569	0,562...0,685	0,561...0,613

4.2. Отбор проб природного газа для определения качественных характеристик

Введем основные термины и определения.

Точка отбора пробы (*sampling point*) – точка в потоке газа, где может быть собрана представительная проба.

Точечная проба (*spot sample*) – проба определённого объёма, отобранная из потока газа в определённом месте в определённое время.

Природный газ низкого давления (*low-pressure natural gas*) – природный газ, имеющий избыточное давление от 0 до 0,2 МПа.

Природный газ высокого давления (*high-pressure natural gas*) – природный газ с избыточным давлением, превышающим 0,2 МПа.

Время продувки (*purging time*) – период времени, в течение которого часть оборудования продувается пробой.

Представительная проба (*representative probe*) – проба, имеющая такой же состав, как и отбираемый природный газ, если последний считается полностью однородным.

Время пребывания (*residence time*) – время, в течение которого проба проходит через часть оборудования.

Контейнер для пробы (*sample container*) – контейнер для сбора газовой пробы, когда необходим косвенный отбор пробы.

Пробоотборная линия (*sample line*) – линия, предназначенная для передачи газовой пробы от точки отбора пробы. Она может включать устройства, необходимые для подготовки пробы для транспортирования и анализа.

Пробоотборный зонд (*sample probe*) – устройство отбора пробы, помещаемое в газопровод, к которому подсоединяется пробоотборная линия.

Отбор проб горючего природного или нефтяного товарного газа для контроля качества (измеряемые параметры ГОСТ 5542–87, ОСТ 51.40–93) осуществляется в соответствии с ГОСТ 18917–82 [47]. Кроме того, в настоящее время Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии разработало новый нормативный документ – ГОСТ Р (ИСО 10715:1997) «Газ природный. Руководство по отбору проб» [59], который планируется ввести в действие в ближайшее время. Поэтому будем в дальнейшем руководствоваться этими двумя основными документами.

При отборе проб для определения газовых компонентов и паров газовая система рассматривается как **гомогенная**. Для определения механических примесей и жидких взвесей – как **гетерогенная**.

В зависимости от состава газа, его состояния и условий отбора особые меры предосторожности при отборе проб следует применять в следующих случаях:

- в газе содержатся взвешенные жидкости, поток имеет двухфазное состояние;
- температура газа выше температуры среды, в условиях которой производится отбор проб;
- в газе содержатся сероводород и другие коррозионные примеси;

- концентрация определяемого компонента (примеси) очень мала;
- в газовые потоки вносятся химические реагенты и другие добавки, оказывающие влияние на состав газа;
- температура и давление потока изменяется во время отбора проб или когда давление в пробоотборнике не равно давлению в системе, из которой отбирают пробу газа [58, 59].

4.2.1. Методы отбора проб

Основное назначение процедуры отбора проб состоит в получении отвечающей требованиям представительности пробы газа.

Существует 2 метода отбора проб: прямой метод и косвенный.

Прямой отбор пробы (*direct sampling*) – отбор проб в тех случаях, когда имеется прямая связь между отбираемым природным газом и аналитическим блоком.

Косвенный отбор пробы (*indirect sampling*) – отбор проб в тех случаях, когда нет прямого соединения между отбираемым газом и аналитическим блоком.

Между прямым и косвенным методами отбора проб есть одно основное различие: при прямом методе отбора проба выводится из потока и прямо направляется на вход аналитического блока, при косвенном методе отбора проба хранится до того, как она направляется на вход аналитического блока.

Основными **типами метода косвенного отбора** являются: точечный отбор и последовательный отбор (рис. 4.8).

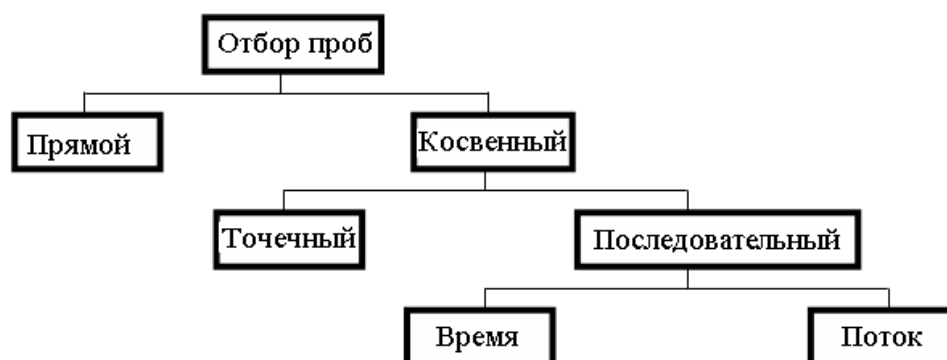


Рис. 4.8. Методы прямого и косвенного отбора проб

Отбор проб газа может осуществляться по принципу «мокрого» отбора и «сухого» отбора.

Принцип «мокрого» отбора газа основан на поглощающей способности растворов при прохождении через них исследуемого газа. В результате в растворе остаются необходимые для определения компоненты (се-

роводород, меркаптановая сера), которые в дальнейшем анализируют в химико-аналитических лабораториях.

«Сухой» способ основан на применении вакуумных сосудов (контейнеры или баллоны) или продувании через сосуд исследуемого газа.

4.2.2. Места отбора проб горючего природного газа

Пробы природного газа для проведения анализа на качество отбирают из различных мест, **в зависимости от характеристик газовых предприятий**: либо это газодобывающие компании, либо система газотранспортных компаний, либо система газовых хранилищ или других емкостей для хранения природного газа (рис. 4.9).

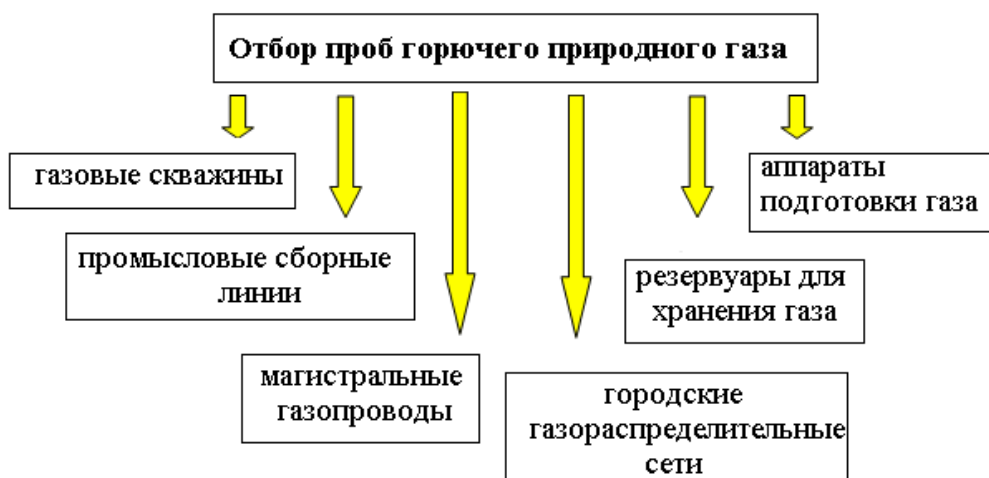


Рис. 4.9. Места отбора проб горючего природного газа

Также отбор проб газа может производиться из различных мест, **в зависимости от исходного давления в газопроводе** (рис. 4.10).

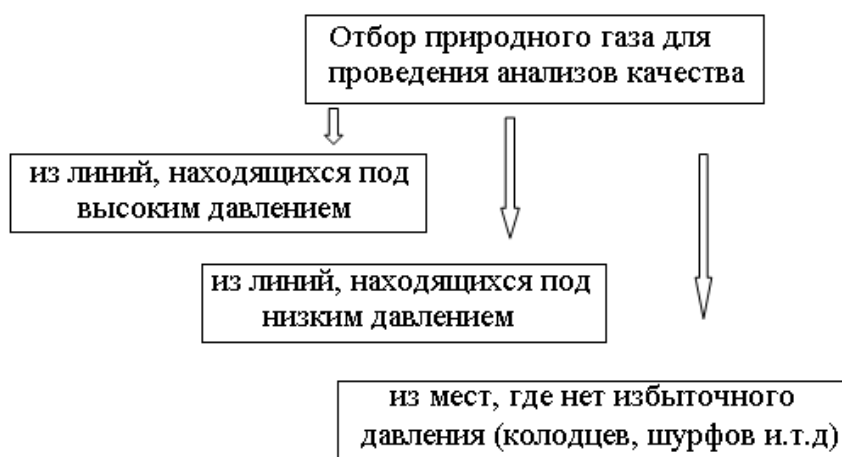


Рис. 4.10. Места отбора проб для проведения анализа качества горючего природного газа в зависимости от исходного давления в газопроводе

Точки отбора проб определяются конкретными задачами исследований и испытаний, но они должны быть удалены от местных сопротивлений (поворотов, мест изменения сечений и т.д.) и мест возможных подсосов воздуха (люков, щелей, заслонок) [57].

Согласно [57], местом отбора проб из магистрального газопровода, а также промыслового и технологического коллекторов (трубопроводов) служит штуцер, снабженный запорным вентилем, или манометрический штуцер, расположенный в верхней части горизонтального участка или на вертикальном участке трубопровода (рис. 4.11).

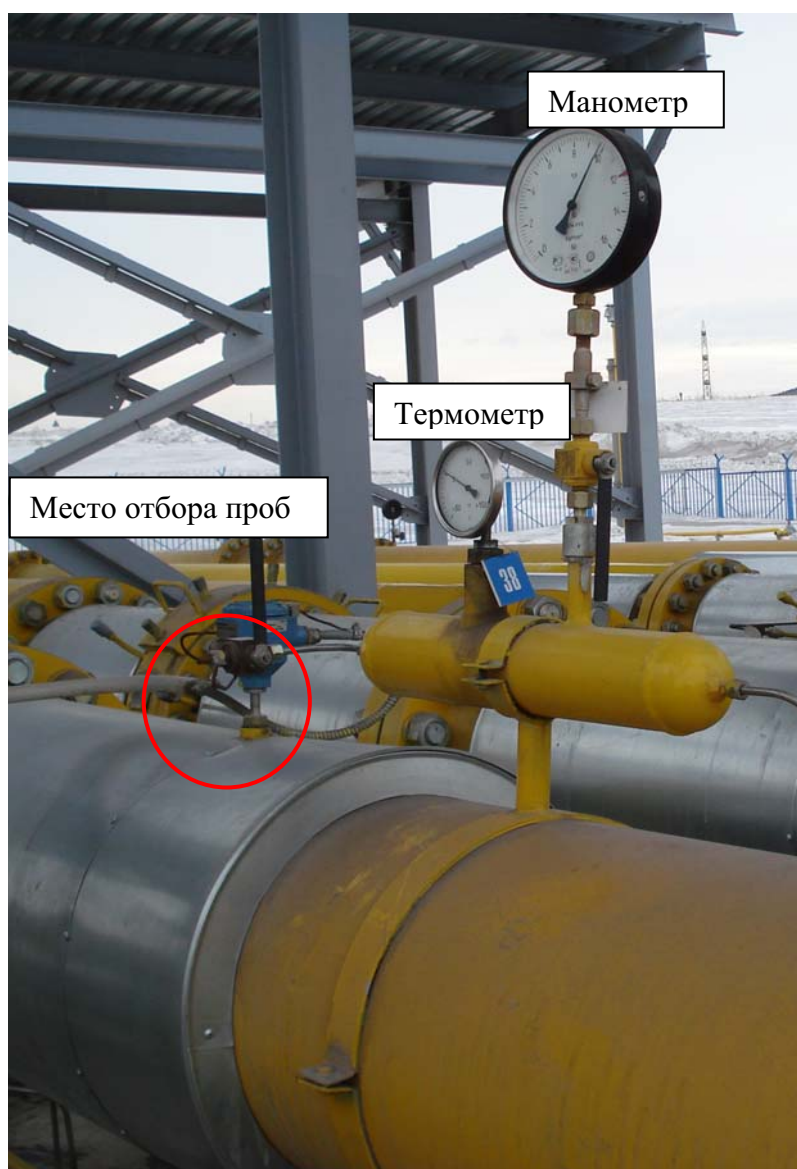


Рис. 4.11. Место отбора проб горючего природного газа из газопровода

4.2.3. Требования к пробоотборным линиям

Разнообразие мест отбора проб привело к созданию различных приспособлений и устройств, обеспечивающих удобный отбор газа и его надежное хранение.

Для проведения операций по отбору проб из газотранспортной системы необходимо наличие пробоотборных линий и пробоотборников.

Отбор проб может осуществляться исходя из первоначальных условий **давления** в пробоотборной линии или других мест отбора проб (рис. 4.10).

Условия изготовления пробоотборных линий определяются в зависимости от **давления** и в зависимости от **состава примесей**, присутствующих в природном газе.

Рассмотрим условия изготовления пробоотборных линий **в зависимости от давления**:

а) если природный газ из системы магистральных трубопроводов **отбирается под давлением**, то при изготовлении пробоотборных линий должны выполняться следующие требования в соответствии с [57]:

- *пробоотборные линии изготавливают из стальных по ГОСТ 14162–79, медных по ГОСТ 617–72 или алюминиевых трубок;*
- *пробоотборные линии должны быть рассчитаны на рабочую температуру и максимальное рабочее давление отбираемого газа;*
- *на пробоотборных линиях устанавливаются приборы контроля давления (манометры пружинные, образцовые) и температуры газа (термометр по ГОСТ 2045–71);*

б) при отборе газа **из линий низкого давления** можно использовать:

- *трубки из стекла по ГОСТ 25336–82, соединенные встык резиновыми или пластмассовыми муфтами;*
- *трубки из пластмасс по ГОСТ 19034–82, кварца, фарфора, соединенные встык резиновыми или пластмассовыми муфтами;*

в) для отбора газа из колодцев, шурфов и других мест, **где нет избыточного давления** и затруднен доступ оператора, допускается применять:

- *трубки из гибких пластмасс по ГОСТ 19034–82;*
- *трубки из резины по ГОСТ 3399–76 или ГОСТ 5496–78, имеющих низкую проницаемость и не реагирующих с газом.*

В зависимости **от состава природного газа** пробоотборные линии изготавливают в соответствии с рис. 4.12.

Как правило, линии отбора проб должны быть, по возможности, короткими и малого диаметра, согласно [58] – не менее 3 мм (для уменьшения времени пребывания в них газа).

Линии сброса проб в атмосферу следует минимизировать. Кроме того, большие перепады давления могут вызывать охлаждение и конденсацию, которые будут влиять на представительность пробы.

Время продувки при отборе точечных проб должно не менее чем в 10 раз превышать время пребывания пробы в линии.

Все соединения между точкой отбора и контейнером для пробы должны быть такими, чтобы исключить загрязнение пробы.

Для того, чтобы давление на входе в аналитический блок соответствовало требуемому, часто необходимо использовать устройство для понижения давления. Такими устройствами являются редукторы давления, которые изготавливают из нержавеющей стали и фторопласта. Они должны иметь номинальное давление, превышающее максимально ожидаемое давление в системе отбора проб.

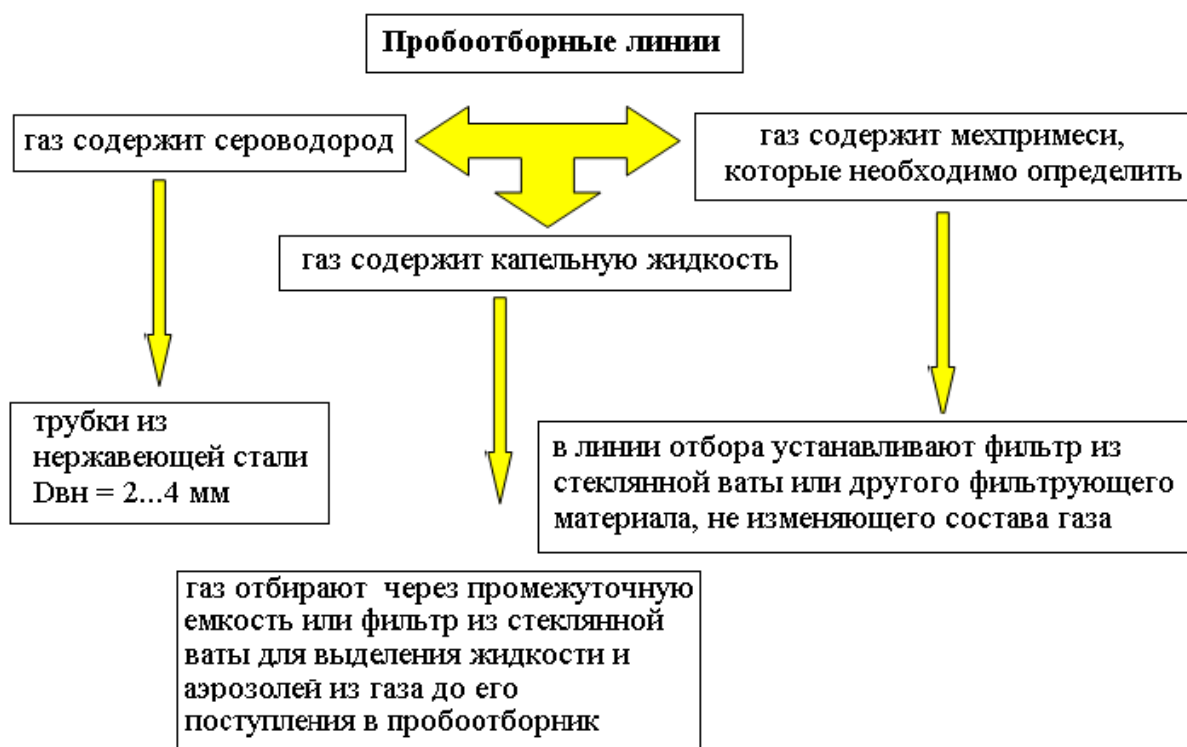


Рис. 4.12. Пробоотборные линии для различного по составу горючего природного газа

Снижение давления на каждые 0,1 МПа понижает температуру газа примерно на 0,5 °С (эффект Джоуля-Томпсона), и, следовательно, при снижении давления существует вероятность конденсации тяжелых компонентов (рис. 4.13).

Чтобы исключить конденсацию тяжелых компонентов, производят нагрев, компенсирующий падение температуры. Это может быть нагрев баллона для проб или нагрев газа. Нагревание газа применяют выше по потоку от устройства понижения давления. Система (рис. 4.14) должна быть спроектирована так, чтобы ни в одной ее точке не происходила конденсация. Количество требуемой тепловой энергии будет зависеть от состава газа, снижения давления и температуры, скорости потока и др.

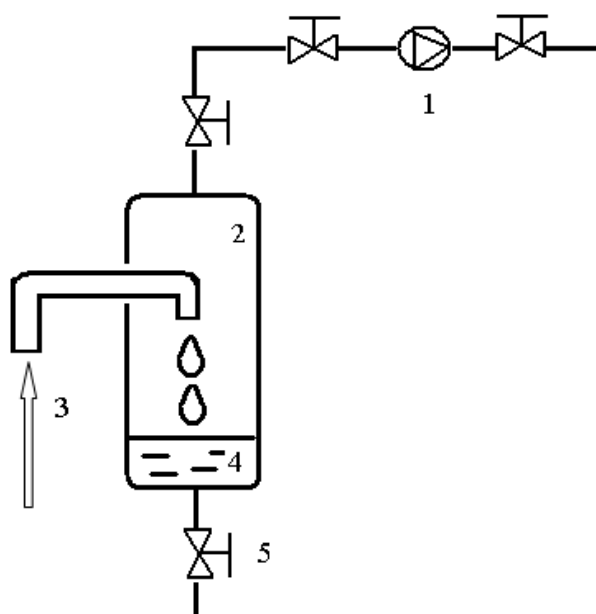


Рис. 4.13. Конденсация тяжелых компонентов при отборе газа из пробоотборной линии

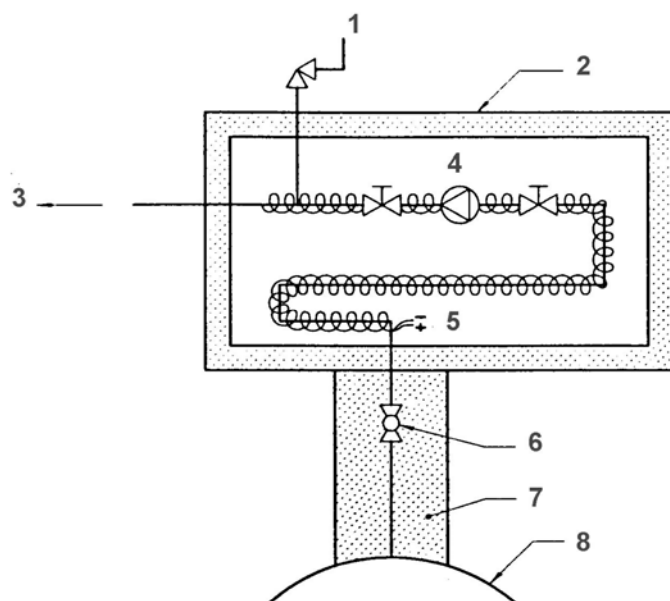


Рис. 4.14. Обогреваемая камера для снижения давления газа при отборе проб:

- 1) предохранительный клапан;
- 2) обогреваемая камера;
- 3) к лаборатории;
- 4) редуктор давления;
- 5) электронагреватель;
- 6) шаровой вентиль;
- 7) изоляция;
- 8) заглублённый газопровод

4.2.4. Характеристика пробоотборников и вспомогательного оборудования

Для отбора проб применяют пробоотборники (контейнеры для проб), изготовленные из материалов, инертных по отношению к компонентам природного газа, методом точечного отбора проб. Другими словами, контейнеры для проб не должны каким-либо образом изменять состав газа или влиять на отбор газовых проб.

Вид пробоотборников определяется исходя из первоначальных условий **давления** в пробоотборной линии.

Для отбора проб природных газов **под давлением** применяют металлические пробоотборники, изготовленные из нержавеющей стали, сплавов титана или алюминия с одним или двумя вентилями. Специальные внутренние покрытия для металлических контейнеров обеспечивают минимальную химическую активность к соединениям серы (рис. 4.15).

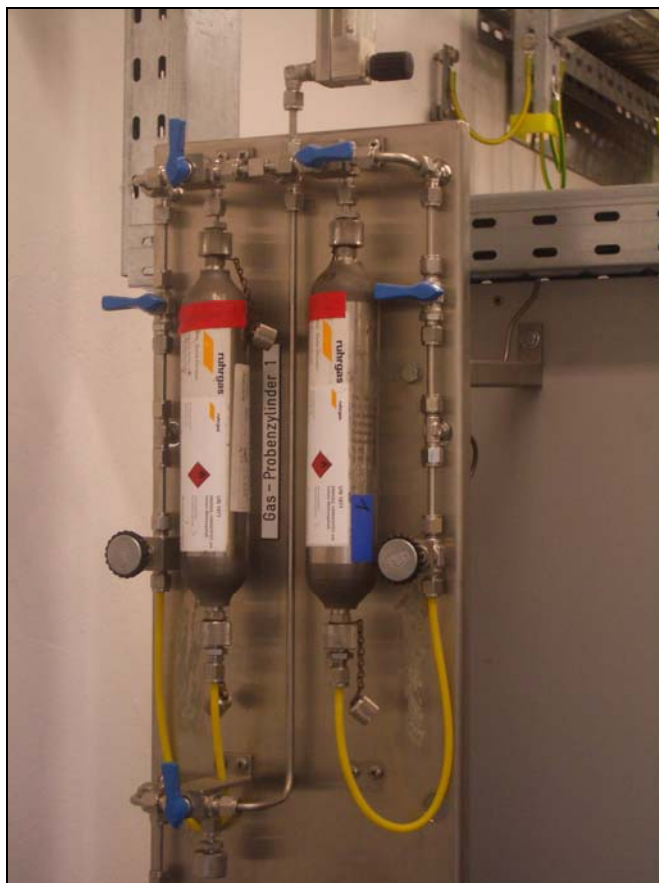


Рис. 4.15. Пробоотборная система

При очень низких давлениях (избыточное давление ниже 0,2 МПа) контейнеры для отбора проб обычно изготавливают из стекла (рис. 4.16).



