

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ВНУТРІШНІХ СПРАВ  
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

**Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки**

**ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ**

з навчальної дисципліни  
«Фізико-хімічні методи аналізу та технологія пально-мастильних матеріалів»  
вибіркових компонент  
освітньо-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

**272 Авіаційний транспорт**  
**(Технології робіт та технологічне обладнання аеропортів)**

**за темою № 5 - Методи аналізу сирової нафти та підготовка нафти до  
випробувань**

**Кременчук 2023**

**ЗАТВЕРДЖЕНО**

Науково-методичною радою  
Харківського національного  
університету внутрішніх справ  
Протокол від 30.08.2023 № 7

**СХВАЛЕНО**

Методичною радою  
Кременчуцького льотного коледжу  
Харківського національного  
університету внутрішніх справ  
Протокол від 28.08.2023 № 1

**ПОГОДЖЕНО**

Секцією науково-методичної ради  
ХНУВС з технічних дисциплін  
Протокол від 29.08.2023 № 7

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 28.08.2023 № 1

**Розробник:**

*Викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, спеціаліст вищої категорії, викладач - методист Давітая О. В.*

**Рецензенти:**

- 1. Доцент кафедри автомобілів та тракторів Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, к.т.н., доцент Павленко О. В.;*
- 2. Професор навчального відділу КЛК ХНУВС, к.х.н., доцент Козловська Т. Ф.*

### План лекції

1. Вміст в нафті розчинених газів. Використання хроматографічного аналізу.
2. Вміст води в нафті та нафтопродуктах.
3. Зневоднення та знесолення нафти.
4. Вміст солей в нафті.
5. Механічні домішки в нафті та нафтопродуктах.

### Рекомендована література:

#### Основна

1. Братичак М. М., Гунька В. М. Хімія нафти та газу : підручник. Львів : Львівська політехніка, 2020. 448 с. . URL : <https://odnb.odessa.ua/vnn/book/2491> (дата звернення: 19.07.2023).
2. Братичак М. М., Гринишин О. Б. Технологія нафти та газу. навчальний посібник. Львів: Львівська політехніка, 2013. 180 с.  
URL :<https://vlp.com.ua/node/10089> (дата звернення: 10.07.2023).
3. Властивості нафти та нафтопродуктів. Ч.1 : навч. посіб. / О.В. Давітая та ін. Кременчук, 2019. 74 с. URL:[http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe](http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe) (дата звернення: 25.07.2023).
4. Основи хімії і фізики горючих копалин / Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В. Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. 640 с.  
URL:<https://core.ac.uk/download/pdf/161786962.pdf> (дата звернення: 10.08.2023).

#### Додаткова

5. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу / Циганок Л. П., Бубель Т. О., Вишнікін А. Б., Вашкевич О. Ю. Дніпропетровськ : ДНУ ім. О.Гончара, 2014. 252 с. URL:[http://library.dnu.dp.ua/Methodichki/analit\\_chimija.pdf](http://library.dnu.dp.ua/Methodichki/analit_chimija.pdf) (дата звернення: 10.08.2023).
6. Аналітична хімія і методи аналізу / Масленко С. М., Величко В. В., Великонська Н. М., Перескока В.В. : навч. посіб. Дніпропетровськ : НМетАУ. 2011.162 с. URL: [https://nmetau.edu.ua/file/analithimiya\\_i\\_metodi\\_analizu.2011.pdf](https://nmetau.edu.ua/file/analithimiya_i_metodi_analizu.2011.pdf) (дата звернення: 10.08.2023).

### Текст лекції

Відібрана для досліджень проба нафти містить розчинені гази, різні кількості води, солей та механічних домішок. Тому першим завданням дослідження є визначення концентрацій цих домішок та їх видалення із складу нафти.

#### **1. Вміст розчинених в нафті газів. Використання хроматографічного аналізу.**

Важним методом аналізу індивідуального складу розчинених газів є газорідина хроматографія.

Хроматографічний аналіз відомий з 1903 р., коли російський ботанік М.С. Цвет здійснив розподіл пігментів хлорофіла листя (жовтого та зеленого) за допомогою адсорбентів. В даний час існує безліч різновидностей хроматографічного аналізу, що відрізняються як методикою проведення, так і апаратним оформленням. Сутність хроматографічного методу-розподіл компонентів досліджуваної суміші за допомогою розподілення їх між двома фазами - нерухомою і рухомою, до речі рухома фаза постійно проходить крізь нерухому. Нерухома фаза може бути твердою або рідкою, рухома - рідкою або газоподібною. У разі використання твердої нерухомої фази (адсорбента) хроматографія є адсорбційною. При цьому якщо рухома фаза газова, метод носить назву адсорбційна газова хроматографія (ГАХ), якщо рухома фаза - рідина, - адсорбційна рідинна хроматографія (РАХ). В основі адсорбційної хроматографії лежить неоднакова адсорбуємість розділених речовин на твердій поверхні адсорбента. У якості адсорбентів використовують цеоліти, силікагелі, оксид алюмінію, активоване вугілля, графітовану сажу, полімерні та інші матеріали, тобто пористі речовини з добре розвиненою поверхнею. Вибір адсорбента (адсорбентів) залежить від завдань дослідження, складу та властивостей аналізованого примірника.