Рис. 4.16. Комплект оборудования для отбора газа без давления

Пробы газа **под атмосферным давлением** можно отбирать в газовые пипетки по ГОСТ 18954–73, имеющие на одном конце трехходовой, а на другом – двухходовой краны, а также в бутылки (приборы для анализа) по ГОСТ 10117–80.

Поверхность пробоотборников, контактирующая с газом, должна быть свободна от смазки, масла или любого другого загрязняющего продукта. Для исключения адсорбции поверхности следует тщательно очищать.

Каплеуловитель – металлический сосуд, имеющий входной и выходной вентили для подключения к пробоотборнику и пробоотборной линии. Каплеуловитель предназначен для отделения жидкости перед поступлением газа в пробоотборник.

Фильтр – металлический патрон с уплотнительной крышкой, заполненный стеклянной ватой, предназначенный для предохранения от попадания пыли и других механических взвесей в пробу.

Ручные вакуумные или другие насосы, предназначенные для отбора проб газа из систем, давление газа в которых недостаточно для продувки и заполнения пробоотборников.

Пробоотборники-концентраторы – металлические или стеклянные трубки различной формы, баллоны и другие сосуды, заполненные

адсорбентами и имеющие герметично закрывающиеся запорные краны. Концентраторы применяют для определения паров метанола, гликолей, бензола, толуола и примесей других высококипящих компонентов, содержащихся в газах в малых количествах.

Поглотительные сосуды для промывки газа применяют для селективного выделения из газа сероводорода, двуокиси углерода и других примесей абсорбционным способом.

4.2.5. Примеры пробоотборников

Пробоотборник газов металлокомпозитный под давлением БМК-300 – универсальное средство для отбора, транспортировки и хранения газовой пробы. Он предназначен для взятия пробы из газовых магистралей, технологических установок и прочих находящихся под давлением емкостей (рис. 4.17).



Рис. 4.17. Пробоотборник газов под давлением БМК-300:
производство КПП «Гранат», г. Санкт-Петербург

Пробоотборник представляет собой двухгорловый металлокомпозитный баллон, с обеих сторон ограниченный мембранными запорными газовыми вентилями. Внутренняя часть изготовлена из нержавеющей стали и подвергнута специальной химической полировке, в результате чего в него можно отбирать не только технологические, но и особо чистые газы, наружная упрочняющая оболочка – стеклопластик. Максимальное рабочее давление – 29,4 МПа (300 кгс/см²).

Другим примером пробоотборников, изготавливаемым на производстве КПП «Гранат», является **универсальный алюминиевый пробоотборник** (рис. 4.18), который представляет собой двухгорловый алюминиевый баллон, с обеих сторон ограниченный мембранными запорными газовыми вентилями.

Максимальное рабочее давление лежит в пределах до 9,8 МПа, характеристика представлена в табл. 4.15.

При установке вентилей из нержавеющей стали (типа ВС-16 или аналогичных, вместо латунных КВ-1П или ВЛ-16) эти пробоотборники БМК 300 и алюминиевый универсальный можно использовать для отбора и хранения проб агрессивных (коррозионно-активных) газов. Такой вари-

ант пробоотборника обычно используется при анализе газа на содержание сернистых соединений: сероводорода, меркаптанов.

Использование вентиля тонкой регулировки вместе с пробоотборником позволяет регулировать выходное давление отобранной пробы при подаче ее в анализирующий прибор.



*Рис. 4.18. Универсальный
алюминиевый пробоотборник*

Таблица 4.15

Характеристика универсальных алюминиевых пробоотборников

<i>Наименование параметра</i>	<i>Значение</i>		
Вместимость, л	2	4	10
Масса, кг	1,9	4,1	10,3
Диаметр наружный, мм	120		160
Рабочее давление	9,8 МПа		
Резьба рабочей горловины	М30×1,5		

Кроме представленных пробоотборников, в качестве контейнеров для проб могут быть использованы **баллоны с подвижным поршнем**.

Контейнер этого типа (рис. 4.19) изготавливают из металлической трубы с выточенной и полированной внутренней поверхностью. Баллон предпочтительно снабжать съёмными концевыми колпаками, чтобы

обеспечить доступ для удаления и ремонта подвижного поршня. В колпаках высверливают отверстия и делают выводы с резьбой для клапанов, манометров и клапанов сброса.

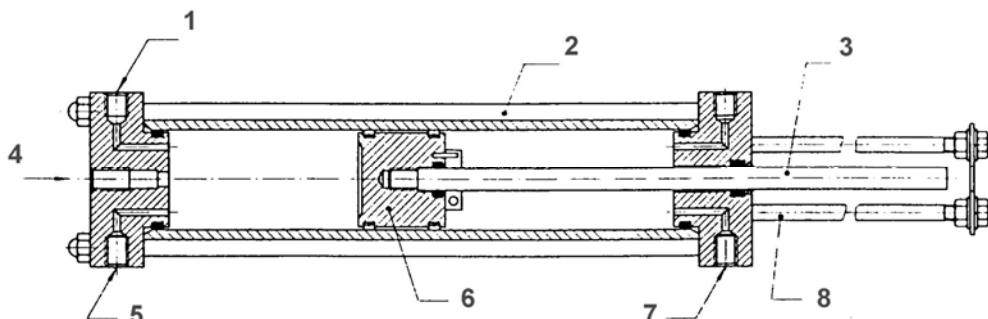


Рис. 4.19. Баллон с подвижным поршнем: 1 – отверстие сброса; 2 – стяжные болты; 3 – индикаторный стержень; 4 – пробка; 5 – отверстие для манометра и клапана; 6 – поршень; 7 – предварительная заправка; 8 – штатив-ограничитель (стержень выдвигается на 80 %)

4.2.6. Примеры поглотительных сосудов

Как правило, в качестве поглотительных сосудов используют склянки Дрекслея на 100 мл (рис. 4.20). Но для проведения качественного анализа необходимо знать расход природного газа и время его прохождения через раствор, поэтому при отборе проб газовых компонентов (сероводород, меркаптановая сера) поглотительные сосуды обязательно должны быть соединены с расходомером (рис. 4.21).



Рис. 4.20. Склянки Дрекслея (поглотительные сосуды)



Рис. 4.21. Последовательность соединения поглотительных сосудов и расходомера

4.3. Методы оценки качества природного газа

Физико-химические показатели природного газа определяются согласно действующим нормативным документам:

- ГОСТ 22667–82 «Газы горючие природные. Расчетный метод определения теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе»;
- ГОСТ 23781–87 «Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава»;
- ГОСТ 22387.2–97 «Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы»;
- ГОСТ 22387.4–77 «Газ для коммунально-бытового потребления. Метод определения содержания смолы и пыли»;
- ГОСТ 17310–2002 «Газы. Пикнометрический метод определения плотности»;
- ГОСТ 20061–84 «Газы природные горючие. Метод определения температуры углеводородов»;
- ГОСТ 20060–83 «Газы горючие природные. Методы определения содержания водяных паров и точки росы влаги»;
- ГОСТ 22387.5–77* «Газ коммунально-бытового потребления. Метод определения интенсивности запаха».

При определении ФХП природного газа разрешается руководствоваться положениями, инструкциями, регламентами, методиками выполнения измерений и таблицами, согласованными с ОАО «Газпром».

4.3.1. Определение низшей теплоты сгорания природного газа, относительной плотности и числа Воббе

4.3.1.1. Определение теплоты сгорания

Современные методы определения теплоты сгорания горючего природного газа подразделяют на 2 группы: прямые и косвенные. К **прямым** относят калориметрические методы. К **косвенным** – расчетный метод.

Калориметрические методы основаны на измерениях количества теплоты, выделяющейся при полном сгорании газа. Таких методов исследования известно несколько (рис. 4.22).

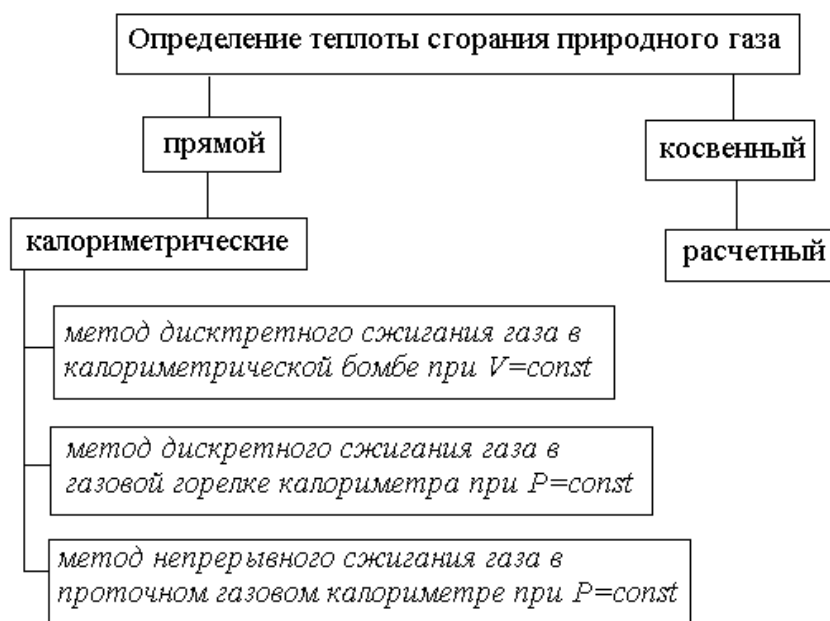


Рис. 4.22. Классификация методов определения теплоты сгорания природного газа

Примечание. Газовый калориметр непрерывного действия – это средство измерений теплоты сгорания природного газа при постоянном давлении и проточном режиме. Бомбовый калориметр – это средство измерений теплоты сгорания твердых, жидких и газообразных топлив при постоянном объеме.

При проведении анализа определяют при помощи калориметра высшую объемную теплоту сгорания и затем производят пересчет на низшую объемную теплоту сгорания в соответствии с [48]. Но данная методика не применяется в системе магистральных трубопроводов.

Для исследования горючего природного газа в химико-аналитических лабораториях используют расчетный метод определения низшей теплоты сгорания по известному компонентному составу газа в соответствии с ГОСТ 22667–82 [61]. Компонентный состав газа определяют хроматогра-

фическим методом по ГОСТ 23781–87 [62] и с учетом международных стандартов ИСО 6974–1:2000 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности» и ИСО 6976:1995 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава».

Таблица 4.16

Высшая и низшая теплота сгорания и относительная плотность компонентов сухого природного газа при 0 °С и 101,325 кПа

Компонент газа	Теплота сгорания				Относительная плотность
	высшая		низшая		
	МДж/м ₃	ккал/м ₃	МДж/м ₃	ккал/м ₃	
1	2	3	4	5	6
Метан (CH ₄)	39,82	9510	35,88	8570	0,5548
Этан (C ₂ H ₆)	70,31	16790	64,36	15370	1,048
Пропан (C ₃ H ₈)	101,21	24170	93,18	22260	1,554
н-Бутан (н-C ₄ H ₁₀)	133,80	31960	123,57	29510	2,090
и-Бутан (и-C ₄ H ₁₀)	132,96	31760	122,78	29320	2,081
Пентаны (C ₅ H ₁₂)	169,27	40430	156,63	37410	2,671
Гексаны (C ₆ H ₁₄)	187,40	44760	173,17	41360	2,976
Гептаны (C ₇ H ₁₆)	216,88	51800	200,55	47900	3,460
Октаны (C ₈ H ₁₈)	246,18	58800	227,76	54400	3,945
Нонаны (C ₁₀ H ₂₀)	276,33	66000	250,23	61200	4,41
Бензол (C ₆ H ₆)	162,615	38730	155,67	37180	2,967
Толуол (C ₇ H ₈)	176,26	42100	168,18	40170	3,18
Водород	12,75	3040	10,79	2580	0,0695
Окись углерода	12,64	3020	12,64	3020	0,9671
Сероводород	25,35	6050	23,37	5580	1,188
Диоксид углерода	—	—	—	—	1,529
Азот	—	—	—	—	0,967
Кислород	—	—	—	—	1,105
Гелий	—	—	—	—	0,138

Теплота сгорания определяется в соответствии с правилом **аддитивности** (по аддитивной схеме) с использованием данных по составу соответствующих теплот компонентов природного газа (табл. 4.16, 4.17).

Таблица 4.17

Высшая и низшая теплота сгорания и относительная плотность компонентов сухого природного газа при 20 °С и 101,325 кПа

Компонент газа	Теплота сгорания				Относительная плотность
	высшая		низшая		
	МДж/м ³	ккал/м ³	МДж/м ³	ккал/м ³	
Метан (CH ₄)	37,10	8860	33,41	7980	0,5546
Этан (C ₂ H ₆)	65,38	15620	59,85	14300	1,046
Пропан (C ₃ H ₈)	93,98	22450	86,53	20670	1,549
н-Бутан (н-C ₄ H ₁₀)	123,72	29550	114,27	27290	2,071
и-Бутан (и-C ₄ H ₁₀)	123,25	29440	113,81	27180	2,068
Пентаны (C ₅ H ₁₂)	155,65	37180	144,02	34400	2,637
Гексаны (C ₆ H ₁₄)	174,62	41710	161,36	38540	2,976
Гептаны (C ₇ H ₁₆)	202,10	48270	186,87	44630	3,460
Октаны (C ₈ H ₁₈)	229,38	54790	212,22	50690	3,945
Нонаны (C ₁₀ H ₂₀)	257,48	61500	238,76	57030	4,41
Бензол (C ₆ H ₆)	151,09	36090	145,05	34640	2,967
Толуол (C ₇ H ₈)	164,24	39230	156,71	37430	3,18
Водород	11,87	2840	10,05	2400	0,0695
Окись углерода	11,78	2810	11,78	2810	0,9671
Сероводород	23,60	5640	21,75	5200	1,188
Диоксид углерода	-	-	-	-	1,528
Азот	-	-	-	-	0,967
Кислород	-	-	-	-	1,105
Гелий	-	-	-	-	0,138

Определяют все компоненты, объемная доля которых превышает 0,005 %, кроме метана, содержание которого рассчитывают по разности 100 %, и суммы всех компонентов.

Теплоту сгорания (Q), высшую или низшую, в МДж/м (ккал/м) вычисляют по формуле

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_i \cdot C_i,$$

где Q_i – теплота сгорания газа (высшая или низшая) i -го компонента газа (см. табл. 4.13, табл. 4.14);

C_i – доля i -го компонента в газе.

Расчетный метод оказывается предпочтительным в тех случаях, когда не требуется непрерывность измерений, поскольку метод прост и в то же время является надежным и точным. Точность расчетного определения теплоты сгорания природных газов не ниже, чем ее определение проточными калориметрами или сжиганием в калориметрической бомбе. Но данный метод исследования не распространяется на газы, в которых фракция углеводородов C_{6+} высшие превышает 0,1% об.

4.3.1.2. Определение относительной плотности

Плотность газа может определяться пикнометрическим взвешиванием по ГОСТ 17310–2002 [63]. Сущность метода заключается во взвешивании стеклянного пикнометра последовательно с осушенным воздухом и осушенным газом при одинаковой температуре и давлении (рис. 4.23). Данный метод позволяет производить измерение плотности газа с допустимым отклонением не более 0,004 кг/м³. Однако определение плотности газа этим методом может быть использовано только для газов и газовых смесей, которые в условиях опыта не изменяют своего состава.



Рис. 4.23. Установка для определения пикнометрической плотности по ГОСТ 17310–2002

Стандарт не распространяется на газы, насыщенные влагой, температура которых выше 40 °С. Поэтому и введен расчетный метод определения плотности, исходя из компонентного состава газа [61]. Он распространяется на все природные газы.

Необходимым условием применения расчетного метода является надежный способ определения полного компонентного состава газа и использование постоянных стандартизированных величин плотностей чистых компонентов, составляющих чистые углеводородные газы (4.13, 4.14). Относительная плотность газа d определяется по формуле

$$d = \sum_{i=1}^n d_i \cdot C_i, \quad (4.3)$$

где d_i – относительная плотность i -го компонента газа (см. данные табл. 4.13, табл. 4.14);

C_i – доля i -го компонента в газе.

4.3.1.3. Число Воббе

Число Воббе является показателем, который нормируется техническими условиями на природный и попутный нефтяной газ, как определяющий взаимозаменяемость газов при их сжигании.

Согласно [61] число Воббе W в МДж/м³ или ккал/м³ определяют расчетом по измеренным или расчетным величинам относительной плотности и теплоты сгорания газа:

$$W = \frac{Q}{\sqrt{\rho_{\text{отн}}}}. \quad (4.4)$$

4.3.2. Определение состава углеводородных газов методом хроматографии

Измерения доли компонентов в пробе природного газа выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов в газоадсорбционном и/или газожидкостном вариантах хроматографии.

Для измерений доли компонентов природного газа используют один или два лабораторных хроматографа или потоковый хроматограф с одним или несколькими аналитическими блоками (рис. 4.24, 4.25, 4.26).

По ГОСТ 23781–87 установлено два хроматографических метода определения состава природного газа:

- метод определения азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода и углеводородов $C_1 \dots C_6$ при объемной доле углеводородов C_5 и выше не более 1 % и азота не более 20 % (**метод А**);
- метод определения углеводородов от C_4 и выше (до C_8) при объемной доле от 0,001 до 0,5 % (**метод Б**).



Рис. 4.24. Хроматографический лабораторный комплекс «Кристалл-2000М» для определения компонентного состава природного газа по ГОСТ 23781–87



Рис. 4.25. Поточный газовый хроматограф PGC для анализа природного газа

Необходимо отметить, что в настоящее время национальным стандартом Российской Федерации разрабатывается новая методика выполнения измерений молярной доли компонентов природного газа. Данная методика адаптирует с учетом потребностей национальной экономики Российской Федерации и особенностей национальной стандартизации положения международного стандарта ИСО 6974:2000 (ч. 1–6)

«Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности» (ISO 6974:2000 «Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography»).



Рис. 4.26. Поточный газовый хроматограф Daniel-7500

Согласно этой методике, которая будет введена в действие взамен ГОСТ 23781–87 «Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава», в зависимости от требований к анализу компонентного состава природного газа будут использоваться следующие 6 методов:

- метод определения водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C_8 с использованием двух насадочных колонок (**метод 1**);
- метод определения азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_5 и C_{6+} в лаборатории с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок (**метод 2**);
- метод определения азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_5 и C_{6+} в лаборатории и при непрерывном контроле с использованием трех колонок (**метод 3**);

- метод определения водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_8 с использованием трех капиллярных колонок (**метод 4**);
- метод измерений молярной доли гелия, водорода, азота, кислорода, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_9 (**метод 5**);
- метод измерений молярной доли азота, кислорода, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_5 и $C_{6+высшие}$ (**метод 6**).

Краткое описание данных методов представлено в гл. 5, прил. 4.

4.3.2.1. Отбор проб для периодических анализов газа методом хроматографии

Отбор проб газа для периодических анализов осуществляют согласно [47, 49] в баллоны, содержащие 2 вентиля, изготовленные из материалов, инертных по отношению к компонентам природного газа, методом точечного отбора проб или с использованием оборудованных линий подачи газа и систем подготовки пробы непосредственно из газопровода к месту установки лабораторного хроматографа.

Пробу газа в дозирующее устройство лабораторного хроматографа подают через фильтры, обеспечивающие очистку газа от паров воды и механических примесей.

Для очистки пробы газа используют фильтр-патрон, заполненный хлористым кальцием для осушки газа от влаги и уплотненный по краям стекловатой или металлической сеткой для улавливания механических загрязнений.

Осушитель должен обеспечивать остаточное содержание водяных паров в газе не более чем 200 ppm и не искажать состав пробы. Фильтр очистки от механических примесей должен обеспечивать улавливание твердых частиц размером 2 мкм.

При наличии в газе более $0,02 \text{ г/м}^3$ сероводорода пробу очищают, предварительно пропуская газ с небольшой скоростью через трубку, заполненную аскаритом или другим поглотителем, не сорбирующим углеводороды, и установленную перед краном-дозатором. При этом удаляется и диоксид углерода.

Количество удаленных из пробы кислых газов учитывают при вычислении результатов анализа по данным определений сероводорода по ГОСТ 22387.2–83* и диоксида углерода хроматографическим анализом без очистки от сероводорода.

Если температура пробоотборника, в котором находится проба, ниже температуры в период его заполнения, перед вводом пробы в хроматограф пробоотборник нагревают до температуры на 10°C выше температуры газа при отборе пробы и выдерживают при этой температуре 3–4 ч.

4.3.2.2. Отбор проб для непрерывного анализа газа методом хроматографии

Отбор проб газа *при непрерывном анализе потоковыми хроматографами* осуществляют с помощью специально оборудованного узла отбора газа и линий подачи газа непосредственно из газопровода к месту установки хроматографа. Устройство для отбора проб газа должно быть оборудовано фильтром, обеспечивающим очистку пробы газа от механических частиц, капельной жидкости и паров воды.

4.3.2.3. Средства измерений газа методом хроматографии

Перечень основных и вспомогательных средств измерений состава природного газа представлен на рис. 4.27, 4.28.



Рис. 4.27. Основные средства измерений природного газа методом хроматографии

В качестве детектирующих устройств компонентов используют детекторы по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационные детекторы (ПИД).

Чувствительность детектора по теплопроводности должна быть такой, чтобы высота пика, соответствующего объемной доле пентана 0,5 %, была не менее 2 см.

Для обработки выходной хроматографической информации используют специализированное компьютерное программное обеспечение, которое выполняет функции управления хроматографом, обработки и хранения данных. Алгоритм методик измерения по методу А и Б, согласно [62], рассмотрим далее.

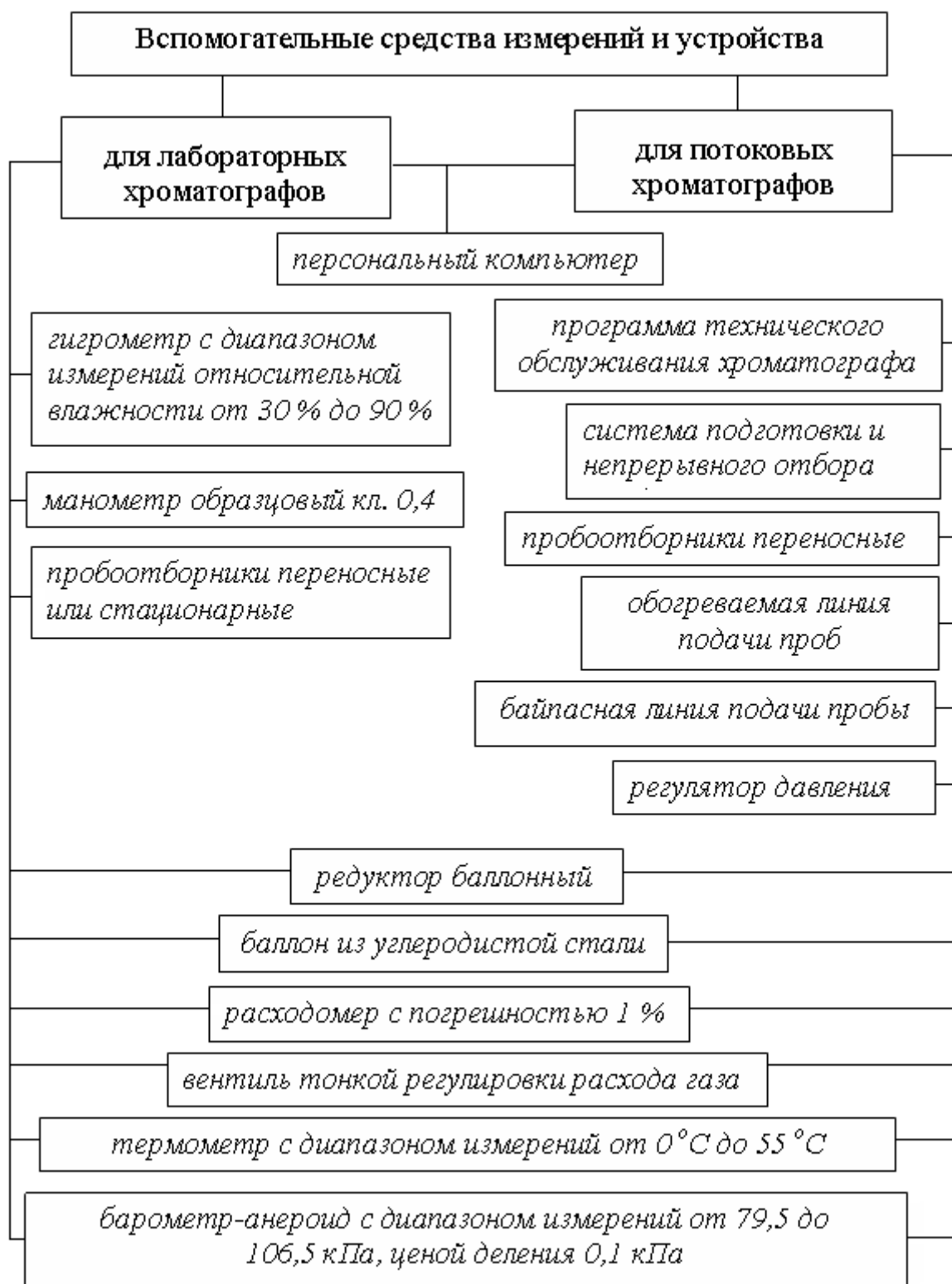


Рис. 4.28. Вспомогательные средства измерений и устройства для исследования природного газа методом хроматографии

4.3.2.4. Определение кислорода, азота, водорода, гелия и $C_1...C_6$

В данном методе (метод А) углеводороды от C_1 до C_6 и CO_2 разделяют **методом газожидкостной хроматографии**.