Аналізуючи суміш, пропускають через шар адсорбенту, після чого проводять витиснення (десорбцію) адсорбованих компонентів розчинником (розчинниками). При цьому спочатку десорбуються та виводяться найменш прочно утримувані адсорбентом компоненти, а потім, речовини, адсорбовані більше, і в останню чергу – найбільше адсорбовані компоненти. В якості десорбентів при аналізі методом РАХ широко використовують алкани нормальної будови ( $C_6$ ,  $C_7$ ), бензол, етанол, ацетон, хлороформ та інші речовини, а також їх суміші.

При аналізі методом ГАХ витиснення компонентів суміші з поверхні адсорбента здійснюється не за допомогою рідини - розчинника, а за допомогою газу, називаного газом-носієм. Більше всього в якості газу-носія використовує азот, гелій, аргон, водень.

В основі рідинної хроматографії лежить поглинання компонентів розділюваної суміші рідиною (нерухомою фазою), відмінними у розчинності, у значеннях коефіцієнтів розподілу між двома факторами, що існують – двома рідинами або рідиною та газом.

У залежності від агрегатного стану рухомої фази відрізняють газорідинну (ГРХ) та рідинно-рідинну (РРХ) хроматографію.

Ідентифікація та визначення вмісту окремих компонентів вуглеводневих газів проводять, як правило, з використанням газорідинної хроматографії. ГРХ за порівнянням з іншими методами аналізу має ряд переваг, найбільш важливих з яких є наступні:

висока універсальність по відношенню до розділених компонентів, широкий вибір речовин, які можуть бути використані в якості нерухомої рідкої фази;

висока розділяюча здатність;

висока чутливість методу, що дозволяє визначити речовини, концентрація яких дуже низька;

порівняльно малий час проведення аналізу;

аналіз достатньо високої точності;

малий об'єм проб, необхідних для аналізу.

Хроматографічний аналіз проводить на спеціальних приборах-хроматографах. Хроматограф складається із наступних основних вузлів: хроматографічної колонки, детектора, рахівника (регулятора) швидкості потоку, пристроїв для вводу проби аналізованої проби та газу-носія.

Принципову (функціональну) схему аналітичного лабораторного газового хроматографа наведено на рис. 1.

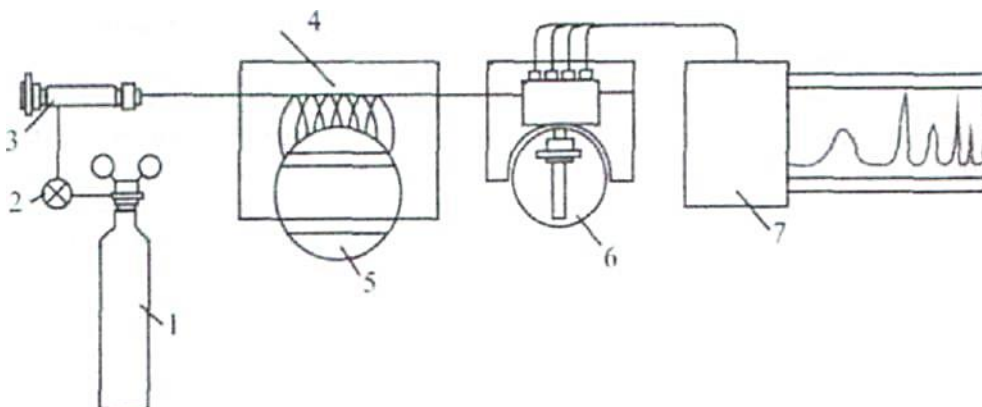


Рис. 1 - Принципова схема газового хроматографа: 1 - балон з газом-носієм;  
2 - регулятор витрати; 3 - місце введення проби (кран-дозатор, випарник);  
4 - термостат; 5 - колонка; 6 - детектор; 7 - реєстратор

Газ-носієв з балона високого тиску (1) через регулятор витрати (2), захопивши з крана-дозатора або випарника пробу аналізованої суміші, надходить до хроматографічної колонки (5). Після колонки газ-носієв разом з компонентом суміші потрапляє в детектор (6) і надалі - в атмосферу. Зміна фізичних або фізико-хімічних властивостей бінарних сумішей (компонент-газ-носієв порівняно з чистим газом-носієм) в детекторі перетворюється на електричний сигнал, який реєструється самописцем (7). Постійну температуру колонки і детектора підтримують термостати (4).

Сучасні хроматографи складаються з аналітичного блоку і станції управління, контролю і обробки хроматографічної інформації, які забезпечують комп'ютери і спеціальна програма. Один комп'ютер може працювати в реальному часі з декількома аналітичними блоками. Хроматограф повністю автоматизований, починаючи від введення проби і закінчуючи обробкою хроматографічної інформації. Реалізовані функції автоматичного регулювання температури термостатів, витрат газу-носія і допоміжних газів, автоматичного запалювання детекторів і контролю за горінням полум'я в процесі роботи і вимірювання сигналів детекторів.

*Дозуючі пристрої.* На ефективність розділення впливає величина і спосіб введення проби в хроматограф. Під час введення проби необхідно забезпечити

ідентичність її складу з аналізованою сумішшю. Порушення ідентичності може спричинити втрата частини проби під час її введення в колонку (наприклад, через випаровування), наявністю в дозаторі застоїв ("мертвих") зон та іншими причинами.

Розмір проби вибирають з урахуванням чутливості детектора і сорбційної ємності колонки. Пробу потрібно вводити в колонку якомога миттєво, аби зменшити розмивання піків на хроматограмі і не порушити встановлений режим хроматографа.