Неуглеводородные компоненты (азот, гелий, кислород) определяются **методом газoadсорбционной хроматографии** с использованием детектора по теплопроводности.

Анализы проводят в изотермическом режиме (при постоянной температуре) параллельно на двух хроматографических колонках. Одна колонка называется **разделительной**, другая **сравнительной**.

Для разделения **гелия, водорода, кислорода, азота, метана** используют колонки, наполненные **твердыми абсорбентами** (молекулярные сита, порapak, полисорб).

Для разделения **этана, диоксида углерода, пропана, бутанов, пентанов и гексанов** используют колонки, наполненные **твердыми носителями** (сферохром, хроматон, хромосорб, инертен и др.). Разделительную колонку пропитывают триэтиленгликольдибутиратом.

Другими словами, чтобы провести полное исследование состава газа по методу А, понадобится 4 колонки.

Для анализа **на гелий и водород** в качестве газа-носителя используют **аргон** или **азот**. Для определения остальных компонентов в качестве газа-носителя применяют **гелий** или **водород**.

Компонентный состав газа вычисляют методом абсолютной калибровки, который заключается в **сравнении площадей или высот пиков** соответствующих компонентов на хроматограмме испытуемого газа и хроматограмме градуировочной газовой смеси, записанных при одинаковых условиях испытания. Полученные хроматограммы должны показать четкое разделение всех газовых компонентов (рис. 4.29).

Площадь пика S определяют:

$$S = h \cdot a \cdot b, \quad (4.5)$$

где h – высота пика, мм;

a – ширина пика, измеренная на половине высоты;

b – масштаб хроматограммы.

Далее определяют объемную долю каждого компонента X_i в исследуемом газе:

$$X_i = \frac{E_i \cdot S_i}{S_E}, \quad (4.6)$$

где E_i – объемная доля i -го компонента в градуировочной смеси, %;

S_i – площадь или высота пика i -го компонента в пробе испытуемого газа, $мм^2$ или мм;

S_E – площадь или высота пика i -го компонента в градуировочной смеси газа, $мм^2$ или мм.

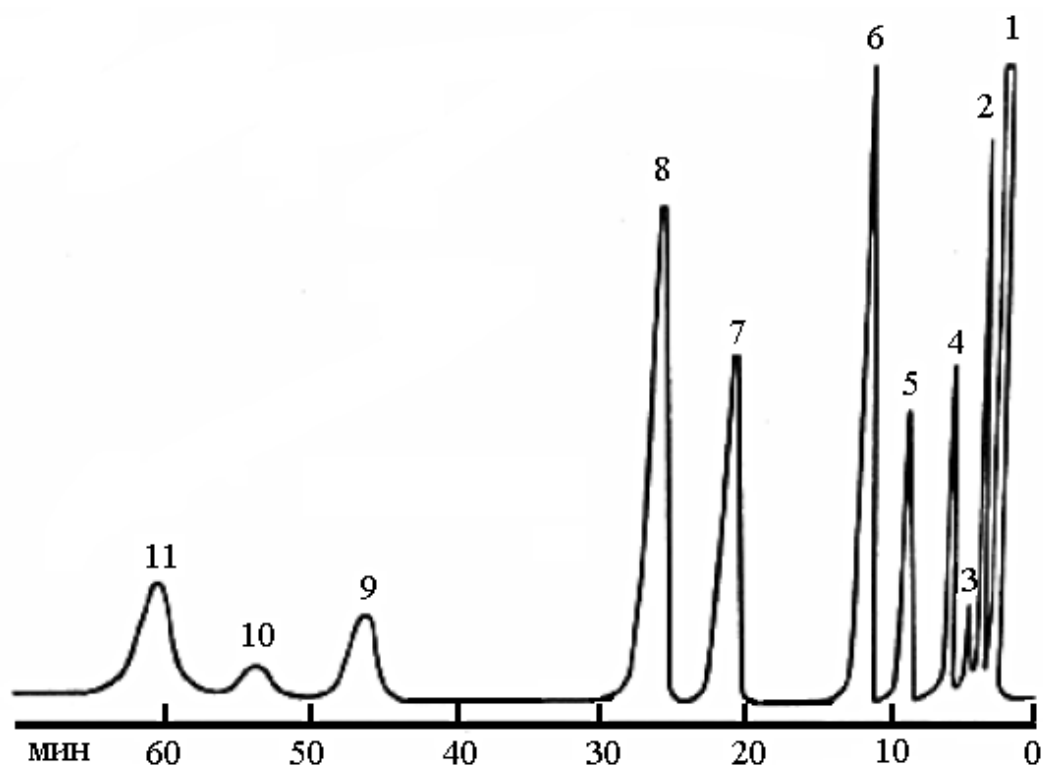


Рис. 4.29. Хроматограмма разделённого газа на колонке, наполненной твердым носителем и пропитанной триэтиленгликольдибутиратом:

1 – метан + углеводородные газы; 2 – этан; 3 – диоксид углерода; 4 – пропан;
 5 – изо-бутан; 6 – н-бутан; 7 – изо-пентан; 8 – н-пентан;
 9 – 2 метилпентан + 2,3 диметилбутан; 10 – 3 метилпентан; 11 – н-гексан

Примечание. Градуировочные газовые смеси: готовые по нормативной документации; смеси газов чистотой не менее 99 %; природный газ известного состава, соответствующего ГСО природного газа или образцу природного газа, аттестованному в установленном порядке.

Градуировочные смеси метана, диоксида углерода, этана, пропана и бутанов готовят смешиванием этих компонентов с гелием.

Градуировочные смеси азота, кислорода, водорода и гелия готовят смешиванием этих компонентов с аргоном. Допускается использовать в качестве градуировочной смеси для определения кислорода и азота осушенный воздух, свободный от углеводородных примесей.

Концентрация компонентов в градуировочных смесях не должна отличаться от концентрации их в анализируемой пробе более чем в два раза.

Допустим в газе присутствует сероводород. Тогда вводимую на анализ пробу газа предварительно очищают от сероводорода и диоксида углерода, концентрации которых измеряют другими способами (см. подп. 4.3.2.1). Вычисленные результаты хроматографического анализа должны быть обязательно скорректированы на объемные доли сероводорода и диоксида углерода по формуле

$$X'_i = \frac{X_i [100 - (X_{H_2S} + X_{CO_2})]}{100}, \quad (4.7)$$

где X'_i – объемная доля i -го компонента в пробе испытуемого газа с учетом поправки на H_2S и CO_2 , %;

X_i – объемная доля i -го компонента в пробе испытуемого газа, очищенного от H_2S и CO_2 , %;

X_{H_2S} и X_{CO_2} – объемная доля H_2S и CO_2 , %.

Объемную долю метана вычисляют как разность 100 % и суммы всех объемных долей остальных компонентов испытуемого газа.

За результат определений принимают среднее арифметическое результатов двух последовательных определений.

Объемную долю компонента в испытуемом газе (X) в процентах вычисляют сравнительным анализом по однокомпонентной градуировочной смеси (бутана или пропана) по формуле

$$X_i = K \cdot \frac{S_i}{S_c} \cdot E_c, \quad (4.8)$$

где K – поправочный коэффициент чувствительности компонента для детектора по теплопроводности относительно бутана (пропана); для газа-носителя гелия коэффициенты чувствительности приведены в приложении 1 [52]; расчет K – в приложении 2 [52];

S_i – площадь или высота пика компонента в испытуемом газе, мм или мм;

S_c – площадь или высота пика бутана (пропана) в градуировочной смеси, мм² или мм;

E_c – объемная доля бутана (пропана) в градуировочной смеси, %.

4.3.2.5. Определение углеводородов $C_4 \dots C_8$ при малом их содержании

Метод заключается в количественном определении индивидуальных углеводородов C_4 , C_5 , C_6 и групп углеводородов C_7 и C_8 **способом газожидкостной хроматографии в изотермическом режиме** (или в режиме температурного программирования) с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Метод может использоваться в сочетании с методом определения азота, кислорода, водорода, гелия, диоксида углерода и углеводородов $C_1 \dots C_6$ и выше.

Для разделения углеводородов используют колонки, наполненные **твердыми носителями**, пропитанные скваланом или диметилсиликоном (SE-30). В качестве **газа носителя** используют **гелий**.

На колонке без разделения выделяют следующие компоненты: метан, этан и пропан. Изомеры бутана, пентана, гексана и основные изомеры гептана выделяются раздельно. Изомеры углеводородов C_8 и выше – суммарными группами (рис. 4.30).

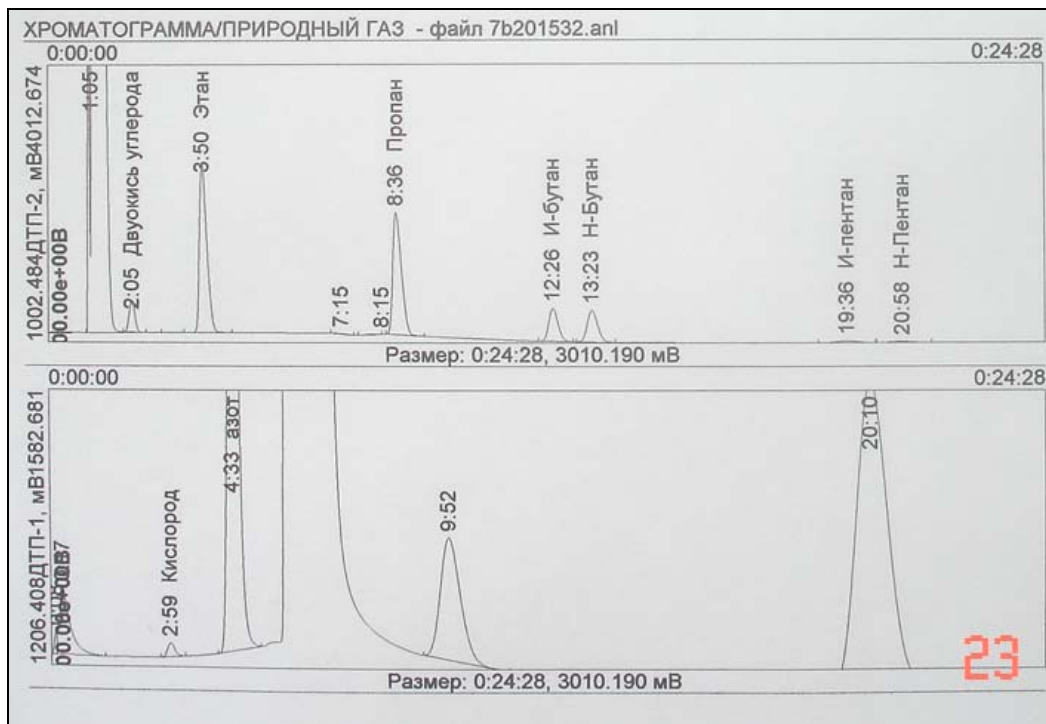


Рис. 4.30. Хроматограмма газовой смеси

Перед проведением хроматографического анализа газ должен быть нагрет до температуры выше, чем температура газа при отборе пробы на $10...15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем приведен к атмосферному давлению.

При тех же условиях перед анализом или сразу после анализа дважды вводят в хроматограф градуировочную газовую смесь и записывают хроматограмму.

Градуировочная газовая смесь должна содержать бутан, концентрация которого не должна различаться более чем на 50 % от концентрации бутана в анализируемой пробе газа.

Объемную долю углеводородов от бутана и выше (X_i , %) вычисляют по формуле

$$X_i = X_{C_4} \left(\frac{4S_i}{n \cdot S_{C_4}} \right), \quad (4.9)$$

где X_{C_4} – объемная доля бутана в градуировочной смеси, %;

S_i – площадь пика i -го компонента на хроматограмме пробы, мм^2 ;

S_{C_4} – площадь пика бутана на хроматограмме градуировочной смеси, мм^2 ;

n – число атомов углерода i -го компонента.

Примечание. Результаты полного анализа природного газа получают, объединяя данные результатов анализа, полученных двумя методами.

По методу А определяют объемные доли гелия, водорода, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов от C₁ до C₆, а по методу Б определяют только углеводороды от C₆ и выше.

При использовании пентана в качестве градуировочной смеси объемную долю углеводородов C₆ и выше вычисляют по формуле

$$X_i = X_{C_5} \left(\frac{5S_i}{n \cdot S_{C_5}} \right), \quad (4.10)$$

где X_{C₄} – объемная доля пентана в градуировочной смеси, %;

S_i – площадь пика i-го компонента на хроматограмме пробы, мм²;

S_{C₄} – площадь пика пентана на хроматограмме градуировочной смеси, мм².

Все вычисления по представленным методикам проводят при помощи специальных компьютерных программ, установленных в компьютер хроматографа. По результатам вычислений составляют протоколы испытаний. Пример протокола представлен на рис. 4.31.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № 15					
от 23 апреля 2008 года					
1. Наименование объекта испытаний: Газ горючий природный для промышленного и коммунально-бытового назначения, ГОСТ 5542-87					
2. Место отбора: ГРС-ТНХК					
3. Характеристики условий испытаний: T _{окр.ср.} =23,4 °C, P _{атм.} =757 мм.рт.ст, Влажность 47 %.					
4. Характеристики испытуемого газа: T _{газ} =1,4 °C, P _{газ} =3 МПа					
5. Средства измерений, использованные при проведении испытаний: Хроматограф "Кристалл-2000М" № 1 поверен до 21.11.2008, Барометр aneroid М-67 №138 № 1 поверен до 09.03.2009					
6. Эталонный образец: ПГС баллон №3851					
Наименование показателя	Единицы измерения	Метод испытания	Норма по НД	Фактическое значение	Погрешность испытания
Метан	% об.	ГОСТ 23781-87	-	90,894	± 0,141
Этан	% об.	ГОСТ 23781-87	-	3,413	± 0,028
Пропан	% об.	ГОСТ 23781-87	-	1,821	± 0,028
Изо-бутан	% об.	ГОСТ 23781-87	-	0,411	± 0,014
Н-бутан	% об.	ГОСТ 23781-87	-	0,485	± 0,014
Изо-пентан	% об.	ГОСТ 23781-87	-	0,051	± 0,007
Н-пентан	% об.	ГОСТ 23781-87	-	0,040	± 0,007
Кислород	% об.	ГОСТ 23781-87	не более 1	0,007	± 0,005
Азот	% об.	ГОСТ 23781-87	-	2,358	± 0,028
Диоксид углерода	% об.	ГОСТ 23781-87	-	0,519	± 0,014
Теплота сгорания низшая	ккал/м3	ГОСТ 22667-82	не менее 7600	8393	± 10
Плотность расчетная	кг/м3	ГОСТ 30319.1-96	-	0,746	± 0,005
Область значений числа Воббе	ккал/м3	ГОСТ 22667-82	9850 - 13000	11805	-

Данные протокола распространяются только на пробу, подвергнутую испытанию.

Рис. 4.31. Протокол испытаний природного газа методом хроматографического анализа

4.3.3. Определение содержания механических примесей

Наличие механических примесей (смолы и пыли) определяют по ГОСТ 22387.4–77 [64]. Для этого исследуемый природный газ пропускают со скоростью 75...80 дм³/ч через ватный фильтр объемом 500 дм³.

При отсутствии налета на фильтре записывают, что смола и пыль в газе отсутствуют. При обнаружении налета на фильтре проводят количественное определение.

Перед определением содержания смолы и пыли в газе две трубки наполняют гигроскопической ватой, а третью трубку наполняют свежeproкаленным хлористым кальцием, трубки закрывают пробками и, соединив их в последовательности: вата – хлористый кальций – вата, испытывают на герметичность.

Одну трубку с ватой присоединяют к газовому счетчику, другую трубку с ватой – к газопроводу. Далее через них пропускают в течение 20...30 мин газ со скоростью 75...80 дм³/ч. Затем трубки отсоединяют от газопровода и счетчика, разъединяют друг от друга и закрывают.

Первую трубку выдерживают 15...20 мин и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г. После этого трубки соединяют вместе в той же последовательности: вата – хлористый кальций – вата. Взвешенную трубку присоединяют к газопроводу, а другую – к газовому счетчику. Через трубки пропускают со скоростью 75...80 дм³/ч около 1000 дм³ газа. Далее газ выключают. Трубки меняют местами и снова пропускают газ с той же скоростью в течение 20...30 мин. По окончании пропускания газа отсоединяют от системы предварительно взвешенную первую трубку, закрывают ее, выдерживают 15...20 мин, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г.

Массовую долю смолы и пыли в испытуемом газе (X) в граммах на 100 см³ вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{V}, \quad (4.11)$$

где m_1 – масса первой трубки с ватой, до пропускания газа, г;

m_2 – масса первой трубки с ватой, после пропускания газа, г;

V – объем испытуемого газа, замеренный по счетчику и приведенный к 20 °С и 101325 Па, м.

4.3.4. Определение температуры точки росы углеводородов

Метод определения температуры углеводородов разработан в ГОСТ 20061–84 [65] и применим для природных газов, не содержащих капельных взвесей углеводородов и гликолей.

Сущность метода заключается в измерении температуры начала конденсации углеводородов на поверхности охлаждаемого металличе-

ского зеркала при непрерывном потоке над ним предварительно осушенного анализируемого газа при фиксированном давлении.

Измерение температуры начала конденсации углеводородов могут проводить либо *в лаборатории*, предварительно отобрав пробу газа из пробоотборной линии в измерительный конденсационный прибор (отбор пробы производят в соответствии с [47, 49]), либо *при помощи поточных конденсационных приборов* (см. пп. 4.3.5).

Для получения правильных результатов измерительная камера должна подключаться к комплексу измерительных приборов, указанных на рис. 4.32.

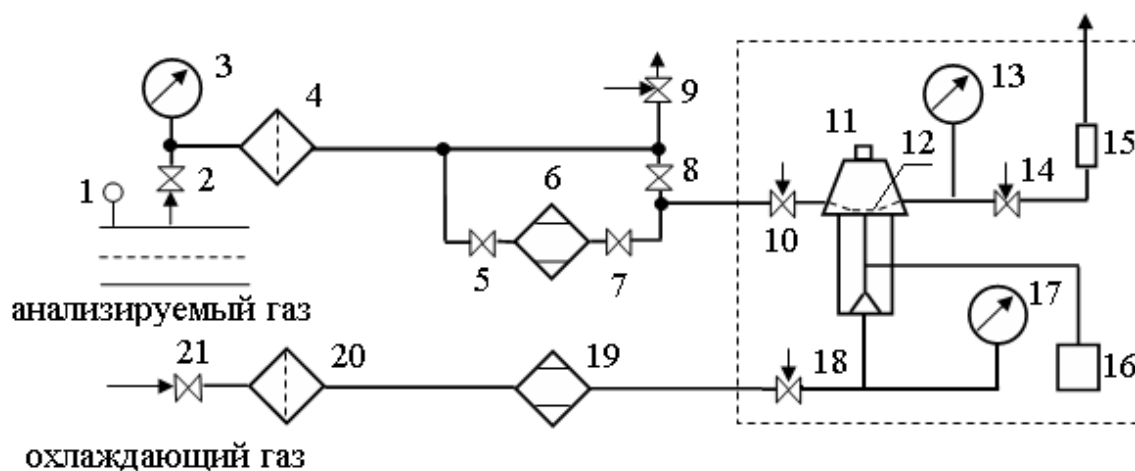


Рис. 4.32. Технологическая схема измерения температуры точки росы углеводородов: 1 – термометр; 2, 5, 7, 8, 9, 10, 14, 18, 21 – вентили; 3, 17, 13 – манометры; 4, 7 – фильтры; 6, 9 – осушители; 11 – измерительная камера; 12 – измерительное зеркало; 15 – ротаметр; 16 – указатель температуры зеркала

Метод предполагает использование в качестве охладителей либо *термические приборы*, либо *хладоагенты* (диоксид углерода, сжиженные углеводородные газы).

При необходимости на линии охлаждающего газа устанавливают емкость для осушки, заполненную молекулярными ситами или силикагелем, а на линии контролируемого газа – емкость, заполненную безводным хлористым кальцием, который применяют в качестве осушителя, если температура точки росы углеводородов не ниже $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, или хлорно-кислым магнием при измерении более низких значений температуры точки росы углеводородов (до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$).

В соответствии с правилами по эксплуатации прибора, утвержденными в установленном порядке, устанавливают расход испытуемого газа через измерительную камеру при давлении в измерительной камере, соответствующем давлению газа в точке отбора.

Постепенно охлаждают измерительное зеркало так, чтобы понижение температуры ее поверхности не превышало $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту, а в зоне предполагаемой температуры точки росы $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту.

Наблюдают визуально или фиксируют автоматически момент начала конденсации углеводородов на поверхности зеркала.

4.3.5. Определение содержания водяных паров и точки росы

4.3.5.1. Измерение влажности природного газа

Влажность газа является одним из основных параметров при добыче, транспортировке и переработке природного (или попутного нефтяного) газа. Надежное и точное измерение этого параметра требуется на всех этапах – от скважины до газоперерабатывающего завода, и существенно влияет на экономичность и эффективность процессов.

Задачи измерения влажности можно разделить на три большие группы по различным процессам газовой промышленности, а именно:

- *в процессах осушки газа на месторождениях и газоперерабатывающих заводах;*
- *при транспортировке газа;*
- *в коммерческом учете газа.*

Осушка газа на месторождениях и газоперерабатывающих заводах. Газ, поступающий из скважины, как правило, насыщен водой. Поэтому еще до перекачки он должен быть осушен до определенного уровня во избежание коррозии трубопроводов и образования гидратов, разрушающих арматуру и другие элементы трубопроводной системы (рис. 4.33). К тому же перекачка воды на тысячи километров просто убыточна.



Рис. 4.33. Образование гидратов в газопроводе

Наиболее распространенным способом осушки на установках подготовки газа до настоящего времени остается поглощение воды диэтиленгликолем или триэтиленгликолем. Это обеспечивает осушку газа до уровня порядка 100...200 ppm (при температуре $-20\text{...}-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ в единицах

температуры точки росы при 40 бар, соответственно), что достаточно для решения проблем транспортировки газа по магистральным газопроводам.

Осушка требует больших затрат энергии, поэтому необходимо автоматическое поддержание влажности газа в заданных пределах. Таким образом, анализатор влажности становится основным прибором, управляющим процессом осушки.

При транспортировке газа высоким давлением, при низкой температуре окружающей среды (например, для подводных газопроводов) необходима гораздо более глубокая осушка природного газа – менее $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в единицах температуры точки росы. Обычно это осуществляется с помощью молекулярных сит или цеолитов. Типичной задачей автоматического регулирования при этом является управление временем переключения осушающих барабанов. Поскольку процесс регенерации осушителя также энергоемкий, переключение с осушки на регенерацию *по показаниям анализатора*, а не по среднему расчетному времени, позволяет значительно улучшить экономичность процесса.

«Глубокая» осушка газа молекулярными ситами порождает сразу несколько проблем. С одной стороны, после прохождения молекулярных сит газ относительно «чистый» и возможно только присутствие механических примесей. Однако, его абсолютная влажность $1\ldots 2\text{ ppm}$ (или $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в единицах точки росы) *ниже порога чувствительности* большинства анализаторов.

Так, анализаторы на основе охлаждаемого зеркала (конденсационный принцип измерения влажности) сложно использовать в диапазоне ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Другие типы анализаторов не измеряют температуру точки росы непосредственно, и для показаний в этих единицах используют пересчет по таблицам ГОСТ 20060–83 или ASTM 1492. Однако, эти таблицы ограничены снизу значением $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, ниже которого какие-либо нормированные алгоритмы пересчета отсутствуют.

К этой задаче примыкает также измерение влажности на установках газоразделения методом глубокого охлаждения (иначе называемых *турбоэкспандерами*). На этих установках происходит выделение непредельных углеводородов: этилена, пропилена, стоимость которых как химического сырья во много раз выше стоимости природного газа.

Для эффективной и безопасной работы такой установки необходима низкая влажность газа, измерять которую возможно только с помощью специальных анализаторов и систем пробоотбора.

Транспортировка природного газа. Измерение влажности газа необходимо и на этапе его транспортировки. При дросселировании газа из-за эффекта Джоуля-Томсона образуется водяной конденсат. Взаимодействие конденсата воды, CO_2 и H_2S приводит к возникновению очаговой коррозии. Это является одной из основных причин разрывов газопрово-

дов. Другая проблема – образование гидратов при появлении конденсата воды, которые выводят из строя контрольно-измерительные приборы и запорно-регулирующую арматуру. Для предотвращения образования гидратов в природный газ добавляют метанол.

Мониторинг влажности газа при его транспортировке не предполагает, как правило, необходимость включения соответствующего анализатора в состав АСУ ТП. Поэтому требования к быстродействию, а также к погрешности измерения, не слишком высокие. В то же время такой анализатор должен *отличать воду от метанола*.

Коммерческий учет газа. Измерение влажности газа на узлах учета является обязательным, так как любое отклонение от согласованных поставщиком и потребителем спецификаций влечет серьезные штрафы. Поэтому анализаторы влажности на узлах учета должны удовлетворять следующей совокупности основных требований:

- *быстрый отклик*, требующийся для того, чтобы избежать перекачки большого объема некондиционного продукта;
- *низкая погрешность и воспроизводимость результатов измерения*, чтобы гарантировать соблюдение требований спецификации товарного газа;
- *встроенные средства проверки* правильности показаний прибора без демонтажа полевого блока и остановки процесса, позволяющие быстро устранить разногласия между поставщиком и потребителем в спорных ситуациях.

4.3.5.2. Метод определения содержания водяных паров и точки росы влаги

Метод определения содержания водяных паров и точки росы влаги утвержден в ГОСТ 20060–83 [56]. Настоящий стандарт распространяется на природные углеводородные газы, поступающие с промышленных установок подготовки газа и газоперерабатывающих заводов в газопроводы. Стандарт [56] применим для газов, транспортируемых по магистральным газопроводам и поставляемых потребителям.

Температурой точки росы называется температура, при которой на поверхности охлаждаемого зеркала осуществляется фазовый переход паров воды в конденсированное состояние: жидкость или иней.

Установлено три метода определения количества водяных паров и точки росы влаги:

- *конденсационный;*
- *электролитический;*
- *абсорбционный.*

Если природные газы поступают с установок, где в качестве абсорбента используется метанол и другие растворимые спирты, то стандарт [55] **неприменим** для конденсационного и электролитического методов.

Конденсационный метод заключается в измерении температуры равновесия между образованием и испарением росы на поверхности металлического зеркала, контактирующей с анализируемым газом. Метод применяется для определения температуры точки росы влаги в газах, не содержащих капельной жидкости и точка росы углеводородов которых не превышает точки росы влаги более чем на 5 °С.

В пробоотборных линиях не должно быть конденсации паров и их десорбции со стенок пробоотборных линий. Для этого температура на пробоотборной линии должна быть не менее чем на 3 °С выше предполагаемой температуры точки росы газа. Перед анализом пробоотборную линию и линию прибора продувают осушенным газом. При необходимости пробоотборную линию теплоизолируют или нагревают.

Для проведения исследования природного газа конденсационным методом *стационарными приборами* необходимы:

- *конденсационный гигрометр, позволяющий измерять температуру точки росы при фактических давлениях газа в пункте измерения (пределы измерения температуры точки росы от –40 °С до +20 °С, возможность эксплуатации и транспортирования прибора при температуре окружающей среды от +40 °С до –40 °С, взрывобезопасное исполнение, охлаждение зеркала от +30 °С до –50 °С не более 15 мин; нагрев зеркала от –50 °С до +30 °С не более 15 мин; точность измерения температуры зеркала $\pm 0,5$ °С);*
- *манометр образцовый с пределом измерения 10 МПа классом точности не ниже 0,6;*
- *термометр с диапазоном измерения от +20 °С до –60 °С и ценой деления шкалы 0,5 °С;*
- *барометр мембранный или ртутный чашечный типа СРА;*
- *хладоагент – диоксид углерода сжиженный по ГОСТ 8050–85 или азот сжатый, или сжиженные пропан или пропан-бутановая смесь (применяют также охлаждение зеркала при помощи термоэлектрического эффекта Пельтье);*
- *растворитель – дихлорэтан по ГОСТ 1942–74 или спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300–87 (для обработки поверхности измерительного зеркала перед измерением);*
- *сита молекулярные (цеолиты) 4 или силикагель;*
- *кальций хлористый гранулированный безводный или магний хлорнокислый (ангидрон);*

- *патрон осушительный (рис.4.34);*
- *вата стеклянная.*

Примечание. Для измерения температуры точки росы выше 0 °С допускается применять гигрометры, работающие при давлении, близком к атмосферному.

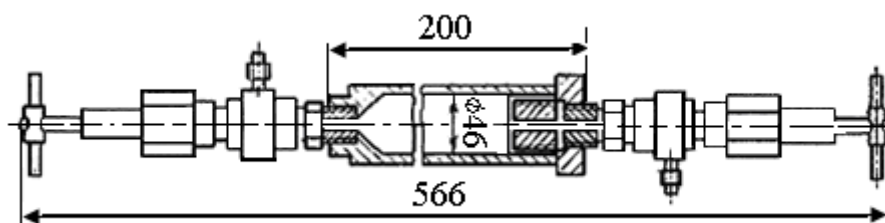


Рис. 4.34. Осушительный патрон

Гигрометры для стационарных измерений устанавливают в отапливаемом помещении. Переносные гигрометры допускается устанавливать вне помещения.

Пробоотборную линию и газовые линии продувают не менее 10 мин предварительно осушенным испытуемым газом. Осушку газа проводят перед прибором, на байпасной линии, через патрон, который заполнен безводным хлорнокислым магнием или безводным хлористым кальцием. Перед заполнением осушителем патрон промывают растворителем и сушат. На дно патрона и поверх осушителя помещают металлические сетки и слой ваты 10...15 мм.

На линии охлаждающего газа устанавливают емкость с активированными нагретом до температуры 300 °С молекулярными ситами или силикагелем.

Включение и подготовку прибора к работе проводят в соответствии с требованиями инструкции по эксплуатации.

Проведение испытания. В измерительную камеру гигрометра направляют поток испытуемого газа со скоростью 1...3 дм³/мин, измеренной при атмосферном давлении при полностью открытом впускном вентиле гигрометра. Скорость регулируют выпускным вентилем так, чтобы давление в измерительной камере соответствовало давлению в контролируемой системе.

Впускают хладагент и снижают температуру зеркала со скоростью, не превышающей 2 °С в мин. По мере приближения к предполагаемой температуре точки росы скорость охлаждения снижают до 0,5 °С в мин. Наблюдая за поверхностью зеркала, определяют температуру начала конденсации воды визуально или автоматически, в зависимости от конструкции прибора. Отключают охлаждение и при нагреве зеркала определяют температуру испарения росы с поверхности зеркала. Измерение темпера-

тур начала конденсации и испарения росы повторяют не менее трех раз. Одновременно определяют давление газа в измерительной камере.

Обработка результатов. На основании трех измерений вычисляют средние значения температур конденсации и испарения. Если расхождение полученных значений не превышает 3 °С, вычисляют точку росы влаги. В противном случае определение точки росы данным методом не проводят.

Точку росы определяют по формуле

$$t_d = \frac{t_1 + t_2}{2}, \quad (4.12)$$

где t_d – точка росы природного газа, °С;

t_1 – среднее значение температуры конденсации, °С;

t_2 – среднее значение температуры испарения, °С.

Концентрацию водяных паров в газе при температуре 20 °С и давлении 101,325 кПа вычисляют по формуле

$$W = \frac{A \cdot 101,325}{P} + B, \quad (4.13)$$

где W – концентрация водяных паров в газе, г/м³;

A – коэффициент зависимости содержания воды от давления водяного пара при измеренной температуре точки росы влаги;

P – абсолютное давление газа в измерительной камере, кПа;

B – коэффициент зависимости содержания воды от температуры точки росы влаги и состава газа.

Значения коэффициентов A и B определяют по таблице приложения [66]. В качестве примера приведены некоторые значения этих коэффициентов для природных газов средней (0,7 кг/м³) плотности (табл. 4.18).

Таблица 4.18

Значение коэффициентов A и B для природных газов средней плотности

Температура точки росы, °С	A	B
–40	0,1451	0,00347
–30	0,3910	0,00710
–20	0,9600	0,01340
–10	2,188	0,02290
0	4,670	0,04180
+10	9,390	0,06960
+20	17,870	0,11200
+30	32,300	0,17400
+40	56,25	0,2630

Электролитический метод заключается в извлечении водяных паров из потока испытуемого газа частично гидратированной пятиокисью фосфора, одновременном электролитическом разложении извлеченной воды и измерении величины тока электролиза. Метод применяется для измерения содержания водяных паров и определения точки росы газов, объемная доля влаги в которых не более 0,2 % и парциальная доля метанола в парах воды не превышает 10 %.

Для проведения исследования природного газа электролитическим конденсационным методом *стационарными приборами* необходимы:

- *анализатор электролитический лабораторного или промышленного типа, удовлетворяющий следующим требованиям: датчик анализатора должен быть изготовлен во взрывобезопасном исполнении; шкала показывающего или регистрирующего прибора должна быть градуирована в единицах содержания водяных паров; питание анализатора должно быть батарейное или от сети переменного тока напряжением 220 В с частотой 50 Гц; анализатор должен осуществлять измерения газов, находящихся под давлением, быть оснащенным регулятором расхода газа с диапазоном до 100 см³/мин, расходомером и фильтром для задерживания пыли;*
- *расходомер пленочный вместимостью 15...50 см³ с ценой деления 1 см³;*
- *секундомер по ГОСТ 5072–79;*
- *термометр ртутный от 0 до 50 °С с ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 215–73;*
- *патрон осушительный (рис. 4.32);*
- *вата стеклянная;*
- *сита молекулярные 4 Å;*
- *ацетон, кислота ортофосфорная (или пятиокись фосфора), кальций хлористый гранулированный безводный;*
- *трубки из нержавеющей стали 3,0 × 0,5 по ГОСТ 14162–79;*
- *сетка металлическая проволоочная по ГОСТ 2715–75.*

Анализатор, установленный в помещении, должен быть защищенным от сквозняка, установленный на открытом воздухе – теплоизолированным. Температура окружающего анализатора воздуха должна быть не ниже –1 °С.

Испытуемый газ высокого давления от места отбора к анализатору подводят трубкой из нержавеющей стали. На линии отбора устанавливают байпасную линию, в которую включают патрон с осушителем (перед установкой патрон промывают ацетоном, заполняют высушенным при температуре 250...300 °С в течение 7...8 ч молекулярным ситом, на входе

и выходе патрона помещают металлические сетки и слой стеклянной ваты толщиной не менее 30 мм).

Пробоотборные линии и системы анализатора проверяют на герметичность по мыльной пленке.

Газовую линию от места отбора пробы до анализатора непрерывно продувают испытуемым газом при скорости потока около 30 дм³/мин.

Анализатор продувают испытуемым газом, пропущенным через осушитель при скорости потока 50 см³/мин до установления постоянного показания измерительного или регистрирующего прибора. Скорость потока контролируют пленочным расходомером.

Проведение испытания. Отключают байпасную линию с осушенным газом и в анализатор подают испытуемый газ, регулируя его скорость от 20 до 100 см³/мин. Расход газа контролируют пленочным расходомером.

Измеряют температуру испытуемого газа на выходе из анализатора, а также температуру и давление газа в месте его отбора. После достижения постоянства показаний прибора измеряют содержание водяных паров.

При включенном анализаторе переключают поток газа на байпасную линию с осушителем и продувают анализатор, как указано. Для проверки надежности проведенных измерений периодически проверяют полноту поглощения воды из газа по показаниям контрольного датчика, установленного вслед за рабочим, и сравнивают значение тока электролиза, измеряемого дополнительным миллиамперметром класса точности не ниже 0,2, подключенным в разрыв цепи питания рабочего датчика.

Обработка результатов. Содержание водяных паров в газе W определяют по показаниям анализатора. При отклонении значения расхода газа при испытании от значения, принятого при калибровке, результаты измерений корректируют с учетом фактического расхода газа, приведенного к нормальным условиям.

Температуру точки росы по содержанию водяных паров определяют по приложению [56]. Погрешность измерений при содержании водяных паров до 0,05 г/м³ не должна превышать 10 %, при содержании свыше 0,05 г/м³ – 5 %.

Абсорбционный метод определения содержания водяных паров и точки росы влаги заключается в поглощении водяных паров безводным диэтиленгликолем (ДЭГ) и в последующем определении связанной воды титрованием раствором К. Фишера или методом газовой хроматографии. Метод применим для определения водяных паров при их содержании в газе более 100 мг/м³. При титровании раствором К. Фишера содержание сернистых соединений не должно превышать 30 мг/м³.

Для проведения исследования природного газа необходимы:

- абсорбционный сосуд, рассчитанный на давление до 10 МПа (калориметрическая бомба);
- фильтр-патрон на давление до 10 МПа, заполненный стекловатой;
- запорные вентили для давления до 10 МПа;
- манометры с диапазоном измерения 2, 6, 10, 15 МПа с рекомендуемым классом точности 0,6;
- счетчик газовый барабанный типа ГСБ-400;
- счетчик газовый камерный с диапазоном измерений от 2 до 3 м³/ч или 6 м³/ч;
- барометр мембранный;
- секундомер;
- U-образный манометр;
- термометр стеклянный;
- хроматограф газовый с детектором по теплопроводности, работающий в изотермическом режиме и обеспечивающий поддержание температуры в пределах $\pm 2^\circ\text{C}$;
- разделительная колонка;
- ДЭГ с объемной долей воды не более 0,15 %;
- газы-носители с чистотой 99,9 % по объему: гелий, водород или аргон;
- адсорбент типа хромосорб, порapak, секахром и др.;
- дистиллированная вода;
- молекулярные сита 4 Å, 5 Å.

Раствор воды в ДЭГ эталонный готовят следующим образом: в ДЭГ с объемной долей воды менее 0,25 % загружают предварительно активированные при 600 °С в течение 2 ч молекулярные сита и выдерживают смесь в течение 7 дней, часто встряхивая.

Полноту высушивания контролируют при помощи хроматографа в тех же условиях, в которых проводят определение, причем высушивание считают достаточным, если высота пика воды при предельной чувствительности детектора и объеме пробы не превышает 3 мм.

В высушенный ДЭГ прибавляют известное количество дистиллированной воды, взвешивая с погрешностью не более 0,0002 г. Эталонный раствор хранят в плотно закрытых стеклянных бутылках.

Приготовление раствора К. Фишера и установку титра производят по ГОСТ 14870–77.

Перед сборкой все части абсорбционной аппаратуры высокого давления очищают от загрязнений, тщательно промывают и сушат. Собранный аппарат (рис. 4.35) проверяют на герметичность по мыльной пленке. Испытания абсорбционной аппаратуры проводят согласно [56].

Проведение испытания. Определение содержания воды в ДЭГ методом Карла Фишера проводят по СТ СЭВ 1489-79, причем определяют и содержание воды в исходном ДЭГ до абсорбции.

Определение содержания воды в ДЭГ хроматографическим методом. В зависимости от содержания воды в ДЭГ и чувствительности детектора вводят от 2 до 5 мкл пробы в испаритель и проводят хроматографическое исследование согласно [56].

Проводят хроматографирование пробы исходного ДЭГ до абсорбции и эталонного раствора воды в ДЭГ.

После проведения около 20 анализов проводят регенерацию адсорбента путем продувки газом-носителем при температуре колонки 200 °С.

Обработка результатов. Массовую долю воды W в исходном ДЭГ после абсорбции, определенную методом Карла Фишера, в процентах вычисляют по формуле

$$W = \frac{T \cdot V}{10m}, \quad (4.14)$$

где T – точка росы природного газа, °С;

V – среднее значение температуры конденсации, °С;

m – среднее значение температуры испарения, °С.

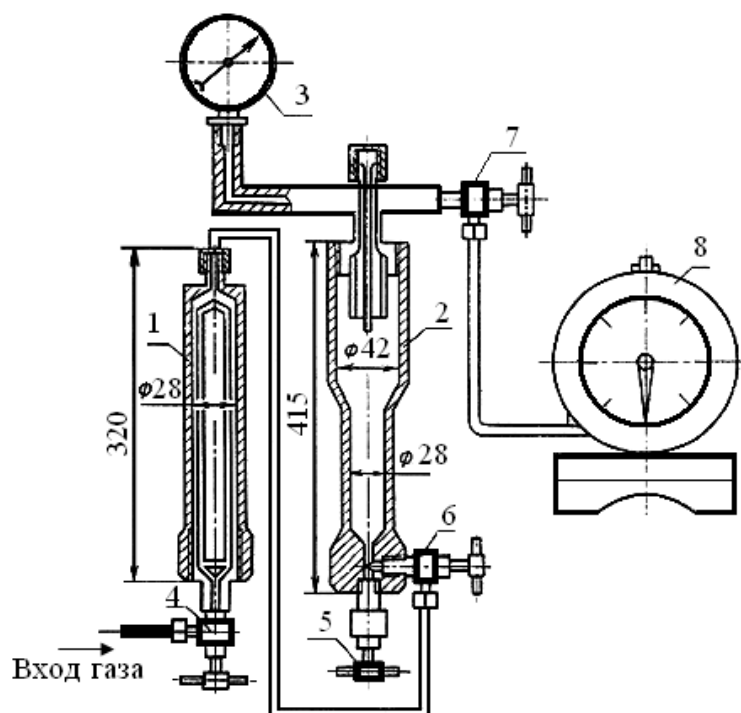


Рис. 4.35. Технологическая схема установки определения содержания водяных паров и точки росы влаги абсорбционным методом:

1 – фильтр-патрон; 2 – абсорбционный сосуд; 3 – манометр;

4, 5, 6, 7 – запорные вентили; 8 – газовый счетчик

Массовую долю воды W в исходном ДЭГ к ДЭГ после абсорбции, определенную хроматографическим методом, в процентах вычисляют по формуле

$$W = \frac{S \cdot W_1}{S_1}, \quad (4.15)$$

где S – площадь пика воды в соответствующем ДЭГ, измеренная электронным интегратором или планиметром или рассчитанная как произведение высоты пика и его ширины, измеренной на половине высоты, мм²;

W_1 – массовая доля воды в эталонном растворе ДЭГ, %;

S_1 – площадь пика воды в эталонном растворе ДЭГ, измеренная электронным интегратором или планиметром или рассчитанная как произведение высоты пика и его ширины, измеренной на половине высоты, мм².

Массовую долю воды W_2 , абсорбированной из газа, в процентах вычисляют по формуле

$$W_2 = W - W_0, \quad (4.16)$$

где W – массовая доля воды в ДЭГ после абсорбции, %;

W_0 – массовая доля воды в исходном ДЭГ, %.

Средняя концентрация воды W_3 в ДЭГ:

$$W_3 = \frac{W_2}{2} + W_0. \quad (4.17)$$

Таблица 4.19

Концентрация водяных паров, уходящих с газом

Среднее содержание воды в ДЭГ, %	Концентрация водяных паров уходящих газов г/м ³				
	при температуре, °C				
	10	15	25	30	35
0,5	0,20	0,29	0,39	0,51	0,72
1,0	0,42	0,52	0,82	1,06	1,47
1,5	0,63	0,85	1,21	1,58	2,20
2,0	0,80	1,07	1,57	2,04	2,90
2,5	0,95	1,28	1,93	2,48	3,54

Концентрацию водяных паров, уходящих с газом W_4 после абсорбции ДЭГ, определяют на основании среднего содержания воды W_3 в ДЭГ и температуры газа во время абсорбции по приложению [66]. В табл. 4.19 приведены некоторые значения W_4 в зависимости от среднего содержания воды в ДЭГ и температуры.

Массовую концентрацию водяных паров в исследуемом газе W_5 в граммах на кубический метр при условии 0 °С или 20 °С и давление 101,325 МПа вычисляют по формуле

$$W_5 = \frac{\left(W_4 \frac{V_1 \cdot P_6}{P} \right) + W_2 \cdot m_1 \cdot 10}{V_2}, \quad (4.18)$$

где W_4 – концентрация водяных паров, уходящих с газом после абсорбции ДЭГ, г/м³;

V_1 – объем испытуемого газа, замеренный газовым счетчиком, дм³;

P – абсолютное давление в абсорбционной аппаратуре, кПа;

W_2 – массовая доля воды, абсорбированной из газа, %;

m_1 – масса ДЭГ, взятая на абсорбцию в абсорбционную аппаратуру, г;

V_2 – объем испытуемого в дм³ газа, замеренный газовым счетчиком и пересчитанный на условия 0 °С или 20 °С и 101,325 кПа по следующим формулам:

$$V_{20} = \frac{293 (P_6 + P_z - P_w)}{(273 + t) 101,325} \cdot V_1, \quad (4.19)$$

$$V_0 = \frac{293 (P_6 + P_z - P_w)}{(273 + t) 101,325} \cdot V_1, \quad (4.20)$$

где V_1 – объем испытуемого газа, определенный при помощи газового счетчика, дм³;

P_6 – барометрическое давление, кПа;

P_z – давление газа в газовом счетчике, кПа;

P_w – давление насыщенного водяного пара при температуре t , кПа (при применении сухого счетчика $P_w = 0$);

t – температура газа в газовом счетчике, °С.

Как следует из представленных материалов, данная методика требует тщательного выполнения всех инструкций ГОСТ 20060–83, точности измерения, наличия большого комплекса материалов, аппаратуры, реактивов и определенных навыков лаборантов.

В настоящее время в системе магистральных газопроводов широко используются универсальные поточные измерительные приборы, кото-

рые позволяют быстро и надежно решать проблемы определения влажности газа и углеводородов в соответствии с требованиями вышеперечисленной нормативно-технической документации.

4.3.5.3. Измерение влажности газа поточными измерительными приборами

В отличие от лабораторного анализа на потоке возникает ряд дополнительных факторов, существенно затрудняющих измерение. Основные из них:

- *гидрофильные примеси*, например метанол или диэтиленгликоль, которые неотличимы от воды для большинства промышленных анализаторов;
- *гидрофобные примеси* – высококипящие углеводороды C_{5+} или пары компрессорного масла, которые образуют гидраты при появлении конденсата воды, а также блокируют поверхность чувствительных элементов анализаторов;
- *примеси CO_2 и H_2S* , образующих кислоты в результате реакции с конденсатом воды, что приводит к очаговой коррозии;
- *переменный состав природного газа*, который влияет на показания;
- *механические примеси*.

Различные типы анализаторов влажности природного газа.

Среди многочисленных анализаторов, используемых для лабораторного анализа влажности газа, лишь считанные единицы способны работать на потоке. Можно выделить четыре основных типа таких анализаторов.

Анализатор, измеряющий *температуру конденсации паров воды на охлаждаемом зеркале* (реализующий так называемый первый принцип). Это единственный анализатор, осуществляющий измерения в единицах температуры точки росы.

Анализатор с *электролитической ячейкой* на основе пятиокиси фосфора, так же реализующий первый принцип – закон электролиза Фарадея (связывающий количество электричества с массой поглощенной P_2O_5 воды). Измерение осуществляется в абсолютных единицах, пересчет в единицы температуры точки росы производится по таблицам ASTM или ГОСТ.