Для дозування і введення газоподібних сумішей застосовують крани-дозатори. Об'єм змінних каліброваних петель дає змогу вводити проби від 0,1 до 10 мл.

Рідкі проби вводять в колонку за допомогою спеціальних мікрошприців через термостійке гумове ущільнення випарника. Об'єм проби залежить від типу детектора і коливається в межах 0,1-50 мкл.

*Хроматографічні колонки.* Розрізняють три основні типи аналітичних колонок - насадкові (набивні), мікронасадкові та капілярні (рис. 2).

Ефективність роботи насадок колонок залежить від типу і кількості рідкої фази, розміру частинок твердого носія і методу заповнення колонки.

Капілярні колонки для ГРХ - це трубки діаметром 0,2-0,5 мм, внутрішні стінки яких покриті тонким шаром рідкої фази. Довжина таких колонок від 10 до 100-200 м. Ефективність капілярних колонок доходить до 1000 теоретичних тарілок на метр довжини.

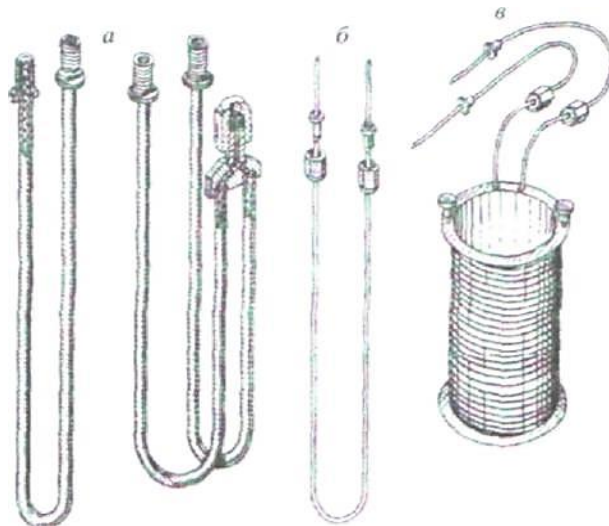


Рис. 2 - Хроматографічні колонки: а - насадкові; б - мікронасадкові, в – капілярні

У хроматографічних колонках відбувається безпосередньо процес розділення компонентів суміші. Колонки бувають насадковими і капілярними. Насадкові колонки представляють собою металеві (іноді скляні) трубки довжиною до кількох метрів і діаметром 4-8 мм, свернуті в спіраль. У разі ГАХ колонку заповнюють тонкозмеленим твердим адсорбентом. У випадку ГРХ у колонку розміщують інерційний твердий носій (у вигляді порошку), на якому нанесена нерухома рідка фаза. У якості носія використовують вогнеупорну

цеглу, глину, крупнопористе скло та ін., а в якості нерухомої фази - малолетючі рідини. Розрізняють селективну та неселективну рідкі фази. На неселективних фазах розділення речовин відбувається незалежно від їх хімічної природи, лише відповідно до температур кипіння. У якості таких фаз використовують неполярні або малополярні рідини. Селективні фази володіють здатністю вибірково утримувати вуглеводні різних класів. Це різні полярні речовини.

Крім звичайних, насадкових існують ще капілярні колонки, що представляють собою металеві капіляри довжиною до кількох десятків, а іноді і сотень метрів (більше всього 50—80 м) і діаметром 0,25—0,35 мм. У цих колонках нерухому рідинну фазу наносять безпосередньо па внутрішні стінки капіляра. Завдяки великій довжині капілярні колонки значно більш ефективніші, ніж насадочні.

При довжині до 200 м ефективність капілярних колонок може досягти  $10^6$  теоретичних тарілок.

При виконанні аналізу аналізуємо суміш вводять в хроматограф за допомогою шприцу або спеціального дозуючого пристрою, а потім вона підхоплюється газом-носієм і входить в колонку. Рухаючись в колонці, компоненти суміші розподіляються по її довжині у залежності від їх розчинності в нерухомій рідинній фазі та летучості, утворюючи окремі зони. Виходять з колонки компоненти суміші через різний час, а після виходу з колонки потрапляють в детектор.

**Детектори.** Хроматографічний детектор - це пристрій, призначений для якісного і кількісного визначення компонентів аналізованої суміші, що виходять з колонки в потоці газу-носія.

У газовій хроматографії частіше використовують диференціальні детектори, які, на відміну від інтегральних, вимірюють миттєву концентрацію компонента в потоці газу-носія.

Наразі створено кілька десятків типів детекторів. У сучасних хроматографах застосовують детектори, що використовують деякі фізичні властивості газу, а саме: теплопровідність, густина, теплота згоряння, здатність молекул газу йонізуватися тощо. Принцип роботи всіх детекторів ґрунтується на відмінностях фізичних властивостей газу-носія, з одного боку, і компонентів газу, з іншого.

Якщо через детектор проходить тільки газ-носіє, то детектор не реагує (його сигнал дорівнює нулю), як тільки починає надходити газ-носіє з будь-яким компонентом аналізованої суміші, то виникає сигнал, пропорційний до концентрації компонента в газі-носії.

**Катарометр.** Один з найвикористовуваніших детекторів - детектор за теплопровідністю або катарометр. У ньому для виявлення в потоці газу-носія компонентів проби використовують відмінність теплопровідності газу-носія і компонента. Типова конструкція являє собою масивний металевий корпус (6) (рис. 5), в якому є дві камери: порівняльна (1) і вимірювальна (2).