Анализаторы, использующие *емкостные датчики Al_2O_3 или SiO_2* . Эти датчики проградуированы в единицах температуры точки росы, но измеряют не эту температуру, а парциальное давление паров воды в газе. Емкость конденсатора, образованного двумя электродами и диэлектриком Al_2O_3/SiO_2 изменяется при изменении давления паров воды. Результаты измерения преобразуются в единицы температуры точки росы.

Анализатор, реализующий принцип *микровесов на основе пьезокристалла* со специальным покрытием. Вода, поглощаясь в порах полимерного

покрытия кварцевого резонатора, изменяет его массу, а следовательно, и его частоту. Анализатор измеряет абсолютную влажность, и для преобразования в температуру точки росы используются таблицы ASTM или ГОСТ.

Несмотря на различие способов измерения для первых трех типов анализаторов, все они реализуют равновесный принцип измерения. Это значит, что для достоверных измерений необходимо установление равновесия по воде в анализируемом газе и на чувствительном элементе анализатора. Время установления равновесия может быть значительным. Лишь последний из перечисленных приборов использует неравновесный способ измерения и не попадает под это ограничение.

Рассмотрим, как и насколько успешно решают задачу измерения влажности газа перечисленные выше приборы. При этом проанализированы принципиальные физические ограничения, характерные для того или иного метода измерения, не зависящие от конкретной модели анализатора.

4.3.5.4. Анализаторы температуры точки росы

К этому семейству принадлежит монитор-241 (AMETEK Process Instruments), которые в настоящее время используются только для измерения температуры точки росы природного газа по углеводородам, анализаторы Конг–Прима (рис. 4.36, 4.37, 4.38) и ряд других приборов.

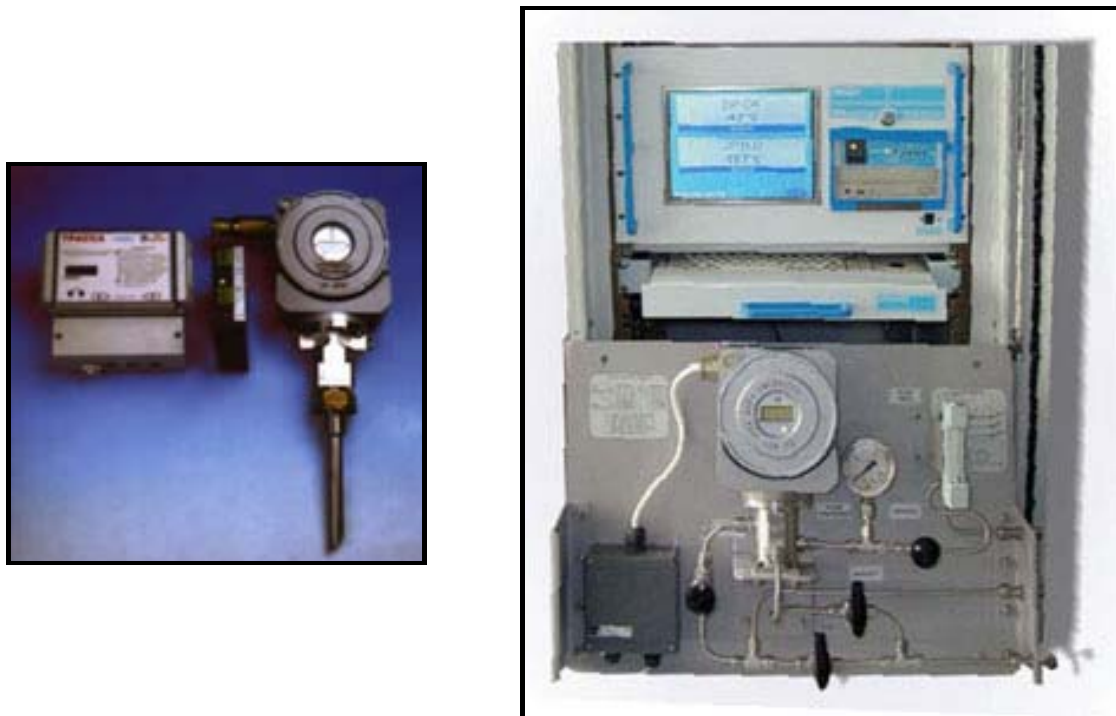


Рис. 4.36. Анализатор Конг–Прима, разработанный ОАО «Вымпел» при участии РАО «Газпром»



Рис. 4.37. Анализатор точки росы Конг–Прима-2, установленный непосредственно на газопроводе



Рис. 4.38. Анализатор точки росы Конг–Прима-4

Метод идеально работает, если измеряемый газ однокомпонентный (например, азот) и время измерения не ограничено. При этом определяется «истинная» температура точки росы. Когда ее значение превышает $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, погрешность измерения определяется только погрешностью определения температуры. Однако этот метод имеет принципиальные ограничения для измерения влажности газа на потоке.

Длительное время измерения, обусловленное равновесным методом, затрудняет определение малых концентраций (менее 20 ppm), так как для образования видимой пленки конденсата на зеркале может потребоваться несколько часов.

Другое естественное ограничение связано с тем, что содержащиеся в природном газе *примеси*, такие как метанол, ДЭГ, CO_2 , *растворяются* в конденсирующейся на поверхности зеркала воде. Температура точки росы *раствора* может сильно отличаться от ее значения для чистой воды. По существу это основное ограничение в использовании анализаторов такого типа, на которое, однако, редко обращают внимание.

Если в многокомпонентной среде – а именно таковой является природный газ – температура конденсации какого-либо компонента *выше точки конденсации паров воды*, то анализатор может принять эту температуру за истинную. Типичный пример – температура точки росы по углеводородам. В обычном природном газе она менее $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и, как правило, существенно ниже точки росы по воде ($-15\text{ }^{\circ}\text{C}$). Однако для попутного нефтяного газа оба этих значения находятся в одном диапазоне.

Присутствующий в газе *сероводород* – даже в очень небольших количествах – будет растворяться в конденсате воды на зеркале, что, в конечном итоге, приведет к эрозии его поверхности и потере чувствительности из-за ослабления отражения света.

Существует и ограничение, связанное с *применением элемента Пельтье* для охлаждения зеркала. На сегодняшний день этот элемент в анализаторах точки росы не может обеспечить температуру ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Калибровка анализатора сводится к калибровке датчика измерения температуры, которую невозможно провести без демонтажа прибора. Безусловно, можно использовать внешние генераторы влажности, однако на такую калибровку уходит достаточно большое время, а сама процедура потребует отключения анализатора от процесса. Отметим, что большинство генераторов влажности работает при атмосферном давлении, а измерение осуществляется при рабочем давлении, что ведет к дополнительной погрешности.

4.3.5.5. Электролитические анализаторы на основе пятиокиси фосфора

Впервые эти анализаторы были разработаны компанией DuPont Instruments (ныне AMETEK Process Instruments). На территории бывшего СССР широко распространены анализаторы «Байкал», использующие этот же принцип.

Анализаторы этого типа измеряют массу воды, поглощенной пятиокисью фосфора. Пример анализатора представлен на рис. 4.39.

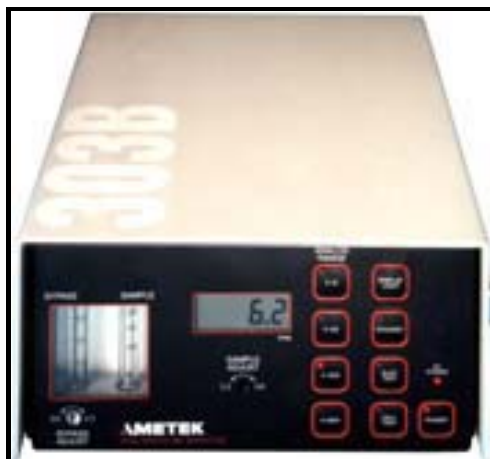


Рис. 4.39. Электролитический анализатор Ametek-303B

Как и в анализаторе температуры точки росы, *принцип измерения – равновесный*. Следовательно, *время отклика* в диапазоне малых концентраций *достаточно большое*. Тем не менее, электролитические приборы достаточно быстро «откликаются» на увеличение влажности и крайне медленно – на ее уменьшение.

Эти датчики имеют *ограничение по диапазону* как сверху, так и снизу. Реальный диапазон таких анализаторов – от 20 ppm до 2000 ppm – в целом вполне приемлем для измерения влажности природного газа. Ограничение *сверху* связано с тем, что при уровне влажности свыше 2000 ppm пятиокись фосфора очень быстро насыщается водой, что приводит к образованию и росту дендритных структур, закорачивающих измерительную ячейку. *Снизу* диапазон ограничен из-за высушивания пятиоксида фосфора и непрерывного уноса части порошка. Другое ограничение – существование небольших токов утечки, сопоставимых при малых концентрациях с током, вызванным диссоциацией воды.

Фундаментальным недостатком этих анализаторов является *неспособность отличить воду от метанола* или диэтиленгликоля (ДЭГ). Сигнал такого прибора будет пропорционален суммарному содержанию этих компонентов в потоке, а не концентрации воды. По этой причине такие анализаторы не подходят для управления работой установок осушки газа ДЭГ. Для установок осушки молекулярными ситами эти анализаторы также непригодны в силу ограниченности диапазона.

Калибровка таких анализаторов, по существу, *расчетная*. Принимается, что достаточно поверить только электрическую часть. В большинстве приборов нельзя изменить параметры калибровки чувствительного элемента, даже если выявлено расхождение показаний анализатора с эталоном влажности. Обычно такое расхождение устраняется с помощью очистки ячейки и нанесения нового слоя пятиоксида фосфора.

Единственная задача, для решения которой используются эти анализаторы, – периодический мониторинг влажности в трубопроводах. Для стационарного измерения в потоке газа такой прибор мало пригоден из-за загрязнения капиллярных каналов чувствительного элемента механическими примесями.

4.3.5.6. Емкостные анализаторы на основе Al_2O_3 или SiO_2

Наиболее характерными представителями таких анализаторов является семейство приборов, изготавливаемых компанией Panametrics (рис. 4.40).

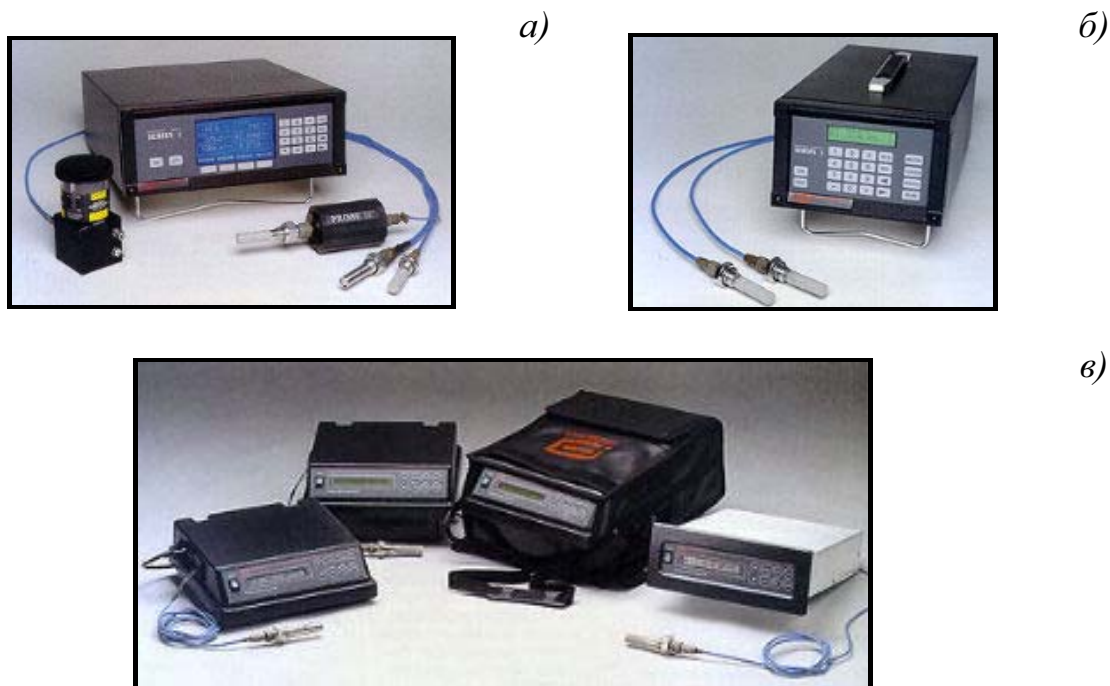


Рис. 4.40. Емкостной анализатор Panametrics:

а) многоканальный; б) двухканальный; в) портативный

Эти анализаторы получили широкое распространение в основном благодаря низкой стоимости чувствительного элемента. К другим преимуществам можно отнести простоту монтажа, возможность организации многоканальных измерений и простую реализацию взрывозащиты на основе искробезопасных барьеров.

Однако, эти приборы имеют серьезные недостатки при анализе природного газа на потоке.

Как и всякий равновесный анализатор, емкостные датчики имеют *большое время отклика при уменьшении влажности*. Так, в диапазоне 100...20 ppm время отклика такого датчика составляет примерно 30 минут, а в диапазоне 20...10 ppm – уже около одного часа. Таким образом, эти анализаторы вряд ли пригодны для управления работой установок осушки, использующих молекулярные сита.

На установках осушки ДЭГом непосредственное *использование этих анализаторов также невозможно*. При установке в поток датчик доста-

точно быстро «обрастает» пленкой ДЭГа и начинает измерять *концентрацию воды в этой пленке, а не в самом газе*. Поэтому для использования таких датчиков необходимо разрабатывать специальные системы пробоотбора, которые сводят на нет многие преимущества. Та же проблема существует и при анализе влажности газа в магистральном трубопроводе. Следы компрессорного масла, высококипящих углеводородов и гидратов постепенно накапливаются на поверхности датчика, меняя его характеристики.

Такие датчики *не в состоянии отличить воду от метанола* в газе и выдают сигнал, пропорциональный их общей концентрации в потоке.

Отдельно следует сказать о *погрешности этих датчиков*. Как уже отмечалось, они измеряют парциальное давление паров воды, а значение температуры точки росы получается расчетным способом. В то же время для температур ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ такого перевода, нормированного ASTM или ГОСТ, просто не существует.

Таким образом, *перевод единиц измерения в температуру точки росы ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ является произвольным*. Для корректности этого преобразования необходимо дополнительно измерять и температуру. В то же время, показания встроенного термометра сопротивления, которым комплектуются датчики на основе Al_2O_3 , не используются для коррекции влияния температуры на перевод давления паров в единицы температуры точки росы.

Погрешность «измерения» температуры точки росы такими датчиками, заявляемая изготовителями, составляет $\pm 1... \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ в диапазоне ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с учетом отсутствия коррекции по температуре эта погрешность намного больше!). Такая погрешность вполне достаточна для измерения влажности после осушки ДЭГом. Однако для осушки молекулярными ситами (ниже $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) эта погрешность в абсолютных единицах – мг/м^3 – достигает 30 % от измеряемой величины (а с учетом отсутствия коррекции по температуре – до 50 %). Такое значение погрешности *неприемлемо* ни для одной задачи измерения влажности газа.

Основная проблема при калибровке таких датчиков – это *неустраняемый дрейф нуля*, вызванный остаточными химическими реакциями, которые используются для получения Al_2O_3 . Поэтому изготовители рекомендуют калибровать эти датчики раз в 6 месяцев. Такая калибровка производится только на заводе-изготовителе, для чего датчик должен быть демонтирован и отправлен поставщику или изготовителю. Чтобы избежать этой процедуры, в дополнение к таким датчикам обычно предлагаются простейшие генераторы влажности, позволяющие проверить правильность показаний датчика при атмосферном давлении. Но и в этом случае датчик должен быть демонтирован.

Таким образом, несмотря на пока еще широкое распространение в газовой промышленности, подобные датчики утрачивают лидерство, так как приведенные выше принципиальные ограничения просто невозможно преодолеть.

4.3.5.7. Анализаторы влажности на основе кварцевого кристалла

Анализаторы влажности этого типа, иногда называемые кварцевыми микровесами, изготавливаются только компанией АМЕТЕК Process Instruments (рис. 4.41). Конструкция, а также принцип измерения этих приборов подробно описаны в различных статьях (см. раздел «Публикации» сайта www.artvik.ru [66]).



Рис. 4.41. Анализаторы влажности природного газа Ametek-3050

Ниже кратко перечислены уникальные решения, которые обеспечили возможность использования таких анализаторов в различных процессах газовой промышленности.

- Широкий динамический диапазон измерения от 0.1 ppт до 10 000 ppт позволяет использовать анализатор для автоматизации работы установок осушки и ДЭГом, и молекулярными ситами.
- Асимметричный цикл измерения (30 с анализ, 570 с сравнение с нулевым газом) при анализе природного газа решает проблему паров ДЭГа, примесей компрессорного масла и гидратов. Такой цикл уменьшает время контакта пробы с датчиком и тем самым значительно сокращает вероятность его загрязнения. С другой стороны, во время цикла сравнения датчик продувается очищенным сухим газом. При этом из-за высокой температуры в измерительной ячейке (60 °С) и большой разности в парциальных давлениях любые высококипящие примеси испаряются. В цикле сравнения измерительная ячейка полностью восстанавливает свои свойства.
- Использование в качестве сравнительного (нулевого) газа того же анализируемого природного газа, прошедшего через систему осушки, обеспечивает независимость измерения от состава газа.
- В силу неравновесного принципа измерения, анализатор практически нечувствителен к наличию примесей метанола в природном газе.
- Анализатор можно использовать для измерения влажности на установках газоразделения методом глубокого охлаждения (турбо-

экспандер). При этом анализатор необходимо оборудовать специализированной системой, способной обеспечить отбор пробы газа и доставить столь малое количество воды до анализатора.

- Анализатор оснащен встроенным генератором влажности, который позволяет мгновенно оценить правильность показаний, если у поставщика и покупателя возникнут какие-либо разногласия по качеству газа, причем без остановки измерения, демонтажа датчика и каких-либо дополнительных средств.
- Анализатор измеряет абсолютное значение влажности (ppm или мг/м^3), а отображение результатов в единицах температуры точки росы осуществляется при необходимости по «защитым» в ППЗУ таблицам ASTM или ГОСТ. Пересчет из абсолютных величин в единицы температуры точки росы осуществляется с высокой точностью даже в предположении об идеальности газа и приводит к погрешности в пределах $\pm 1^\circ\text{C}$.

Таким образом, принцип измерения, реализованный в анализаторах на основе кварцевого кристалла, представляется наилучшим для определения влажности природного газа на всех стадиях. Наибольшую экономическую выгоду использование этого анализатора дает при автоматизации работы установок осушки и на узлах коммерческого учета газа.

Существующие модели анализаторов Ametek охватывают все возможные приложения в газовой промышленности. В совокупности с другими анализаторами качества (газовым хроматографом для определения состава газа и его теплотворной способности, анализатором H_2S и анализатором точки росы углеводородов) эти приборы позволяют успешно решать комплекс задач, связанных с транспортом и распределением природного газа [57].

4.3.6. Определение массовой концентрации сероводорода и меркаптановой серы

Измерение массовой концентрации серосодержащих компонентов в природном газе является важной задачей, определяющей параметры качества транспортируемого природного газа. Серосодержащие соединения в природном газе в присутствии влаги образуют вещества, вызывающие коррозию стенок трубопроводов, что может приводить к крупным авариям при транспортировании природного газа.

В настоящее время определение сероводорода и меркаптановой серы в контрольно-аналитических лабораториях магистральных газопроводов производят по ГОСТ 22387.2–97 [68] по 3 методам:

- фотокolorиметрический;
- потенциометрический;
- йодометрический (табл. 4.20, рис. 4.42).

Таблица 4.20

Определение содержания в газе сероводорода и меркаптановой серы
в соответствии с ГОСТ 22387.2–97

Наименование компонента	Метод в соответствии с ГОСТ 22387.2–97	Диапазон измеряемых концентраций веществ, г/м ³	Метод определения
Сероводород	фотоколориметрический	0,0001...0,05	Поглощение сероводорода из испытуемого газа подкисленным раствором уксуснокислого цинка (или уксуснокислого кадмия при отсутствии в газах меркаптанов) и последующим фотоколориметрическим или спектрофотометрическим определением метиленового синего, образующегося в кислой среде при взаимодействии сульфида цинка с N, N-диметил-п-фенилендиамином в присутствии хлорного железа
	йодометрический	0,001...0,5	Поглощение сероводорода из газов подкисленными растворами хлористого кадмия (при наличии в газе меркаптанов) или уксуснокислого кадмия (при отсутствии в газе меркаптанов) и последующим йодометрическим титрованием образовавшегося сульфида кадмия
Меркаптановая сера	фотоколориметрический	0,0002...0,25	Поглощение меркаптанов щелочным раствором хлористого кадмия из предварительно очищенного от сероводорода испытуемого газа и последующим фотоколориметрическим определением метиленового красного, образующегося при взаимодействии меркаптида кадмия с N, N-диметил-п-фенилендиамином в присутствии хлорного железа
Меркаптановая сера	йодометрический	0,001...0,5	Поглощение меркаптанов щелочным раствором хлористого кадмия из предварительно очищенного от сероводорода испытуемого газа и последующим йодометрическим титрованием образовавшегося меркаптида кадмия
Сероводород и меркаптановая сера	потенциометрический	0,01...1,0	Поглощение сероводорода и меркаптанов раствором гидроокиси калия и последующим потенциометрическим титрованием поглотительного раствора раствором азотнокислого серебра в присутствии аммиака

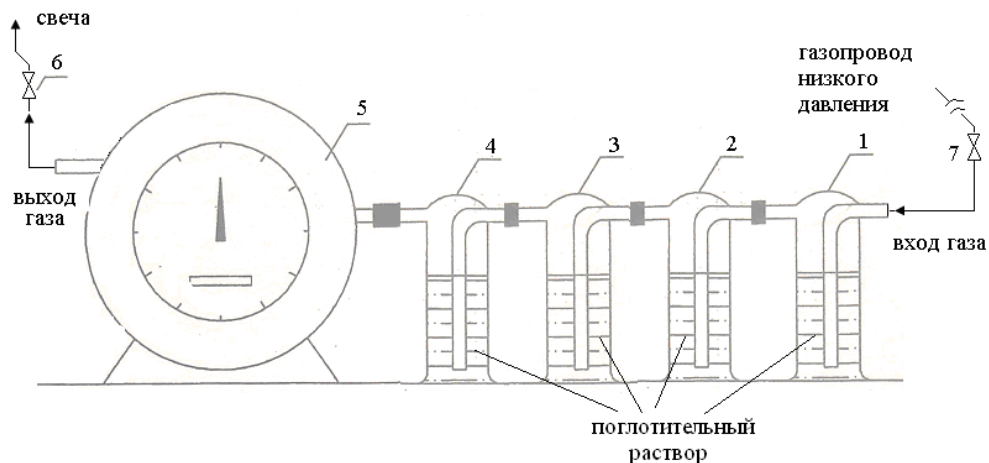


Рис. 4. 42. Технологическая схема установки для отбора проб газа на определение массовой концентрации сероводорода и меркаптановой серы: 1, 2, 3, 4 – склянки с поглотительным раствором; 5 – газомер барабанного типа; 6 – кран шаровый (Dy 15); 7 – вентиль

Кроме того, в соответствии с распоряжением ОАО Газпром № 96 от 22.04.2008 г. с 2009 года будет введена еще одна (четвертая) методика определения серосодержащих соединений методом хроматографии, составленная на основе ИСО 19739:2004 «Природный газ. Определение соединений серы методом газовой хроматографии», ИСО 6326:1999 «Природный газ. Определение серосодержащих компонентов. Часть 4» и национального стандарта США ASTM D 6228–2003 «Стандартный метод испытания для определения соединений серы в природном газе и газообразных топливах методом газовой хроматографии и пламенно-ионизационного детектирования». Данная методика позволит проводить измерение массовой концентрации не только сероводорода и меркаптанов от C_1 до C_4 , но и карбонилсульфида углерода в природном газе лабораторными или поточными хроматографами (табл. 4.21).

Таблица 4.21

Определение содержания в газе сероводорода и меркаптановой серы методом хроматографии

Наименование компонента (химическая формула)	Диапазон измерений массовой концентрации, г/м ³	Метод определения
Сероводород (H ₂ S)	0,10...50,0	Измерения выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов в газоадсорбционном или газожидкостном варианте хроматографии с индикацией компонентов детектором, специфичным к сере
Метилмеркаптан (CH ₃ SH)	0,10...50,0	
Этилмеркаптан (C ₂ H ₅ SH)		
Пропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)		
Изопропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)		
Втор-бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Трет-бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Изобутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
<i>n</i> -бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)		
Карбонилсульфид (COS)		

4.3.7. Определение интенсивности запаха

Интенсивность запаха газа на газопроводах определяется **камерным** и **приборным** методами согласно ГОСТ 22387.5–77 [69].

Для определения интенсивности запаха **камерным методом** применяют оборудование, представленное в табл. 4.22.

Таблица 4.22

Приборы и оборудование для определения интенсивности запаха газа

№ п/п	Приборы и оборудование
1	Счетчик газовый барабанный типа ГСП-1000 или счетчик газовый сухой
2	Электровентиляторы бытовые по ГОСТ 7402–84
3	Секундомер по ГОСТ 5072–79
4	Комната-камера площадью 8...20 м ² , высотой не более 4 м, объемом 20...80 м ³

Проведение испытания заключается в следующем. Записывают начальное показание газового счетчика в акт испытания. Через газовый счетчик в комнату-камеру впускают газ (V_2) в количестве, необходимом для создания в воздухе комнаты концентрации 1 % газа, вычисленном по формуле:

$$V_2 = 0,01 \cdot V_k, \quad (4.21)$$

где V_k – объем комнаты-камеры, л.

Записывают конечное показание счетчика. После 3...5 мин перемешивания вентиляторами газозоудшной смеси в комнате-камере проводят вторичные испытания.

Сущность приборного метода заключается в получении не менее трех различных концентраций газа в специальном приборе, который называется одориметром (в пределах 0...2 % об) и в оценке специально подготовленными испытателями интенсивности запаха газозоудшной смеси, выходящей из воронки одориметра. Далее полученные результаты наносят графически в координатах: интенсивность запаха – логарифм концентрации газа, строят усредненную зависимость и определяют интенсивность запаха в баллах по пятибалльной шкале, представленной в табл. 4.23.

Таблица 4.23

Шкала интенсивности запаха природного газа

<i>Баллы шкалы</i>	<i>Значение баллов</i>
0	запаха нет
1	запаха нет, запах очень слабый (неопределенный)
2	запах слабый (но определенный)
3	запах умеренный
4	запах сильный
5	запах очень сильный

Оцененная таким образом интенсивность запаха природного газа должна соответствовать 1 % содержанию (по объему) газа в воздухе и должна быть менее 3 баллов.

4.4. Порядок составления актов сдачи-приемки природного газа

На основании показаний основных измерительных приборов и паспортов качества природного газа владельцами ГИС составляются суточные, среднесуточные и месячные акты сдачи-приемки (последние – с учетом отборов и утечек газа между предприятиями), которые подписывают представители обеих сторон (сдающей и принимающей).

Суточными актами сдачи-приемки являются почасовые распечатки автоматических вычислителей (контрактный час – 10 ч московского времени за прошедшие сутки).

Среднесуточные показания автоматических хроматографов и измерителей точки росы заносятся в паспорта физико-химических показателей (ФХП) качества газа.

Суточные акты, паспорта ФХП качества газа и распечатки автоматических вычислителей совместно с другими документами, оформленные и подписанные представителями сторон, должны храниться на пунктах сдачи-приемки в течение одного года, после чего должны быть переданы по акту на хранение в архив.

Месячный акт сдачи-приемки газа составляется и подписывается до 2-го числа месяца, следующего за отчетным, на основании суточных актов сдачи-приемки.

Месячные акты подписываются вне зависимости от наличия разногласий по количеству и качеству газа с обязательным изложением в нем особого мнения несогласной стороны. Разногласия согласовываются и учитываются в

акте сдачи-приемки следующего месяца. Месяцем считать промежуток времени с 1-го числа текущего месяца (10:00 московского времени) по 1-е число следующего месяца (10:00 московского времени).

Месячный паспорт ФХП газа составляется на основании периодических паспортов ФХП до 2-го числа месяца поставки, следующего за отчетным.

Если будет обнаружена ошибка в каком-либо из суточных актов, то она должна быть исправлена в течение суток отдельным протоколом с обязательным приложением акта, указывающего причины, вызвавшие необходимость корректировки.

Разрешение спорных вопросов, связанных с техническим состоянием измерительной части пунктов сдачи-приемки газа, производится путем переговоров.

5. ПРИЛОЖЕНИЯ

5.1. Приложение 1

В последние годы в регионе средней Волги все отчетливей проявляется тенденция изменения ряда качественных характеристик добываемой нефти. Это касается месторождений, вступивших в позднюю стадию разработки, где происходит истощение запасов нефтей с высокими потребительскими свойствами – низкой плотностью и низким содержанием серы. В результате в систему магистральных нефтепроводов сдается все больше тяжелых и высокосернистых нефтей.

Согласно данным [25] на рис. 5.1, 5.2 приведены графики изменения плотности и массовой доли серы по некоторым нефтям, принимаемым в систему магистральных нефтепроводов в Самарской и Оренбургской областях.

Как видно из рис. 5.1, с 2002 года плотность покровской нефти, сдаваемой через СИКН ОАО «Оренбургнефть», увеличилась на 8...10 кг/м³, массовая доля серы возросла почти на 0,8 %. При этом сдача ее в систему магистральных нефтепроводов увеличилась почти в два раза.

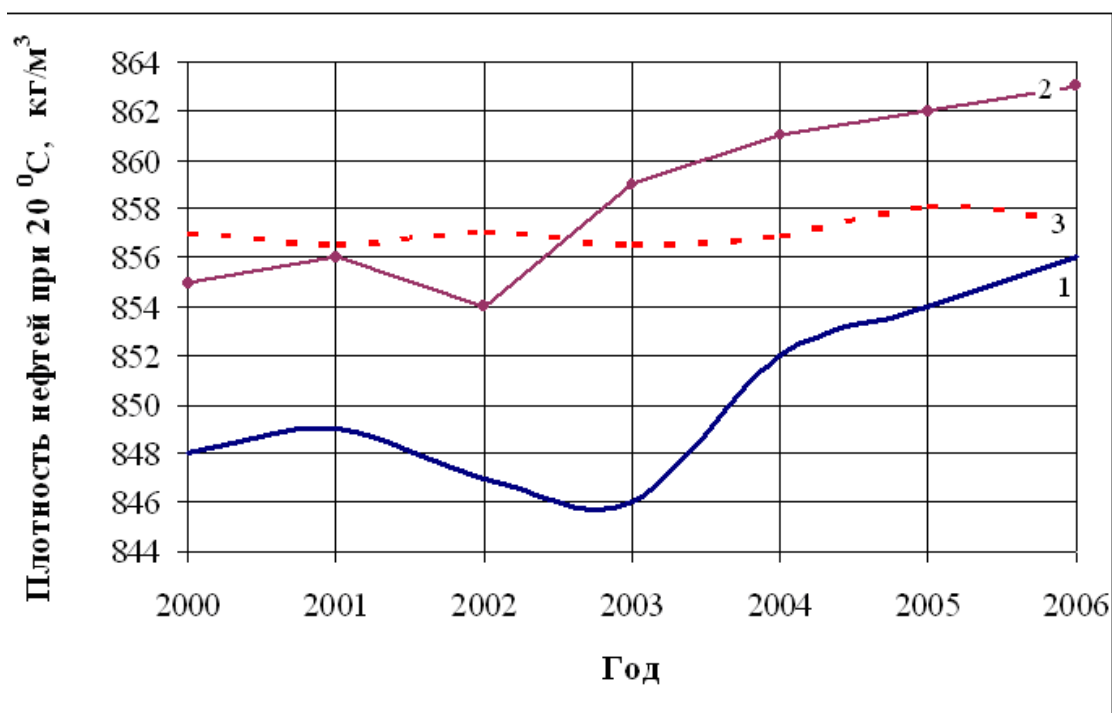


Рис. 5.1. График изменения плотности нефтей, принимаемых в систему магистральных нефтепроводов в Самарской и Оренбургской областях:

1 – покровская нефть; 2 – мухановская нефть; 3 – кинельская нефть

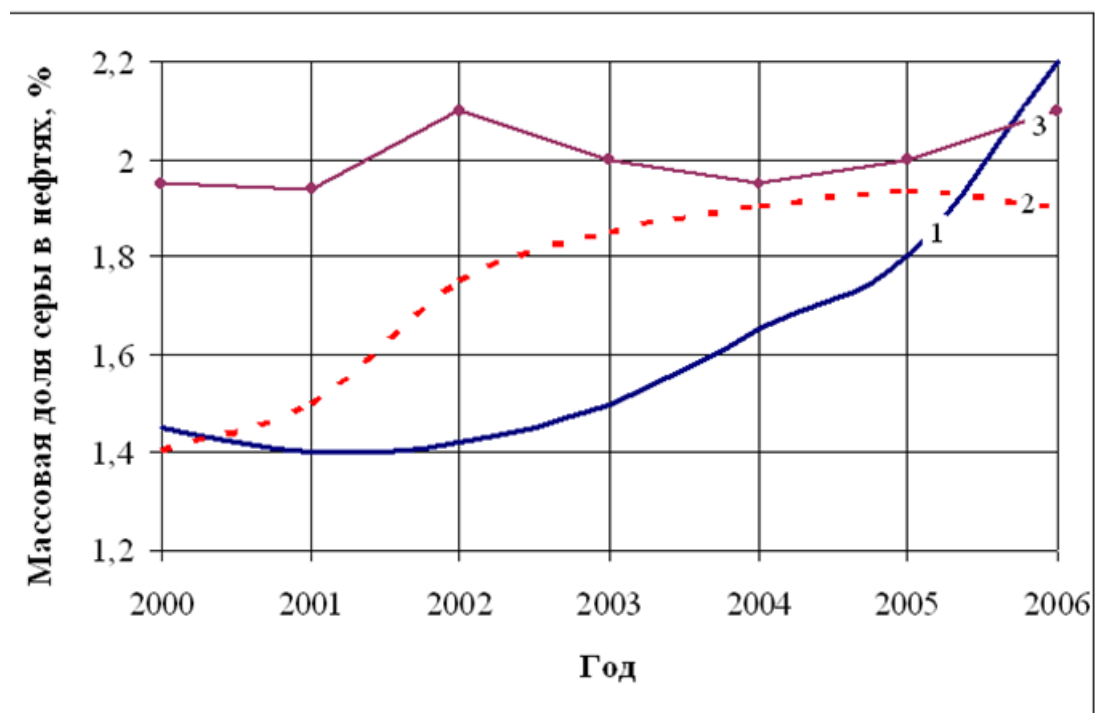


Рис. 5.2. График изменения массовой доли серы нефтей, принимаемых в систему магистральных нефтепроводов в Самарской и Оренбургской областях:
1 – покровская нефть; 2 – мухановская нефть; 3 – кинельская нефть

Аналогичная ситуация наблюдается и с мухановской нефтью, сдаваемой ОАО «Самаранефтегаз». Кроме того, изменился класс этих нефтей согласно ГОСТ Р 51858–2002: из класса сернистых нефтей они перешли в класс высокосернистых.

Нефти вышеназванных грузоотправителей поступают на линейно-производственную диспетчерскую станцию, где смешиваются с менее сернистыми нефтями, после чего формируются потоки в направлении нефтеперерабатывающих заводов и на экспорт.

Таким образом, на конкретном примере показано, что при формировании технологических потоков, вне зависимости от качества сдаваемой грузоотправителями нефти, в конечном пункте нефть получают не прежнего качества, а в виде смеси различных углеводородов.

5.2. Приложение 2

Методика определения фракционного состава нефти по ГОСТ 2177–99

1. Пробу нефти перед перегонкой обезвожить, если содержание воды в нефти более 0,1...0,2 % (выдержать при температуре 40...60 °С 1,5...2,0 часа смесь нефти с диэмульгатором в герметично закрытом сосуде, охладить до 20 °С, не открывая сосуда; слить водную фазу).
2. Проверить чистоту аппарата (протереть внутри мягкой тканью).
3. Сухим, чистым цилиндром отмерить 100 см³ нефти и осторожно перелить его в колбу так, чтобы жидкость не попала в отводную трубку колбы. При наливке в колбу нефть должна иметь температуру 20±3 °С.
4. В горловину колбы с пробой вставить термометр на плотно пригнанной пробке так, чтобы ось термометра совпала с осью шейки колбы, а верх ртутного шарика находился на уровне нижнего края отводной трубки в месте ее припая.
5. Колбу с нефтью поставить на прокладку с внутренним фасонным отверстием 40/50 мм. Отводную трубку колбы соединить с верхним концом трубки холодильника при помощи плотно пригнанной пробки так, чтобы отводная трубка входила в трубку холодильника на 25...40 мм и не касалась его стенок. Затем поставить верхний кожух на огнестойкую асбестовую прокладку, закрывая колбу.
6. Под трубку холодильника поставить чистый сухой цилиндр так, чтобы отводная трубка холодильника входила в цилиндр не менее чем на 25 мм, но не ниже метки 100 см³, и не касалась его стенок. На время перегонки отверстие цилиндра закрыть ватой или листом фильтровальной бумаги.
7. При перегонке нефти в начале температура воды в холодильнике должна быть 0...5 °С. Перегонку вести без подачи проточной воды в холодильник.
8. Записать барометрическое давление и равномерно нагреть колбу так, чтобы до падения первой капли конденсата с конца трубки холодильника в соответствующий цилиндр прошло 5...10 мин.
9. Отметить температуру, показываемую термометром в момент падения первой капли конденсата с конца трубки холодильника в мерный цилиндр, записать как температуру начала кипения.
10. Затем мерный цилиндр установить так, чтобы конденсат стекал по стенке цилиндра. Скорость отгона вначале должна составлять 2... 5 см³ в 1 мин, что соответствует примерно 20...25 каплям за 10 с, а затем 2... 2,5 см³ в 1 мин (1 капля в 1 с).

11. В процессе перегонки вести записи по проценту отгона при заданном показании термометра, учитывая поправки на погрешность термометра ($\Delta_{\text{терм.}}$) и на барометрическое давление (ΔC):

- погрешность термометра $t_{\text{действ}} = t_{\text{видим}} + \Delta_{\text{терм.}}$;
- поправку на барометрическое давление ΔC считать равной нулю, если барометрическое давление во время перегонки находится в пределах $[100,0 \cdot 10^3 \dots 102,4 \cdot 10^3]$ Па или $[750 \dots 770]$ мм рт. ст.

Поправку C необходимо прибавить при барометрическом давлении ниже $100,0 \cdot 10^3$ Па и вычесть при барометрическом давлении выше $102,4 \cdot 10^3$ Па.

12. Перегонку вести до 300 °С. При этом отмечать температуру начала кипения и объемы конденсатов при 100, 120, 150, 160 и далее через каждые 20 °С до 300 °С. После достижения 300 °С нагрев колбы прекратить, дать стечь конденсату в течение 5 мин и записать объем жидкости в цилиндре. Помимо температуры начала кипения необходимо зафиксировать температуру при 10; 50; 90; 96...98 % – процентах отгона, необходимые для контроля повторяемости двух определений. Все отсчеты при перегонке вести с погрешностью не более 0,5 см³ и 1 °С.

13. Обработать полученные результаты. За результат испытания принять среднее арифметическое значение результатов двух определений, полученных в условиях повторяемости. Округлить результат до десятых.

Методика определения кинематической вязкости по ГОСТ 33–2000

1. Пробу нефти тщательно перемешать. Если в образце содержатся твердые частицы, то пробу следует профильтровать через сито с диаметром отверстий 75 мкм, стеклянный или бумажный фильтр.
2. Взять 2 чистых сухих калиброванных вискозиметра типа ВНЖ с пределами измерения, соответствующими предполагаемой вязкости (для вязкой жидкости – с большим диаметром капилляра, для маловязкой – с маленьким диаметром капилляра). Время истечения жидкости должно быть не менее 200 с.

3. Установить необходимую температуру для испытания в термостате с точностью до $\pm 0,1^\circ$ С с учётом следующих поправок: ($\Delta t_{\text{действ}} = t_{\text{вид}} + \Delta$, где $\Delta = \Delta t_{\text{терм}}$ или Δt):

- приведённых в сертификатах поверки термометров ($\Delta t_{\text{терм}}$);
- на выступающий из термостата столбик жидкости в термометре (Δt):

$$\Delta t = Kh(t_1 - t_2), \quad (5.1)$$

где K – коэффициент, равный для ртутного термометра 0,00016;

h – высота выступающего столбика ртути, выраженная в градусных делениях шкалы термометра;

t_1 – заданная температура в термостате, °C;

t_2 – температура окружающего воздуха вблизи середины выступающего столбика ртути, °C (определяется вспомогательным термометром).

4. После достижения необходимой температуры в бане заполнить вискозиметр испытуемым нефтепродуктом. На отводную трубку надеть резиновую трубку. Зажав пальцем колено и перевернув вискозиметр, опустить другое колено в сосуд с нефтепродуктом и засосать его с помощью резиновой груши до метки, следя за тем, чтобы в жидкости не образовывались пузырьки воздуха. В тот момент, когда уровень жидкости достигнет метки, вискозиметр вынуть из сосуда и быстро перевернуть в нормальное положение.
5. Снять избыток нефтепродукта с колена вискозиметра и надеть кусок резиновой трубки с зажимом.
6. Наполненный вискозиметр выдержать в бане до тех пор, пока он не прогреется до температуры испытания (30 мин).
7. Открыть колено и, пользуясь двумя секундомерами, измерить время истечения нижнего и верхнего резервуаров с точностью до 0,1 с. Если время истечения меньше 200 с, то необходимо подобрать вискозиметр с меньшим диаметром капилляра и повторить определение.
8. Установить расхождение во времени истечения двух резервуаров, сравнить с допустимыми. Для расчёта вязкости использовать время истечения нижнего резервуара.
9. Повторить п. 5...9 для получения второго значения времени истечения в этом же вискозиметре. Если два измерения согласуются с установленной величиной, то необходимо рассчитать среднее арифметическое значение двух измерений времени истечения.
10. Повторить п. 5...10 для получения значения времени истечения в другом вискозиметре.

Обработка результатов. Кинематическую вязкость ν (мм²/с) в каждом вискозиметре рассчитать по формуле

$$\nu = Ct, \quad (5.2)$$

где C – калибровочная постоянная вискозиметра, мм²/с²,

t – среднее арифметическое значение времени истечения, с.

Результаты определения кинематической вязкости записать до четырех значащих цифр. За результат испытания принять среднее арифметическое результатов кинематической вязкости в двух вискозиметрах в случае удовлетворительного расхождения.

Методика определения плотности нефти ареометром МИ 2153–2004

Диапазон определения плотности нефти от 600 до 1100 кг/м³.

1. При выполнении измерений следует соблюдать следующие условия:
 - температура окружающего воздуха, 20 ± 5 °С;
 - атмосферное давление, кПа $101,3 \pm 4$;
 - относительная влажность воздуха, от 30 до 80 %.
2. Отобрать пробу нефти объемом не менее 2-х литров.
3. Перед заполнением измерительного цилиндра пробу перемешать, разделить на две части закрытым способом при помощи трубки, опущенной до дна.
4. Если температура пробы нефти перед заполнением измерительного цилиндра отличается от температуры окружающего воздуха более чем на 3 °С, использовать теплоизолированный, термостатируемый цилиндр с температурой жидкости в нём, примерно равной температуре нефти.
5. Измерительный цилиндр установить на ровную, горизонтальную поверхность в месте, где нет сквозняков.
6. Цилиндр заполнить испытуемой нефтью при помощи трубки, опущенной до дна. При использовании стеклянного цилиндра заполнить его на 5...6 см ниже верхней образующей, а если металлический, то уровень нефти устанавливать на уровне верхней образующей цилиндра, недостающую нефть долить в цилиндр, не допуская загрязнения ареометра над поверхностью нефти.
7. После заполнения цилиндра опустить в него мешалку, провести 3...4 движения от дна цилиндра до уровня нефти и обратно. Образовавшиеся на поверхности пузырьки снять фильтровальной бумагой.
8. Термометр закрепить в цилиндре так, чтобы участок шкалы, соответствующий температуре нефти, был на 5...10 мм выше верхней образующей цилиндра.
9. Ареометр осторожно опустить в цилиндр, держа за верхний конец. За 2...3 деления до предполагаемого значения плотности ареометр отпустить.
10. После прекращения колебаний ареометра снять показания шкалы ареометра с точностью до 0,1 кг/м³ по верхнему краю мениска и прибавить поправку на мениск, равную 0,7 кг/м³, и показания термометра с точностью до 0,1 °С.
11. Операции пп. 4...9 повторить, анализируя вторую часть пробы. Необходимо использовать те же средства измерения (ареометр, термометр).

12. Пересчет плотности, полученной при температуре испытания на плотность при 20 °С, 15 °С и при температуре в трубопроводе, провести, как описано в МИ 2153-2004.
13. За результат испытания принять среднее арифметическое значение результатов 2-х значений плотности пробы, полученных в условиях повторяемости. Запись и округление чисел провести до четырех значащих цифр.

Методика определения содержания воды в нефти ГОСТ 2477–65

Диапазон определения массовой доли воды в нефти по данному методу от 0,03 до 10 %.

1. Пробу нефти перемешать 5-минутным встряхиванием в склянке, заполненной не более чем на три четверти емкости.
2. Взвесить 100 ± 1 г нефти в дистилляционную колбу вместимостью 500 см³.
3. Прилить цилиндром 100 см³ растворителя (толуол), перемешать и добавить в колбу несколько кусочков неглазурованного фаянса или фарфора.
4. Очистить от влаги холодильник. Собрать аппарат АКОВ так, чтобы обеспечить герметичность всех соединений и исключить утечку пара и проникание посторонней влаги.
5. Верхний конец холодильника закрыть неплотным ватным тампоном. Включить приток холодной воды в кожух холодильника.
6. Включить нагреватель, содержимое колбы довести до кипения, и вести перегонку со скоростью конденсации дистиллята 2...5 капель в 1 секунду. Если в процессе дистилляции происходит неустойчивое каплеобразование, необходимо увеличить скорость дистилляции или остановить на несколько минут приток холодной воды.
7. Перегонку прекратить, как только объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Время перегонки должно быть не менее 30 и не более 60 мин.
8. После охлаждения колбы с содержимым до комнатной температуры стряхнуть капельки воды со стенок холодильника и со стенок приемника-ловушки при помощи стеклянной палочки или проволоки.
9. Если в приемнике-ловушке собралось количество воды менее 0,3 см³ и растворитель мутен, то приемник-ловушку поместить на 20...30 мин в горячую воду для осветления и снова охладить до комнатной температуры.

10. Записать объем воды, собравшийся в приемнике-ловушке, с точностью до одного верхнего деления занимаемой водой части приемника-ловушки.

11. Обработать полученные результаты.

Массовую долю воды в процентах вычислить по формуле:

$$X = \frac{V_0}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100 \%, \quad (5.3)$$

где V_0 – объем воды в приемнике-ловушке, см^3 ;

$m_{\text{пробы}}$ – масса пробы нефти, г.

12. За результат принять среднее арифметическое результатов двух определений, полученных в условиях повторяемости. Результат округлить до 0,01 %.

Следы – объем воды в приемнике-ловушке 0,03 см^3 и менее.

Отсутствие – в нижней части приемника-ловушки не видно капель воды.

*Методика определения содержания хлористых солей
в нефти по ГОСТ 21534–76*

*Диапазон определения массовой концентрации хлористых солей в
нефти от 1,5 до 5000 мг/дм³.*

1. Пробу нефти перемешать 10-минутным встряхиванием.
2. В зависимости от предполагаемой концентрации хлористых солей в нефти пипеткой взять 100 см^3 или 50 см^3 пробы нефти и перенести количественно в делительную воронку с мешалкой.
3. Остаток нефти со стенок пипетки тщательно смыть толуолом в объеме 80...100 см^3 , используя воронку лабораторную $d = 35$ мм или 40 см^3 , соответственно взятому объему нефти. Содержимое воронки перемешать мешалкой 1...2 мин.
4. Прилить 100 см^3 горячей дистиллированной воды и экстрагировать хлористые соли, перемешивая содержимое воронки 10 мин. Если при экстрагировании образуется эмульсия нефти с водой, то для ее разрушения добавить 5...7 капель 2%-го раствора деэмульгатора.
5. После экстракции отфильтровать водный слой через воронку $d = 56$ мм с бумажным фильтром в коническую колбу вместимостью 250 см^3 .
6. Содержимое делительной воронки промыть 35...40 см^3 горячей дистиллированной воды. Водный слой слить через ту же воронку с фильтром.