У них знаходяться дровові або напівпровідникові опори (відповідно  $R_1$  і  $R_2$ ) з великими температурними коефіцієнтами, що становлять два плеча схеми

моста Уїтстона. Схема моста знаходиться під постійним струмом, але, на відміну від традиційних мостових вимірювань, сила струму велика, внаслідок чого опори ( $R_3$  і  $R_2$ ) нагріваються, і їхня температура є вищою ніж металевих стінок камер, які її оточували. Частина тепла нагрітих опорів передається навколишнім стінкам завдяки теплопровідності газу-носія. За сталих умов нагрівання опорів (постійна величина сили струму детектора), постійної витрати газу-носія (підтримуваній регулятором) і постійної температури корпусу детектора (для цього його термостатують) через деякий час в обох камерах встановиться теплова рівновага, за якої опори  $R_3$  і  $R_2$  матимуть постійну температуру, що перевищує температуру стінок детектора зазвичай на 30-50 °С. Величина цих опорів також буде постійною і встановиться рівновага вимірювальної схеми моста Уїтстона.

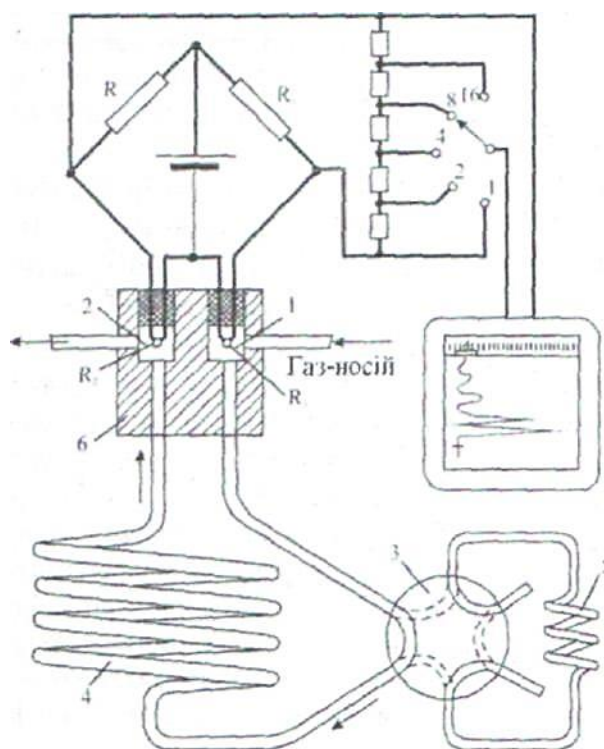


Рис. 3 - Принципова схема хроматографа з детектором за теплопровідністю:

- 1 - порівняльна камера детектора; 2 - вимірювальна камера детектора;  
3 - місце введення проби (кран-дозатор); 4 - колонка; 5 - пробовідбірна ємність; 6 - корпус детектора

Таку рівновагу фіксує реєстратор у вигляді "нульової лінії", - так відбуватиметься, доки всі перераховані чинники будуть незмінними, доки через обидві камери проходить тільки газ-носіє з певною теплопровідністю. Коли з колонки виділиться перший компонент проби, який має іншу величину теплопровідності ніж газ-носіє, то і суміш його з газом-носієм матиме іншу теплопровідність.

Суміш, потрапляючи до вимірювальної камери детектора, змінює її тепловий режим, температура плеча моста  $R_2$  змінюється, а, отже, змінюється його опір, і рівновага схеми порушується (міст розбалансується) - це і зафіксує



реєстратор як відхилення його показчика. За деякий час з колонки знову виходитиме тільки газ-носіє, відновлюючи початкові умови у вимірювальній камері. Показчик реєстратора поступово повернеться до свого попереднього положення, а на стрічці приладу залишиться крива у вигляді піка. Вихід з колонки наступного компонента проби створить такий самий характер змін у вимірювальній камері і буде записаний новий пік і т. д. Це триватиме, доки через колонки не вийдуть усі складові досліджуваної проби. Результатом досліджень стане записана крива у вигляді ряду піків (хроматограма).

*Полуменево-йонізаційний детектор.* Принцип дії полуменево-йонізаційного детектора полягає в тому, що більшість органічних речовин під час горіння в повітряно-водневому полум'ї утворюють заряджені частинки.

Йони, що утворюються під час згоряння органічної речовини, рухаються до циліндричного платиного електрода (катода), що розташований навколо пальника (рис. 4). Концентрацію йонів визначають вимірюванням електричної провідності полум'я між катодом і анодом. Концентрація йонів прямо пропорційна до кількості атомів карбону, що надходять у полум'я. Суто воднєве полум'я має дуже низьку електричну провідність.

Полуменево-йонізаційний детектор набагато чутливіший, ніж детектор за теплопровідністю, дає змогу виявляти до  $10^{-10}$  г карбону/с (швидкість потоку атомів карбону). Цей детектор чутливий тільки до сполук, які йонізуються у полум'ї, тобто до карбонвмісних сполук з С-С і С-Н зв'язками. Детектор не чутливий до неорганічних газів ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CS_2$ ).

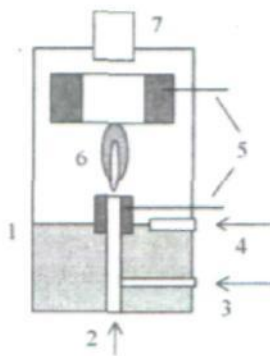


Рис. 4 - Схема полуменево-йонізаційного детектора:  
1 - корпус; 2 - вхід рухомої фази після колонки; 3 - подача водню;  
4 - подача кисню; 5 - електроди; 6 - полум'я; 7 - вихід газів

Застосовуються й інші види детекторів.

1. Детектор за теплою згорання (термохімічний) використовує ефект теплоти згорання компонентів аналізованої проби в присутності каталізатора - платиного дріт'яного опору, який є одночасно і чутливим елементом детектора. Конструкція детектора за теплою згорання аналогічна конструкції детектора за теплопровідністю. Газом-носієм може слугувати тільки повітря або кисень, які забезпечують горіння газів. Платинові дроти, які іноді називають філаментами, розжарюються до температури 800-900 °С. Вони також перебува-

ють у порівняльній і вимірювальній камерах і є плечовими опорами схеми моста Уїтстона. Чутливість цих детекторів залежить від теплового ефекту горіння, повноти згоряння, втрат тепла у довкілля, каталітичної активності платини, з якої виготовлено філаменти, та від інших чинників.

2. Детектор за густиною газів (денситометричний). У цьому детекторі використовується відмінність густини газу-носія і компонентів аналізованої проби. Для кращого реагування детектора на зміну потоків газу необхідно, щоб тепло відводилося від його чутливих елементів не завдяки теплопровідності газу, а завдяки його теплоємності. Тому як газ-носії доцільно використовувати не гелій і водень (як у випадку детектора за теплопровідністю), а повітря, азот, аргон та інші гази з малим відношенням їхньої теплопровідності до теплоємності.

Коли до вимірювальної камери замість газу-носія почне надходити його суміш з компонентом проби, густина якої інакша, зміниться і різниця величини потоків через камери, що спричинить різне відведення тепла від опорів, і вимірювальний міст розбалансується. Вихідна напруга є пропорційною добутку різниці густини газу-носія й аналізованої речовини на концентрацію останнього у вимірювальній камері детектора. Чутливість детекторів цього типу залежить від тиску і температури: з підвищенням тиску різниця густини збільшується і відповідно збільшується чутливість; з підвищенням температури різниця густини зменшується, і чутливість детектора падає відносно абсолютної температури.

## **2. Вміст води в нафтах і нафтопродуктах**

Діапазон вмісту води в нафті широкий і може змінюватися від десятих долей до 60% і більше.

Вода в нафті може бути у трьох формах: розчинна, диспергована та вільна. Вміст розчиненої води залежить в основному від хімічного складу нафти та нафтопродуктів та температур. З підвищенням температури розчинність води збільшується в усіх вуглеводнях. Найбільша розчинна здатність по відношенню до води мають ароматичні вуглеводні. Чим вище вміст в нафті ароматичних вуглеводнів, тим вище в ній розчинність води.

При зниженні температур розчинення води в нафті і нафтопродуктах і зменшується і вода може виділятися у вигляді дисперсних частин, утворюючи водонафтові емульсії. У монодисперсних емульсіях вміст води може доходити до 74%. У реальних умовах водонафтові емульсії є полідисперсними. У нафтах, поступаючих зі збірних пунктів на установки зневоднення та знесолення, розміри глобул води знаходяться в межах від 3-5 до 7-10 мкм. Ці розміри залежать від гідродинамічних та інших умов добутоків нафти, а також рівня обводнення пласта. Розміри глобула протягом року для однієї тієї ж скважини можуть змінюватися в межах 5-12 мкм. Вміст води в нафті може доходити до 97%, однак більшість нафт утворюють з водою достатньо стійкі емульсії із вмістом води не більше 60%. Залишок води знаходиться у вільному стані і легко відстоюється.

Важним показником нафтових емульсій є їх стійкість, тобто. Здатність протягом тривалого часу не руйнуватися. Агрегативна стійкість нафтових емульсій вимірюється продовженням їх існування та для різних нафтових емульсій коливається від кількох секунд до кількох годин і навіть місяців. Стійкість водонафтових емульсій залежить від ряду факторів, у тому числі від наявності в них речовин, що називаються емульгаторами. Ці речовини, адсорбуючись на поверхні розділу фаз, знижують міжфазове поверхнєве натягування і таким чином підвищують її стійкість. Відомі десятки подібних речовин, що містяться в нафті. Більша їх частина належить до класу поверхнєво-активних речовин. Такі компоненти нафти являються різними нафтовими кислотами, смолистими з'єднаннями.

У процесі утворення та стабілізації водонафтових емульсій наряду з поверхнєво-активними речовинами важливу роль грають тонкодисперсні нерозчинні тверді продукти, що знаходяться в нафті в колоїдному стані.

До них відносяться асфальтени, мікрокристали парафіна, сульфід заліза та інші механічні домішки. Ці продукти утворюють на поверхні краплі механічні стійкі оболонки.

Стабілізація водонафтових емульсій визначають закономірностями адсорбції на поверхні крапель різних емульгуючих речовин. Спочатку цей процес іде швидко, а далі по мірі заповнення вільної поверхні крапель, поступово затухає і швидкість його йде до нуля. У цей період склад і структура бронуєчих оболонок стабілізується. Час, необхідний для такої стабільності, називається часом старіння емульсії. Час старіння емульсії залежить від багатьох факторів та для більшості нафт доходить від двох трьох до десятків годин. Під час старіння підвищується і стійкість емульсії до розслоєння.