7. Фильтр промыть 10...15 см³ горячей дистиллированной воды. Всего на промывку расходуется 50 см³ воды.
8. Для проверки полноты извлечения хлористых солей приготовить несколько водных вытяжек, при этом каждую последующую экстрагировать не менее 5 мин.
9. Экстрагирование хлористых солей считать законченным, если на титрование водной вытяжки по п. 12 расходуется столько же раствора азотнокислой ртути, сколько на контрольный опыт, который проводят одновременно.
10. Первую водную вытяжку необходимо испытать на присутствие сероводорода. Для этого в пары водной вытяжки внести фильтровальную бумагу, смоченную раствором уксуснокислого свинца, которая темнеет при наличии сероводорода. Для извлечения сероводорода водную вытяжку кипятить 5...10 мин, пока влажная свинцовая бумага не будет оставаться бесцветной. Водную вытяжку охладить до комнатной температуры. Если простое кипячение не обеспечивает удаление сероводорода, то к водной вытяжке добавить 1 см³ 6 моль/дм³ серной кислоты и кипятить 5...10 мин (пока влажная свинцовая бумага, помещенная в пары, не будет темнеть). Затем вытяжку нейтрализовать 5%-м раствором гидроксида натрия по лакмусовой бумаге.
11. Контрольный опыт: в коническую колбу налить 150 см³ дистиллированной воды, 2 см³ 0,2 моль/дм³ раствора азотной кислоты, 10 капель дифенилкарбазида и оттитровать 0,005 моль/дм³ раствором азотнокислой ртути до появления слабого розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Окраску сравнить с дистиллированной водой.
12. В колбу с водной вытяжкой прилить 0,2 моль/дм³ раствора азотной кислоты до pH 4 и 10 капель дифенилкарбазида и оттитровать 0,005 моль/дм³ раствором азотнокислой ртути до появления слабого розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Окраску сравнить с дистиллированной водой. Операцию проводят со всеми полученными вытяжками.
13. Обработать полученные результаты.

Содержание хлористых солей (X_1 , мг/дм³) вычислить по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000 \cdot A}{V_3}, \quad (5.4)$$

где V_1 – объем 0,005 моль/дм³ р-ра азотнокислой ртути, израсходованный на титрование водной вытяжки, см³;

V_2 – объем 0,005 моль/дм³ р-ра азотнокислой ртути, израсходованный на титрование раствора в контрольном опыте, см³;

V_3 – объем нефти, взятой для анализа, см^3 ;

T – титр 0,005 моль/ дм^3 р-ра азотнокислой ртути, в миллиграммах хлористого натрия на 1 см^3 р-ра;

1000 – коэффициент для пересчета содержания хлористых солей на 1 дм^3 нефти;

A – коэффициент, при титровании всей водной вытяжки $A = 1$.

14. Повторить п. 2...14 для получения второго результата в условиях повторяемости.
15. Полученные результаты вычислений титрования каждой водной вытяжки суммировать. За результат испытания принять среднее арифметическое значение результатов двух определений, полученных в условиях повторяемости. Округлить результат до 0,1 мг хлористого натрия/ дм^3 нефти.

*Методика определения массовой доли парафина
по ГОСТ 11851–85 (метод А)*

Подготовка к испытанию. Силикагель (200 г) насыпают в фарфоровую чашку и сушат 6 часов при температуре 180 °С в сушильном шкафу затем охлаждают в эксикаторе и заполняют адсорбционные колонки в количестве по 100 г каждую.

Для регенерирования силикагель промывают в колонке смесью спирта и толуола в соотношении 1:1 до получения бесцветного растворителя. Далее силикагель промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе в течение 6 часов, а затем выдерживают в воздушном термостате при температуре 180 °С в течение 6 ч.

Испытание. Берут навеску нефти массой 5 г с погрешностью не более 0,01 г (при содержании асфальто-смолистых веществ 10 % и более масса навески 3 г). В конической и плоскодонной колбе на 500 см^3 навеску нефти разбавляют 40-кратным объемом n -гептана (200 мл).

Для осаждения асфальтенов раствор нефти в n -гептане отстаивают в темном месте в течение 16 часов при температуре окружающей среды.

Отстоявшийся раствор n -гептана с асфальтенами осторожно без перемешивания фильтруют через двойной фильтр «синяя лента» в круглодонную колбу емкостью 500 см^3 . После колбу ополаскивают 2...3 раза 5...7 мл n -гептана и фильтр промывают 1...2 раза 5...7 мл n -гептана (до тех пор, пока стекающий раствор не будет прозрачным и после его испарения на фильтровальной бумаге не останется масляного пятна).

Экстракция соосажденных парафинов с фильтрата. Для удаления соосажденных смол и парафинов фильтр помещают в патрон насадки экстракционного аппарата. В круглодонную колбу экстракционного аппарата вместимостью 100 см^3 наливают 50 см^3 n -гептана. Собирают

аппарат и помещают на масляную баню, нагретую до температуры 110...120 °С (если температура бани будет ниже, то экстракция не начнется!). Насадку экстракционного аппарата необходимо обернуть тканью (асбестовой, стеклотканью или ветошью) для лучшего нагрева насадки. Экстракцию n-гептаном проводят в течение 1 часа.

После проведения экстракции n-гептаном аппарат разбирают, дают охладиться колбе и n-гептановый экстракт переливают в колбу емкостью 100 см³ и наливают 50 см³ этилового спирта и проводят экстракцию спиртом в течение 5...10 мин (оборачивать насадку тканью нет необходимости). После выполнения экстракции спиртовой экстракт не надо объединять с фильтратом, уберите экстракт в сторону – он потребуется позже.

Отгонка растворителя из фильтрата и экстрактов. Фильтрат, полученный после фильтрования и промывки асфальтенов, собранный в круглодонную колбу, отгоняют на аппарате для отгонки n-гептана до объема остатка 50...70 см³.

К охлажденному остатку в колбе добавляют экстракт этилового спирта, собирают аппарат для отгонки и проводят отгонку с инертным газом (в токе азота) до полного удаления растворителя (т. е. когда зеленоватый слой спирта не будет виден и когда начнется вспенивание раствора в колбе).

После охлаждения остаток в колбе растворяют в 30...50 см³ нефраса типа С2-80/120 (бензин-растворитель).

Адсорбция смол. В адсорбционную колонку, заполненную силикагелем в количестве 100 г, наливают 200 см³ бензина-растворителя (нефраса) и открывают кран снизу. Когда он полностью впитается силикагелем (уровень растворителя дойдет до верхней кромки силикагеля), кран закрывают и в колонку заливают концентрат фильтрата. Колбу из-под концентрата промывают небольшим количеством бензина-растворителя (3...5 раз по 5 см³), который также сливают в колонку. После этого кран открывают и дают пробе «сесть» на силикагель – введенный раствор должен дойти до верхнего уровня силикагеля в колонке. Кран закрывают.

В колонку заливают 100 см³ бензина-растворителя. Колонку сверху закрывают ватой и оставляют на 1...2 ч, затем вату вынимают и с помощью крана внизу колонки устанавливают скорость выхода раствора 5 см³ в минуту.

Когда уровень бензина-растворителя в колонке дойдет до поверхности силикагеля, порциями по 100...200 см³ добавляют смесь бензина и толуола (в соотношении 6:1), 500...600 см³ до тех пор, пока из колонки не будет вытекать чистый растворитель (объем собранного не должен превышать 1 литра).

Отгонка растворителя из фильтрата, полученного после адсорбционных колонок. Растворитель отгоняют на масляной бане из круглодонной колбы вместимостью 1000 см³ через холодильник, при температуре бани 145 °С в токе азота до объема остатка 15...20 см³. Полученную обессмоленную нефть количественно переносят в предварительно взвешенную с погрешностью не более 0,001 г коническую колбу вместимостью 50 см³ (с обязательным смывом нефти 10...15 см³ растворителя) и отгоняют остаток растворителя на масляной бане в токе азота (надежно закрепите колбу в гибкой лапке, установите капилляр для продувки азота и отгоняйте растворитель до появления белых паров).

Массу колбы с обессмоленной нефтью определяют с погрешностью не более 0,001 г и находят массу обессмоленной нефти.

Вымораживание и фильтрование парафина. С помощью криостата установить температуру в охлаждающей бане -20 ± 1 °С и поддерживать в течение времени, необходимого для выделения парафина. Уровень жидкости в бане должен быть на 20...25 см³ выше плоскости фильтров воронок. Под фильтрованные воронки, закрепленные в бане подставить колбы для фильтрования под вакуумом тубус, который соединяют с вакуумным насосом (но не включать его).

Готовят смесь ацетона и толуола (36 : 65 по объему), не менее 100 см³ для двух параллельных определений.

В колбу с обессмоленной нефтью (массой 1...2 г, определенной с погрешностью не более 0,0002 г) приливают растворитель смесь ацетона-толуола (35 : 65 по объему). Объем растворителя берут из расчета 10 см³ растворителя на 1 г массы обессмоленной нефти.

Колбу со смесью обессмоленной нефти и растворителя нагревают корковой пробкой и медленно охлаждают до комнатной температуры.

В баню с охлажденной смесью, имеющую температуру -20 ± 1 °С, помещают колбу рядом с воронками, стеклянную лопаточку, помещенную в пробирку и растворитель (30 см³) для промывки парафина на фильтре. Охлаждают, выдерживая в бане при температуре -20 ± 1 °С, не менее 1 ч.

Застывшую в колбе массу перемешивают быстро лопаточкой и переносят в воронку для фильтрования, и перед тем как включить вакуумный насос дают раствору самостоятельно протекать через фильтр воронки (пусть прокапает ок. 1 см³, это необходимо для того, чтобы поры фильтра заполнились мелким осадком парафина, это позволит избежать проскакивания осадка через поры фильтра при фильтровании под вакуумом). Для фильтрования под вакуумом включают вакуумный насос.

Скорость фильтрования устанавливается так, чтобы растворитель стекал тонкой струйкой, не образуя трещин в кристаллической массе парафина.

Оставшийся на стенках колбы парафин смывают 30 см^3 растворителя, охлажденного до $-20\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Смыв быстро переносят в воронку для фильтрования и фильтруют.

Парафин на фильтре промывают охлажденным растворителем два раза по $10\ldots 15\text{ см}^3$. Вторую порцию растворителя наливают на парафин на фильтре только после того, как полностью профильтруется предыдущая порция. Последнюю порцию растворителя отсасывают очень тщательно до появления трещин в слое парафина.

Перенос парафина с фильтра в колбу. После окончания фильтрования под трубку воронки подставляют колбу, в которой охлаждалась обесмоленная нефть. Кран регулирования подачи хладагента (расположен на выходном штуцере криостата) перекрывают и задают температуру термостата $+60\text{ }^\circ\text{C}$. После того как термостат достигнет заданной температуры, кран открывают только на половину (горячий хладагент имеет низкую вязкость и при полностью открытом кране может переполнить аппарат для фильтрования!). При поступлении горячей жидкости в аппарат для фильтрования парафин на фильтре плавится и стекает в колбу. Остатки парафина на фильтре смывают небольшими порциями толуола, подогретого до температуры $+60\text{ }^\circ\text{C}$. Объем толуола не должен превышать $20\ldots 30\text{ см}^3$.

Колбу с раствором парафина в толуоле ставят в масляную баню и выпаривают толуол в токе азота (до появления белых паров).

После удаления растворителя и охлаждения колбу с парафином переносят в сушильный шкаф и выдерживают при температуре $145\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Колбу с просушенным парафином переносят из сушильного шкафа в эксикатор и выдерживают в течение 50 мин, после чего определяют массу колбы с парафином и пустой колбы.

Определение температуры плавления парафина. Пробу парафина расплавляют в колбе, нагревая ее на водяной бане или электрической плитке закрытого типа, не допуская местных перегревов. Шарик термометра погружают в расплавленный парафин. Затем термометр вынимают из парафина и укрепляют в пробирке корковой пробкой. Пробирку с термометром нагревают на водяной бане до тех пор, пока капля парафина на термометре не расплавится. Затем пробирку с термометром охлаждают на воздухе, переводя ее все время из вертикального положения в наклонное.

Температуру, при которой капля парафина затвердевает на шарике термометра, принимают за температуру плавления парафина. За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать $0,2\text{ }^\circ\text{C}$.

При получении температуры плавления ниже 50 °С проводят повторное выделение парафина в той же колбе. Для разбавления парафина берут 5...10 см³ растворителя и далее повторяют все операции по вымораживанию и фильтрации парафина.

Расчет результатов анализа. Массовую долю парафина (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m \cdot m_2}{m_1 \cdot m_3} 100, \quad (5.5)$$

где *m* – масса парафина, выделенного из обессмоленной нефти, г;

*m*₁ – масса нефти, взятая для обессмоливания, г;

*m*₂ – масса обессмоленной нефти г;

*m*₃ – масса обессмоленной нефти, взятая для определения парафина, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Результат испытания округляется до 0,1.

5.3. Приложение 3

Сравнение методов определения органических хлоридов в нефти

ГОСТ Р 52247 (ASTM D 4929) предлагает три метода для определения содержания органически связанного хлора в отогнанной из нефти и отмытой от сероводорода нефти (начало кипения – 204 °С) с последующим пересчетом на нефть с учетом выхода нефти (рис. 5.3).

Так как метод В был введен сравнительно недавно и данных для проведения сравнительного анализа на предприятиях трубопроводного транспорта нефти не наработано, то проведем сравнительный анализ уже долгое время используемых первых двух методик проведения исследования содержания хлорорганических соединений (ХОС) в нефти. С этой целью [26] была изучена литература по данному вопросу и рассмотрено применение методов на практике.

Метод А включает определение содержания ХОС в промытой фракции нефти восстановлением бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (проведено практическое ознакомление с данным методом в лаборатории отдела КИПФ ООО «Север-НИПИгаз», г. Ухта). Анализ проводят следующим образом: помещают 50 см³ толуола в делительную воронку и добавляют содержимое одной ампулы бифенила натрия. После перемешивания добавляют промытую фракцию нефти из нефти. Полученный раствор должен быть сине-зеленого цвета. Если этой окраски нет, то добавляют содержимое еще одной ампулы реактива бифенила натрия до тех пор, пока раствор не окрасится в сине-

зеленый цвет. После добавляют 2 см³ 2-пропанола и цвет должен смениться от сине-зеленого до белого, что указывает на отсутствие свободного натрия. С помощью индикаторной бумаги «Конго красный» проверяют водную фазу. Если бумага не станет синей, то добавляют азотную кислоту порциями по 5 см³ до получения синего цвета.

Водную фазу сливают в другую делительную воронку, содержащую 50 см³, после экстрагирования водную фазу сливают в стакан для титрования. Проводят второе экстрагирование смеси с изооктаном и водой, потом водную фазу сливают в тот же стакан для титрования. Раствор упаривают до тех пор, пока не останется 25...30 мл.

Раствор охлаждают и добавляют 100 мл ацетона. Раствор титруют потенциометрически раствором нитрата серебра. Титрование можно проводить рН-метром, также автоматическим титратором (рис. 5.4) или используя систему стеклянного и серебряного-хлорсеребряного электродов.

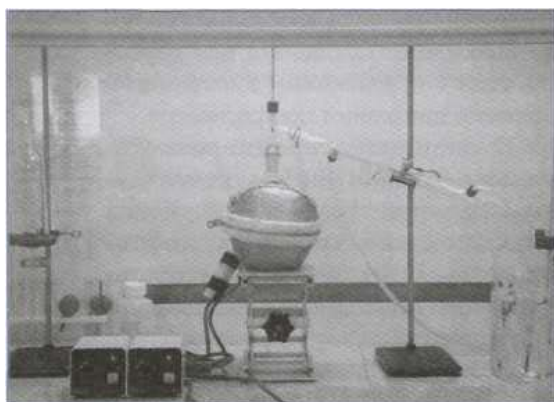


Рис. 5.3. Прибор для получения нефти из нефти



Рис. 5.4. Автоматический титратор DIGITRAT

Применяемый в этом методе бифенил натрия – это ядовитый реактив, представляющий собой химическое соединение натрия и бифенила в диметиловом эфире этиленгликоля, которое превращает органически связанные галогены в неорганические галоиды, при этом металлический натрий превращается в металлоорганическое соединение. Попадая в организм человека, он даже в относительно небольших количествах, может вызвать физиологические изменения отдельных систем и органов и тем самым привести к нарушению нормальной жизнедеятельности.

Бифенил натрия расфасован в ампулы вместимостью 15 см³. Для каждого исследования (анализа) используют полностью содержимое одной ампулы. Одна ампула содержит от 13 до 15 миллиэквивалентов активного натрия. На выполнение одного анализа используется (как минимум) 4 ампулы бифенила натрия (может расходоваться и большее количество реактива). Срок хранения реактива ограничен и составляет 6 месяцев.

Существует бифенил натрия российского производства, однако исследования показали, что он более низкого качества и существенно отличается от импортного.

Стоимость автоматического титратора DIGITRAT около 10 тыс. долл., но в данном методе еще используется токсичный и дорогостоящий реактив – бифенил натрия.

На проведение анализа уходят 1,5...3 ч (без перегонки нефти для получения нафты).

Несмотря на невысокую стоимость самого прибора, экономически невыгодно закупать такой дорогостоящий и токсичный реактив.

Метод Б включает определение ХОС в промытой фракции нефти сжиганием в потоке газа-носителя (аргона) и газа-реагента (кислорода) с последующим микрокулонометрическим титрованием (рис. 5.5) (проведено практическое ознакомление с данным методом в лаборатории УППН ЗАО «Лукойл Пермь», г. Пермь).

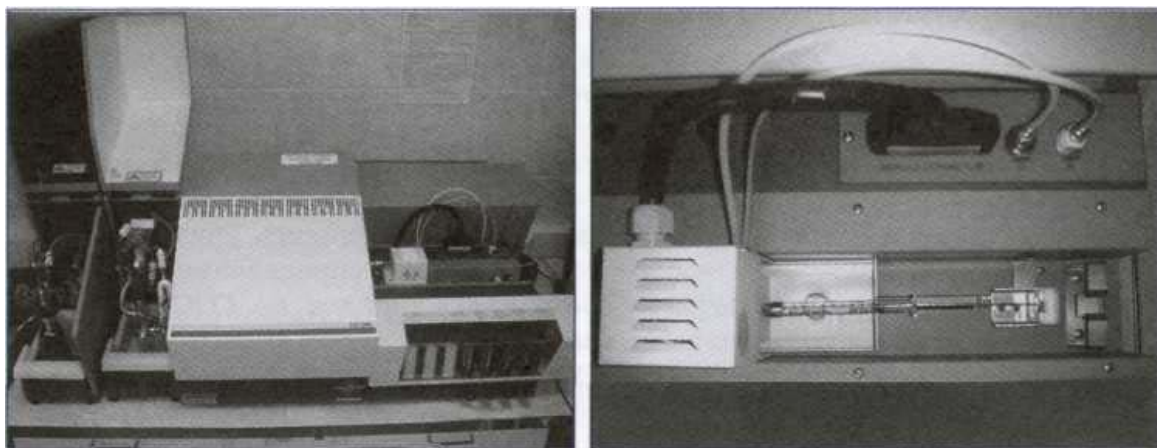


Рис. 5.5. Автоматическая микрокулонометрическая система ECS-3000

Стоимость автоматической микрокулонометрической системы ECS-3000 составляет 100 тыс. долл.

Анализ проводят следующим образом: шприцем аккуратно (без образования пузырьков) берут образец промытой фракции нефти (30...40 мкл). С помощью поршня образец автоматически вводят в трубку для пиролиза со скоростью не более 0,5 мкл/с. Трубка для сжигания (пиролизная трубка) из кварца изготовлена так, что обеспечивается перенос полностью испарившегося образца из зоны ввода в зону окисления. В процессе перемещения в печь проба продувается потоком аргона. Летучие компоненты переносятся прямо в печь (печь для сжигания электрическая с температурой 800 °С), где окисляются кислородом. Газовый поток по обогреваемому соединению направляется в скруббер, в котором из газа удаляется вода (с помощью серной кислоты). После скруббера газовый поток направляется в поглотитель окислов азота, а затем в титровальную ячейку (титровальная ячейка содержит 70%-й раствор уксусной кислоты в воде). В титровальной ячейке происходит реакция катионов серебра Ag^+ с галид-анионами X^- . Сигнал ячейки выводится на монитор ПК, интегрируется, и полученная площадь пересчитывается программой в значение концентрации и выводится в виде диаграммы (кривой). На проведение анализа уходит 8...10 мин (без перегонки нефти для получения нефти).

Достоинством этого прибора можно считать то, что при его использовании не происходит непосредственного обращения с вредными химическими реагентами, все осуществляется внутри прибора. Значительных недостатков при работе с прибором не выявлено, кроме изначально высокой цены.

Таблица 5.1

Сравнительные характеристики методов определения органических хлоридов в нефти

<i>Сущность метода</i>	<i>Метод А</i>	<i>Метод Б</i>
	Восстановление бифенилом натрия и потенциометрическое титрование	Перегонка, сжигание и микрокулометрическое титрование
<i>Оборудование (его стоимость)</i>	Колба для перегонки нефти вместимостью 1 дм ³ (по ASTM 0,5 дм ³); холодильник Либиха длиной 300 мм; приемный цилиндр вместимостью 250 см ³ ; сосуд для охлаждения (4 дм ³), электронагревательный кожух и регуляторы нагрева для регулировки температуры	
	Электроды; титратор потенциометрический, снабженный бюреткой вместимостью 5 см ³ или менее и магнитной мешалкой (стоимость 10 тыс. долл.)	Прибор ECS-3000, электроды, микрокулонометр, шприц для отбора проб (стоимость 100 тыс. долл.)

Окончание табл. 5.1

	Метод А	Метод Б
Реактивы и материалы (вредность, токсичность, стоимость)	Ацетон [*] (не содержащий хлора); 2,2,4 триметилпентан ^{**} (изооктан); кислота азотная ^{***} ; 2-пропанол ^{****} (не содержащий хлора); нитрат серебра; толуол ⁴ (не содержащий хлора); индикаторная бумага «Конго красный»; бифенил натрия – ядовит (2-й класс опасности), стоимость 1 ампулы – 200 долл., на 1 анализ – минимум 4 ампулы	Кислота уксусная ледяная ³ (70 %); газ носитель – аргон (гелий, азот или двуокись углерода – высокой степени чистоты); газ реагент – кислород (высокой степени чистоты); хлорбензол; 2,2,4 триметилпентан ² (изооктан); кислота серная ³
Продолжительность проведения анализа 1 пробы	1,5...3 ч (без перегонки нефти для получения нефти)	8...10 мин (без перегонки нефти для получения нефти)
Основные материальные затраты на 1 год выполнения анализов	$72 \cdot 4 \cdot 200 = 57,6$ тыс. долл.	газы (аргон, кислород) – 1 тыс. долл.

* Чрезвычайно опасен, может служить причиной пожара. Вреден для здоровья.

**Огнеопасен. Вреден для здоровья.

*** Кислота коррозионно-агрессивна. Вызывает сильные ожоги.

****Чрезвычайно огнеопасен. Вреден для здоровья.

В табл. 5.1 приведены сравнительные данные по обоим методам. Несмотря на то что потенциометрический титратор на порядок дешевле, дороговизна бифенила натрия ставит метод А на одну ценовую ступень с методом Б. (Расчеты проводились, учитывая периодичность определения органических хлоридов по ГОСТ 51858 – не реже одного раза в декаду, т. е. 72 пробы в год).

Анализируя все полученные данные, [26] приходят к выводу, что безопасным, экономичным и менее трудоемким является метод Б. Таким образом, контроль за содержанием ХОС в нефтях с применением современных технологий является актуальным и своевременным, а применение автоматической микрокулонометрической системы ECS-3000 (фирмы Thermo Euroglas B.V., Нидерланды) оказалось вполне оправданным и экономически выгодным.