Стійкість емульсії істотно залежить від фракційного складу нафтопродуктів. Чим більше вміст у нафтах світлих фракцій, тим менш стійкі водонафтові емульсії, так як при цьому збільшується різниця густини води і нафти. Емульсії високов'язких нафт мають більшу високу стійкість, так як більш високу в'язкість дисперсного середовища заважає зіткненню частинок води та їх укрупненню, тобто коалесценції.

Повищення концентрації солей у пластовій воді, яка утворює з нафтою водонафтову емульсію, призводить до зменшення стійкості емульсії, так як у цьому випадку підвищується різниця густини води та нафти.

У нафтопродуктах вміст води значно менше, ніж у нафтах. Більшість нафтопродуктів по відношенню до води володіє дуже низькою розчинною здатністю. Крім того, нафтові дистилатні палива володіють і меншою ніж, нафта, емульгуючою здатністю, так як у процесі переробки видаляється значна частина смолистих речовин, нафтових кислот та їх солей, сірчистих з'єднань, які, як сказано вище, грають роль емульгаторів.

Наявність води в моторних паливах, мастильних матеріалах небажана. Вміст води в оливах посилює їх схильність до окислення і прискорює корозію металічних поверхонь, контактуючих з оливою. Присутність води в моторних

паливах може сприяти при низькій температурі до обмеження подачі палива із-за забивки паливних фільтрів кристалами льоду.

Методи визначення води в нафті та нафтопродуктах можуть бути розбиті на дві групи: якісні та кількісні.

Якісні випробування дозволяють визначати не тільки емульсійну, але і розчинену воду. До цих методів можна віднести пробу на прозорість, Кліфорда, на потріскування і на реактивний папір.

Для кількісного визначення води в нафті і нафтопродуктах можна використовувати різні їх властивості, функціонально пов'язані з утриманням в них води: густина, в'язкість, поверхневий натяг, діелектрична проникність, електропровідність, теплопровідність тощо. Заздалегіть розрахувати вид функції, як правило, неможливо через неаддитивність вмісту води в вимірюваному параметрі. Неаддитивність обумовлена хімічною взаємодією молекул води і речовини. З цієї причини математичну залежність зазвичай знаходять, використовуючи експериментальні дані.

Інша група методів заснована на використанні хімічних і фізико-хімічних властивостей самої води. До них, наприклад, відносяться метод титрування реактивом Фішера, гідрідкальцієвий.

Існуючі кількісні методи визначення води в рідких продуктах, крім того, ділять на прямі непрямі. До прямих методів відносять метод Діна і Старка, титрування реактивом Фішера, гідрідкальцієвий метод і центрифугування, до непрямих - ІК-Спектрофотометричний, кондуктометричний, колориметричний і ін.

Спектральні методи аналізу, до яких належать ультрафіолетова (УФ) та інфрачервона спектроскопія, широко застосовують для аналізу нафти.

Метод УФ-спектроскопії перспективний для аналізу та контролю якості нафтопродуктів: впровадження його дає змогу контролювати зміною складу в процесах переробки, визначати вміст аренів в окремих фракціях нафти, оцінювати якість нафтопродуктів, ідентифікувати сирі нафти, контролювати забруднення довкілля нафтопродуктами. Завдяки високій чутливості УФ-спектроскопію застосовують для визначення слідів аренів у неароматичних продуктах. УФ-спектри аренів істотно розрізняються залежно від кількості циклів і характеру їхньої конденсації. На основі усереднених спектральних даних за ароматичними ядрами різного типу можна розрахувати масовий вміст бензенових, нафталенових і фенантренових вуглеводнів. Зокрема існує суворе обмеження на вміст бензену в бензині і дизельному паливі. За швидкістю проведення контролю якості палив УФ спектроскопія перевершує стандартизовані методи. Аналогічні підходи існують і для визначення вмісту в нафтових фракціях антраценових, піренових і хризенових структур. Це дає змогу, наприклад, визначити наявність бензопірсну в парафіні, який призначений для харчової промисловості.

Інфрачервону спектроскопію можна використовувати для визначення типу нафти. Для сигналів коливання аренів і алканів визначають такий показник, як ароматизованість нафти.

Застосування ІЧ-спектроскопії для структурно-групового аналізу алкано-циклоалканових фракцій дає змогу отримувати якісні та кількісні характеристики структурних фрагментів гіпотетичної "середньої" молекули. За характеристичними смугами поглинання розраховують середній вміст метиленових груп в алкільних ланцюгах різної довжини. За отриманими даними можна приблизно оцінити ступінь розгалуженості аліфатичних ланцюгів, яка пов'язана з октановим числом палива.

Доволі часто використовують ІЧ-спектроскопію і для дослідження гетеро-атомних сполук нафти після розділення на вузькі фракції.

Стандартні дослідні методи для вивчення елементного аналізу ґруновані на деструкції нафтопродукту (спалювання для визначення сульфору, карбону і гідрогену, деструктивного окиснення для визначення нітрогену). Водночас вони є трудомісткими і довготривалими. ІЧ-спектроскопія дає змогу провести швидкий аналіз без деструкції зразка. Завдяки наявності в спектрі різких характеристичних смуг коливання зв'язків сульфору, кисню з карбоном і гідрогеном, можна визначити якісний та кількісний вміст цих сполук навіть у фракції, що складається з багатьох сполук. Дані елементного і структурно-групового складу вузьких фракцій оливи і важких залишків, з яких вилучення індивідуальних сполук практично неможливе, значно розширюють уявлення щодо структури речовин, що входять до складу цих фракцій, і побудувати модель їхньої "середньої" молекули.

Пряма кондуктометрія – простий, ефективний і експресний метод контролю різноманітних хіміко-технологічних процесів.

Зокрема, пряму кондуктометрію активно використовують для контролю процесів очищення води. Питома електропровідність дуже чистої води, отриманої перегонкою у вакуумі, становить  $(4-6) \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . У лабораторіях використовують воду з електропровідністю порядку  $10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Кондуктометричний метод використовують у контролі стічних і технічних вод, для визначення загальної кількості солей у природних водах, фізіологічних рідинах (сироватці крові, слині, шлунковому соці), для контролю якості вин, молока, різних напоїв і харчових продуктів, для характеристики чистоти органічних розчинників (ацетону, дихлоретану та ін.). Кондуктометричні датчики з успіхом використовують в автоматизованих системах контролю виробництва в деяких галузях хімічної, текстильної, харчової промисловості, гідроелектрометалургії та ін. Це також розповсюджений метод детектування у рідинній і газовій хроматографії. Залежно від умов похибка прямого кондуктометричного визначення може становити 0,2–2%.

### **3.3. Зневоднення та знесолення нафти**

Нафту завжди супроводжує пластова вода. В цих водах розчинені солі, перш за все це хлориди, бікарбонати натрію, кальцію, магнію, рідше карбонати та сульфати. Вміст солей в цих водах коливається в широких межах, від незначних до 30%.

Наявність в нафті, яка потрапляє на переробку, води та солей шкідливо виявляється на роботі нафтопереробних заводів. При великому вмісті води підвищується тиск в апаратурі установок перегонки нафти, знижується їх продуктивність, витрачається зайве тепло на підігрів та випаровування води.

Ще більш негативною дією володіють хлориди. Вони відкладаються в трубах теплообмінників та печей, що призводить до необхідності частішої очистки труб, понижує коефіцієнт теплопередачі. Солі, особливо кальцію та магнію, гідролізуються з утворенням соляної кислоти навіть при низьких температурах. Під дією соляної кислоти проходить руйнування (корозія) металу апаратури технологічних установок. Накінець, солі, нокипичуються в залишкових нафтопродуктах - мазуті і гудроні, погіршуючи їх якість.

Виходячи з цього, перед тим, як подати нафту на переробку, її необхідно відділити від води та солі. Їх видаляють безпосередньо після підняття нафти з земних надр (на промислі) та на НПЗ. Існують два типи технологічних процесів видалення води і солі - зневоднення та знесолення. В основі двох процесів лежить руйнування нафтових емульсій. Однак при зневодненні руйнуються природні емульсії, ті які утворились в результаті інтенсивного перемішування нафти з буровою водою. Зневоднення проводиться на промислах та є разом з відокремленням газу від нафти першим етапом підготовки нафти до транспортування та переробки.

При знесоленні зневоднену нафту змішують з прісною водою, створюючи штучну емульсію, яка потім руйнується. Знесолення нафти проводиться на промислах та на НПЗ.

**Нафтові емульсії.** Нафта і вода взаємно погано розчиняються, тому відділення основної маси води від нафти простим відстоюванням не складає великих труднощів, якщо при видобутку не утворилась водно-нафтова емульсія. Перероблювати обводнену емульсовану нафту не можна. Навіть якщо емульсія не утворилась, то невелика кількість води все ж залишається в нафті в розчиненому вигляді. А разом з водою в нафту потрапляють мінеральні солі, котрі викликають корозію нафтоперегонної апаратури.

**Емульсією називається така система двох взаємно нерозчинених або не зовсім розчинених рідин, в яких одна утримується в іншій у зваженому стані у вигляді великої кількості мікроскопічних краплин (глобул). Рідина, в якій знаходяться глобули, називається дисперсним середовищем, а друга рідина, яка розчиняється в дисперсному середовищі - дисперсна фаза.**

Нафтові емульсії частіше всього являють собою емульсії типу вода в нафті, в яких дисперсним середовищем є нафта, а дисперсною фазою - вода. Така емульсія гідрофобна: у воді вона спливає, а у бензині чи інших розчинниках рівномірно розподіляється.

Рідше зустрічаються емульсії типу нафти у воді, дисперсним середовищем якої є вода. Така емульсія гідрофільна: у воді вона рівномірно розподіляється, а у бензині - тоне.

Речовини, що сприяють утворенню і стабілізації емульсії, називають емульгаторами. Ними є такі полярні речовини нафти, як смоли, асфальти,

асфальтогенні кислоти та їх ангідриди, солі нафтових кислот, а також інші неорганічні домішки.

Характер емульсії залежить від властивостей емульгатора. У сирій нафті звичайно утворюється гідрофобні емульсії типу вода а нафті, тому що емульгаторами в цьому випадку є смоли. Вони добре розчиняються в нафті і не розчиняються у воді. Смоли, адсорбуючись на поверхні поділу нафта-вода, потрапляють в поверхневий шар збокунафти і утворюють міцну оболонку довкола частинок води.

### **Способи руйнування нафтових емульсій.**

Механізм руйнування нафтових емульсій складається з декількох стадій:

1. зіткнення глобул (часток) води,
2. злиття глобул у більш великі краплі,
3. випадання крапель.

Для того, щоб зруйнувати емульсії, в промисловій практиці застосовують такі процеси:

1. механічні - фільтрування, ультразвукова обробка.
2. термічні - підігрів і відстоювання нафти від води, промивка гарячою водою.
3. електричні - обробка в електричному полі змінного і постійного струму.
4. хімічні - обробка різними деемульгаторами.