5.4. Приложение 4

Метод 1 применим к определениям, выполняемым лабораторным методом или с использованием потоковых хроматографов. Он применим для анализа газов, не содержащих углеводородного конденсата, следующего состава (диапазон молярной доли, %):

- водород 0,01...0,5;
- гелий 0,01...0,5;
- кислород 0,1...0,5;
- азот 0,1...40;
- диоксид углерода 0,1...30;
- метан 50...100;
- этан 0,1...15;
- пропан 0,001...5.

Метод позволяет проводить определение состава природного газа. Полученные данные по составу используют для вычисления теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе.

Данный метод предусматривает применение двух колонок, устанавливаемых в один или два газовых хроматографа. Компоненты элюента первой колонки детектируются детектором по теплопроводности (ДТП), а компоненты элюента второй колонки – ДТП и пламенно-ионизационным детектором (ПИД), соединёнными последовательно.

Определение содержания азота, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_8 проводят методом газовой хроматографии с использованием двух колонок. Колонку с молекулярным ситом 13X, соединённую с детектором по теплопроводности (ДТП), используют для разделения и детектирования водорода, гелия, кислорода и азота, а колонку с Porapak R, которая подключена к последовательно соединённым ДТП и пламенно-ионизационным детекторам (ПИД), используют для разделения и детектирования азота, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_8 . Эти анализы выполняют независимо, а их результаты объединяют.

Метод 2 – прецизионный метод определения состава природного газа. Полученные данные по составу используют для вычисления теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе. Данный метод предусматривает применение двух последовательно соединённых колонок, помещённых в термостат газового хроматографа. Комбинация из двух колонок делает возможной использование приема обратной продувки. Все компоненты регистрируются детектором по теплопроводности (ДТП).

Настоящий стандарт устанавливает метод количественного газохроматографического определения содержания компонентов природного газа с использованием двух колонок. Метод применим к определени-

ям, выполняемым лабораторным методом или с использованием потоковых хроматографов. Он применим для анализа газов, содержащих компоненты в диапазонах молярной доли, %:

- азот 0,001...15,0;
- диоксид углерода 0,001...10;
- метан 75...100;
- этан 0,001...10,0;
- пропан 0,001...3,0;
- изобутан (2-метилпропан) 0,001...1,0;
- н-бутан 0,001...1,0;
- неопентан (2,2-диметилпропан) 0,001...0,5;
- изопентан (2-метилбутан) 0,001...0,5;
- н-пентан 0,001...0,5;
- гексаны + сумма всех углеводородов C_6 и выше 0,001...0,2.

Определение содержания азота, диоксида углерода, метана, этана, пропана, бутанов и пентанов проводят методом газовой хроматографии с использованием двух колонок (одной короткой и одной длинной) с DC-200 на Chromosorb PAW с использованием приема обратной продувки. Короткая колонка задерживает углеводороды тяжелее нормального пентана, которые в результате обратной продувки элюируются в виде составного пика C_{6+} . Длинная колонка используется для определения содержания азота, диоксида углерода, метана и углеводородов вплоть до нормального пентана. Определение осуществляется с помощью детектора по теплопроводности. Содержание кислорода, аргона, водорода и гелия этим методом не измеряется.

Метод 3 – метод определения состава природного газа. Полученные данные по составу используют для вычисления теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе.

В данном методе используется автоматическое переключение нескольких хроматографических колонок, выбранных по их разделяющей способности в отношении отдельных групп компонентов.

Настоящий стандарт устанавливает метод количественного газохроматографического определения содержания компонентов природного газа с использованием трёх колонок. Метод применим к анализу природного газа при ограниченном диапазоне значений молярной доли компонентов в непрерывном режиме при автоматической периодической градуировке для газовых проб, не содержащих углеводородного конденсата и/или воды. Он применим для анализа газов, содержащих компоненты в диапазонах молярной доли, %:

- азот 0,001...15,0;

- диоксид углерода 0,001 8,5;
- метан 75 100;
- этан 0,001 10,0;
- пропан 0,001 3,0;
- изобутан (2-метилпропан) 0,001 1,0;
- н-бутан 0,001 1,0;
- неопентан (2,2-диметилпропан) 0,001 0,5;
- изопентан (2-метилбутан) 0,001 ... 0,5;
- н-пентан 0,001 ... 0,5;
- гексаны + сумма всех углеводородов C_6 и выше 0,001 ... 1,0.

Определение азота, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_{6+} проводят методом газовой хроматографии на трёх колонках с использованием приемов переключения потока газа-носителя и обратной продувки.

Три хроматографические колонки соединяют двумя 6-портовыми кранами для управления вводом пробы и операциями по обратной продувке (в качестве альтернативы используется один 10-портовый кран), после разделения проба поступает на вход детектора по теплопроводности (ДТП), который используют для количественного определения компонентов. Газовая проба попадает в соединенные между собой хроматографические колонки, разделяющие компоненты по их температурам кипения: углеводороды C_6 и более тяжёлые удерживаются короткой колонкой 1; длинная колонка 2 удерживает углеводороды $C_3 \dots C_5$. Более лёгкие компоненты (азот, метан, диоксид углерода и этан) в неразделённом виде проходят в колонку с полимерной насадкой, пригодной для их разделения. Краном-переключателем автоматически изменяется направление движения газа-носителя. При обратной продувке колонки 1, расположенной как можно ближе к детектору, более тяжёлые углеводороды C_{6+} (определяемые как рекомбинированный «псевдокомпонент», а не суммированием результатов измерений содержания отдельных компонентов) выходят первыми и количественно определяются как один пик. Затем выходят разделенные на колонке 2 углеводороды $C_3 \dots C_5$ и количественно определяются ДТП. Наконец, с помощью повторного направления газа-носителя в колонку с полимерной насадкой проводится разделение лёгких компонентов, т. е. азота, диоксида углерода, метана и этана, которые количественно определяются детектором ДТП. Шестипортовый кран или соединяет эту колонку с потоком газа-носителя, или направляет его в обход во время измерения компонентов $C_3 \dots C_5$.

На колонках происходят следующие процессы разделения:

- Колонка 1 удерживает компоненты C_{6+} , анализируемые при обратной продувке в виде одного неразделенного пика.

- Колонка 2 разделяет пропан, изобутан, н-бутан, неопентан, изопентан и н-пентан (которые элюируются после того, как С₆ вышел из колонки 1).
- Колонка 3 удерживает и разделяет азот, метан, диоксид углерода и этан, которые элюируются после того, как н-пентан вышел из колонки 2.

Метод 4 – прецизионный метод определения состава природного газа. Полученные данные по составу используют для вычисления теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе.

Для реализации метода необходимо применение трёх колонок, установленных в два газовых хроматографа. Вследствие высокой разделительной способности используемых капиллярных колонок, компоненты, обычно не присутствующие в природном газе, но присутствующие в некоторых имитаторах природного газа, также могут быть обнаружены с помощью этого метода. Дополнительно для анализа имитаторов природного газа используют метанатор.

Настоящий стандарт устанавливает метод количественного газохроматографического определения содержания водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов С₁...С₈ в пробах природного газа с применением трёх капиллярных колонок. Он применим для анализа газов, содержащих компоненты в диапазонах молярной доли в %:

- гелий 0,002...0,5;
- водород 0,001...0,5;
- кислород 0,007...5;
- азот 0,007...40;
- метан 40...100;
- оксид углерода 0,001...1;
- диоксид углерода 0,001...10;
- ацетилен 0,001...0,5;
- этилен 0,001...0,5;
- этан 0,002...15;
- пропен 0,001...0,5;
- пропан 0,001...5;
- изобутан 0,0001...1;
- н-бутан 0,0001...1;
- 2,2-диметилпропан (неопентан) 0,0001...0,5;
- 2-метилбутан (изопентан) 0,0001...0,5;
- н-пентан 0,0001...0,5;
- циклопентан 0,0001...0,5;

- 2,2-диметилбутан 0,0001...0,5;
- 2,3-диметилбутан 0,0001...0,5;
- 2-метилпентан 0,0001...0,5;
- 3-метилпентан 0,0001...0,5;
- н-гексан 0,0001...0,5;
- бензол 0,0001...0,5;
- циклогексан 0,0001...0,5;
- гептаны 0,0001...0,5;
- метилциклогексан 0,0001...0,5;
- толуол 0,0001...0,5;
- октаны 0,0001...0,5;
- ксилолы 0,0001...0,5.

Методы 5 и 6 устанавливают методику выполнения измерений молярной доли компонентов осушенного газа газохроматографическим методом для применения в аналитических (испытательных) лабораториях и на узлах учета, контролирующих физико-химические показатели качества горючего природного газа, диапазон молярной доли компонентов (в %) которого находится в следующих пределах:

- метан 40...99,97;
- этан 0,001...15;
- пропан 0,001...6,0;
- изо-Бутан 0,001...4,0;
- н-Бутан 0,001...4,0;
- изо-Пентан 0,001...2,0;
- н-пентан 0,001...2,0;
- неопентан 0,0005...0,05;
- гексаны 0,001...1,0;
- гептаны 0,001...0,25;
- октаны 0,001...0,05;
- бензол 0,001...0,05;
- толуол 0,001...0,05;
- диоксид углерода 0,005...10,00;
- гелий 0,001...0,5;
- водород 0,001...0,5;
- кислород 0,005...2,0;
- азот 0,005...15.

Методы 5 и 6 позволяют зафиксировать и измерить содержание попавшего в пробу воздуха. В том случае, если не требуется измерение

молярной доли кислорода, проводят измерение суммарной молярной доли азота и кислорода как одного компонента со свойствами азота.

Метод 5 позволит измерить содержание в природном газе всех основных компонентов. Учитывая незначительное содержание гелия и водорода в природном газе, допускается не проводить их определение при рутинных измерениях, а учитывать молярную долю указанных компонентов как условно-постоянную на определенный период времени.

По методу 6 все углеводороды, более тяжёлые, чем н-пентан, рассматриваются как единый «псевдокомпонент» C_{6+} высшие, который измеряется как один компонент со свойствами н-гексана.

В случае если используемый метод не позволит проводить измерение молярной доли отдельных компонентов (неизмеряемые компоненты, к числу которых могут относиться гелий, водород, серосодержащие компоненты, оксид углерода, метанол и др.), информация об их содержании должна быть получена из других источников и учтена при расчете компонентного состава пробы природного газа. Информация о содержании неизмеряемых компонентов должна проверяться с установленной (оговоренной в договоре поставки) периодичностью и приниматься в течение установленного периода времени как условно постоянная.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков. А.А., Чухарева Н.В. Физико-химические основы процессов транспорта и хранения нефти и газа: учебное пособие для вузов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. –164 с.
2. Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. и др. Химия нефти и газа: учебное пособие для вузов. – 3-е изд., доп. и испр. – СПб: Химия, 1995. – 448 с.
3. Эмирджанов Р.Т., Лемберанский Р.А. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии: учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1989. – 192 с.
4. Рид Р., Праусниц Д., Шервурд Т. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
5. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Изд-во «Техника», ТУМА ГРУПП, 2007. – 288 с.
6. Пархоменко В.Е. Технология переработки нефти и газа: учебник. – М.: Изд-во ГНТИ нефтяной и горно-топливной литературы, 1953. – 459 с.
7. Чибиряев А.М., Резников В.А. Практикум по органической химии. Лабораторные работы. Выпуск 1: учебное пособие. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2005. – 152 с.
8. www.newchemistry.ru/glossary/glossary.php?gloss_id=2633
9. organicsynthesis.ru/2008/07/absorbciya/
10. Сваровская Н.А. Подготовка, транспорт и хранение скважинной продукции: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 268 с.
11. Трубопроводный транспорт нефти: учебник для вузов / Г.Г. Васильев, Г.Е. Коробов, А.А. Коршак и др.; под ред. С.М. Вайнштока. – М.: ООО «Недра-Бизнес-центр», 2002. – Т. 1 – 407 с.
12. Эксплуатация магистральных газопроводов: учебное пособие / под общей ред. Ю.Д. Земенкова. – Тюмень: Изд-во «Вектор Бук», 2002. – 528 с.
13. www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4630.html
14. Кузяков Ю.А., Семенко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа: учебное пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 268 с.
15. Золотов, Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. Книга 2. Методы химического анализа: учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 503 с.
16. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия: учебное пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1980. – 272 с.
17. <http://www.fizlabpribor.ru/index.html>

18. Р.Н. Насиров, А.С. Кожабаяев, М.К. Калинин. Результаты изучения характеристик нефтей междуречья Волги-Урала методом ЭПР// Геология нефти и газа, 1992. – № 3, электронная версия.
19. Золотов, Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – 361 с.
20. Д.И. Голиков. По технологиям XXI века // Трубопроводный транспорт нефти. – № 10. – 2005. – С. 21–23.
21. ГОСТ 81858–2002. Нефть. Общие технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 7 с.
22. А.С. Башкин. Опыт эксплуатации СИКН № 443. // Трубопроводный транспорт нефти. № 8. – 2007. – С. 26–27.
23. Н.В. Чухарева, А.В. Рудаченко. Исследование углеводородных систем при определении их количественных характеристик в системе магистральных трубопроводов: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008.
24. ГОСТ 2517–85. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 34 с.
25. И.И. Климов, Д.С. Баев. Особенности сдачи нефти в регионе Средней Волги // Трубопроводный транспорт нефти. – № 4. – 2007. – 21 с.
26. А.В. Дружинина, Т.В. Новикова. Сравнение методов определения органических хлоридов в нефти // Трубопроводный транспорт нефти. № 2. – 2008. – С. 16–18.
27. ГОСТ 1437–75. Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы. Переиздание. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 13 с.
28. ГОСТ Р 51947–2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 9 с.
29. ГОСТ 21534–76. Нефть. Методы определения содержания хлористых солей. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 19 с.
30. ГОСТ 6370–83. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 9 с.
31. ГОСТ 1756–2000. Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 19 с.
32. ГОСТ Р 52340–2005. Нефть. Определение давления паров методом расширения. – М.: Изд-во ФГУП «Стандартинформ», 2005 – 11 с.
33. Морозов В.С. Новый метод определения давления насыщенных паров нефти и его приборное обеспечение в рамках введения ГОСТ Р 51858–2002// Вестник Lab.ru. – 2003.

34. ГОСТ Р 52247–2004. Нефть. Методы определения хлорорганических соединений. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 40 с.
35. Козобкова Н.А., Афанасьева Е.А. Экспресс-методы анализа нефти // Трубопроводный транспорт нефти. – № 2. – 2008. – С. 35–37.
36. ГОСТ 2477–65. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 9 с.
37. ГОСТ 3900–85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 37 с.
38. ГОСТ Р 51069–97. Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 7 с.
39. ГОСТ 2177–99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 23 с.
40. ГОСТ 11851–85. Нефть. Метод определения парафина. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 6 с.
41. ГОСТ Р 50802–95. Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов. – М.: Изд-во стандартов, 1995 – 7 с.
42. Шабалина Т.Н., Занозина И.И., Елашева О.М., Занозин И.Ю., Тыщенко В.А., Бабинцева М.В., Дискина Д.Е. Экспресс-методы прогнозирования содержания серы и органического хлора в светлых нефтяных фракциях при мониторинге нефтесырья НПЗ // Тезисы Международного форума «Аналитика и аналитики». Воронеж. – 2003. – 539 с.
43. www.chromatograf.ru/cgi-bin
44. <http://chemister.pp.ru/Chemie/GC-detectors.htm>
45. Власов В.И. Конкурентные позиции российской нефти // Трубопроводный транспорт нефти. – № 12. – 2007. – С. 37–39.
46. Трубопроводный транспорт нефти: учебник для вузов / С.М. Вайншток, А.В. Новоселов, А.Д. Прохоров и др. М.: ООО «Недра-Бизнес-центр», 2002. – Т. 2. – 621 с.
47. МИ 2837–2003. Приемо-сдаточные пункты нефти. Метрологическое и техническое обеспечение. – М.: Изд-во Госстандарт России, 2003. – 41 с.
48. Р 50.2.040–2004. Метрологическое обеспечение учета нефти при ее транспортировке по системе магистральных нефтепроводов. М.: Изд-во Госстандарт России, 2004. – 66 с.
49. МИ 2775–2002. Порядок метрологического и технического обеспечения промышленной эксплуатации систем измерений количества и показателей качества нефти, трубопоршневых поверочных установок и средств измерений в их составе. – М.: Изд-во «Стандартинформ», 2002. – 18 с.

50. ГОСТ 5542–87. Газы природные горючие для промышленного и коммунально-бытового назначения. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 6 с.
51. ОСТ 51.40–93. Газы горючие природные, поставляемые и транспортируемые по магистральным газопроводам. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 4 с.
52. ГОСТ 57577–2000. Газ природный топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 8 с.
53. Кальнин И.М., Лазарев Л.Я. и др. Перспективы производства сжиженного природного газа как основы для развития инфраструктуры по обеспечению автотранспорта и населения Московской области моторным и бытовым топливом // <http://www.ekip-gas.ru/lng/9/lng1.shtml>
54. ГОСТ 27578–87. Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2000. – 9 с.
55. ГОСТ 20448–90. Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 7 с.
56. ГОСТ Р 52087–2003. Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 8 с.
57. ГОСТ 18917-82. Газ природный горючий. Методы отбора проб. М.: Изд-во стандартов, 1988. – 7 с.
58. Брюханов О.Н., Жила В.А. Природные и искусственные газы: учебник. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 208 с.
59. ГОСТ Р (ИСО 10715:1997). Газ природный. Руководство по отбору проб. М.: Изд-во «Стандартинформ», 2006. – 62 с.
60. ГОСТ Р 8.577–2000. Теплота объемная сгорания природного газа. Общие требования к методам определения. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 14 с.
61. ГОСТ 22667–82. Газы горючие природные. Расчетный метод определения теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 5 с.
62. ГОСТ 23781–87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 15 с.
63. ГОСТ 17310–2002. Газы. Пикнометрический метод определения плотности. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 18 с.
64. ГОСТ 22387.4–77. Газ для коммунально-бытового потребления. Метод определения содержания смолы и пыли. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 2 с.

- 65. ГОСТ 20061–84. Газы горючие природные. Метод определения температуры углеводородов. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 4 с.
- 66. ГОСТ 20060–83. Газы горючие природные. Методы определения содержания водяных паров и точки росы влаги. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 16 с.
- 67. www.artvik.ru
- 68. ГОСТ 22387.2–97. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 33 с.
- 69. ГОСТ 22387.5–77. Газ для коммунально-бытового потребления. Метод определения интенсивности запаха. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 5 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ	4
1.1. Перегонка углеводородов	6
1.2. Экстракция углеводородов	17
1.3. Абсорбция углеводородов	18
1.4. Кристаллизация углеводородов	18
1.5. Адсорбция углеводородов	20
1.6. Диффузия.....	21
1.7. Влияние углеводородного состава нефти на свойства нефтепродуктов	22
2. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ	24
2.1. Спектральные методы исследования углеводородов	24
2.1.1. Молекулярная спектроскопия	25
2.1.2. Атомная спектроскопия	38
2.1.3. Радиоспектроскопические методы.....	41
2.2. Хроматографические методы исследования углеводородов	48
2.2.1. Аппаратура для хроматографирования образцов.....	52
2.2.2. Жидкостная колоночная и газовая хроматография.....	62
2.3. Масс-спектрометрические методы исследования углеводородов.....	65
3. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ТОВАРНОЙ НЕФТИ В СИСТЕМЕ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ	70
3.1. Показатели качества нефти, контролируемые при приемо-сдаточных операциях магистральных нефтепроводов ...	72
3.2. Отбор проб.....	77
3.3. Блок измерения качества нефти	89
3.3.1. Анализаторы качества непрерывного действия	92
3.3.2. Пример измерения параметров качества товарной нефти на узле учета Восточной нефтяной компании	112
3.4. Контрольно-аналитические лаборатории.....	127
3.4.1. Термины и определения	127
3.4.2. Общие требования	129
3.4.3. Журналы контрольно-аналитической лаборатории	132
3.5. Методы и оборудование для определения показателей качества нефти в контрольно-аналитической лаборатории	133
3.5.1. Определение массовой доли серы в нефти	134
3.5.2. Определение массовой доли воды в нефти	139
3.5.3. Определение массовой концентрации хлористых солей в нефти	145
3.5.4. Определение доли механических примесей в нефти	147
3.5.5. Определение давления насыщенных паров нефти.....	149
3.5.6. Определение массовой доли органических хлоридов в нефти	154

3.5.7. Определение плотности товарной нефти	160
3.5.8. Определение выхода фракций нефти	164
3.5.9. Определение массовой доли парафина в нефти	168
3.5.10. Определение массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти	169
3.5.11. Определение вязкости нефти.....	172
3.6. Примеры показателей качества товарной нефти месторождений Томской области.....	174
4. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ГАЗА В СИСТЕМЕ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ.....	179
4.1. Технические требования к качеству газов, поставляемых в систему магистральных трубопроводов и сдаваемых потребителю	182
4.1.1. Показатели качества газа в соответствии с нормативно-технической документацией.....	182
4.1.1.1. Показатели качества природного газа по ГОСТ 5542-87.....	183
4.1.1.2. Показатели качества природного газа по ОСТ 51.40-93	185
4.1.1.3. Показатели качества природного компримированного газа по ГОСТ 27577-2000	186
4.1.1.4. Показатели качества сжиженных углеводородных газов по ГОСТ 20448-90, ГОСТ 27578-87, ГОСТ Р 52087-2003.....	188
4.1.2. Примеры паспортов качества на природные горючие газы	196
4.1.3. Среднестатистические данные показателей качества природного газа на территории Российской Федерации.....	200
4.2. Отбор проб природного газа для определения качественных характеристик	200
4.2.1. Методы отбора проб	202
4.2.2. Места отбора проб горючего природного газа	203
4.2.3. Требования к пробоотборным линиям	205
4.2.4. Характеристика пробоотборников и вспомогательного оборудования	208
4.2.5. Примеры пробоотборников	210
4.2.6. Примеры поглотительных сосудов	212
4.3. Методы оценки качества природного газа.....	213
4.3.1. Определение низшей теплоты сгорания природного газа, относительной плотности и числа Воббе.....	214
4.3.1.1. Определение теплоты сгорания.....	214
4.3.1.2. Определение относительной плотности	217
4.3.1.3. Число Воббе	218
4.3.2. Определение состава углеводородных газов методом хроматографии	218
4.3.2.1. Отбор проб для периодических анализов газа методом хроматографии	221

4.3.2.2. Отбор проб для непрерывного анализа газа методом хроматографии.....	222
4.3.2.3. Средства измерений газа методом хроматографии	222
4.3.2.4. Определение кислорода, азота, водорода, гелия и $C_1...C_6$	224
4.3.2.5. Определение углеводородов $C_4...C_8$ при малом их содержании	226
4.3.3. Определение содержания механических примесей	229
4.3.4. Определение температуры точки росы углеводородов	229
4.3.5. Определение содержания водяных паров и точки росы.....	231
4.3.5.1. Измерение влажности природного газа	231
4.3.5.2. Метод определения содержания водяных паров и точки росы влаги	233
4.3.5.3. Измерение влажности газа поточными измерительными приборами	243
4.3.5.4. Анализаторы температуры точки росы	244
4.3.5.5. Электролитические анализаторы на основе пятиоксида фосфора	246
4.3.5.6. Емкостные анализаторы на основе Al_2O_3 или SiO_2	248
4.3.5.7. Анализаторы влажности на основе кварцевого кристалла	250
4.3.6. Определение массовой концентрации сероводорода и меркаптановой серы	251
4.3.7. Определение интенсивности запаха	254
4.4. Порядок составления актов сдачи-приемки природного газа.....	255
5. ПРИЛОЖЕНИЯ.....	257
5.1. Приложение 1	257
5.2. Приложение 2.....	259
5.3. Приложение 3.....	270
5.4. Приложение 4.....	275
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	281

Учебное издание

ЧУХАРЕВА Наталья Вячеславовна
НОВИКОВ Александр Автономович

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В СИСТЕМЕ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

Учебное пособие

Редактор *О.Н. Свинцова*
Компьютерная верстка *Д.В. Сотникова*
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*

Подписано к печати 29.12.2009. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать Херох. Усл.печ.л. 16,81. Уч.-изд.л. 15,20.
Заказ 245-10. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО



ТПУ, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел/факс: +7 (3822) 56-35-35, www.tpu.ru