Дія деемульгаторів - поверхнево-активних речовин (ПАР) - послаблює структурно-механічну міцність шарів, що обволікують краплі води. В якості деемульгаторів використовують різноманітні ПАР, але механізм їх дії на емульсії досить складний і мало вивчений. За характером поведінки у водних розчинах деемульгатори поділяються на іоноактивні і неіоногенні. Перші в розчинах дисоціюють на катіони і аніони, другі іонів не утворюють. Найкращою деемульгуючою дією володіють неіоногенні речовини.

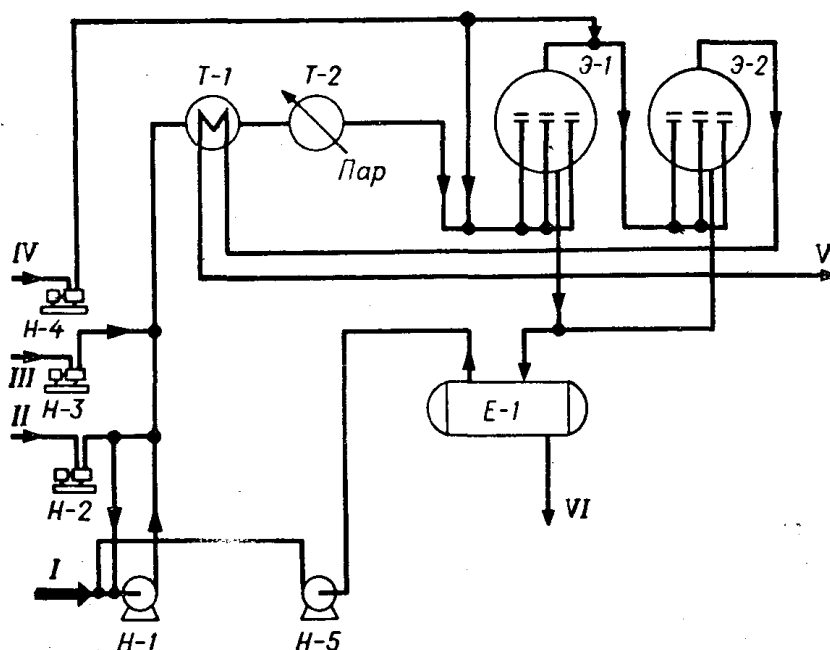
На нафтопереробних заводах і промислових устаткуваннях підготовки нафти використовують вітчизняні неіоногенні деемульгатори ОЖК (оксиетиловані жирні кислоти), ОП-10, проксамін, та імпорتنі - дисольван, прогаліт та ін. Перевага ОЖК в порівнянні з іншими деемульгаторами в тому, що у ОЖК добрий біологічний розпад: при попаданні у водойми він на 50-75% розпадається, в той час як інші деемульгатори такою здатністю не володіють.

### **Зневоднення нафти.**

Найпростіший засіб видалення вологи з нафти на промислах - термохімічне обезводнення при атмосферному тиску. До нафти додають деемульгатор, після чого вона підігрівається і подається в резервуар для відстоювання. При такій обробці нафти можливі великі втрати легких нафтопродуктів під час відстоювання в негерметичних резервуарах.

**Знесолення нафти.** При зневодненні на промислових установках підготовки, склад води в нафті знижується до 0,5-1,0%, одночасно відбувається видалення значної кількості солі. Однак більшість нафти потребує додаткового знесолення, яке проводять на промислових і НПЗ. Для видалення солей з нафти

використовують спосіб, що поєднує термохімічне відстоювання і обробку емульсії в електричному полі установки електрознесолення (ЕЛЗУ) (рисунок 1).



**Рисунок 1. - Схема установки електрообезсолювання нафти**

*I.-сира нафта; II.-деемульгатор; III.-луг; IV.-свіжа вода; V.-обезсолена нафта; VI.-стічна вода.*

Нафта, до якої введено промивочну воду, деемульгатор і луг, насосом Н-1 прокачується через теплообмінник Т-1 і паропідігрівач Т-2 в електродегідратор першого ступеня Є-1. Тут виділяється основна маса води і солі (вміст їх знижується в 8-10 раз). На деяких установках ЕЛЗС перед Є-1 знаходиться термохімічна ступінь. З Є-1 нафта надходить в електродегідратор другого ступеня Є-2 для вторинної обробки. Перед Є-2 до нафти знову попадає вода. Загальна витрата води на обезсолення складає 10% від нафти, що підлягає знесоленню. На деяких устаткуваннях свіжа вода потрапляє тільки на другий ступінь знесолення, а перед першою ступеню з нафтою змішують промивні води другого ступеня.

Знесолена нафта з Є-2 проходить через теплообмінник Т-1, холодильник і подається в резервуари обезсоленої нафти. Вода, яка відділена в електродегідраторах, прямує в нафтовідділювач Е-1 для додаткового відстою. Виловлена нафта повертається на прийом сировинного насоса, а вода викидується в промислову каналізацію і подається для очищення.

Головним апаратом устаткування ЕЛЗС є - електродегідратор - ємність, обладнана електродами, до яких підведений змінний струм високої напруги. В експлуатації на промислових і заводських установках ЕЛЗС використовують електродегідратори різних конструкцій: вертикальні, кульові, горизонтальні.

**Режим знесолення.** Температура і тиск процесу знесолення багато в чому зумовлені конструкцією апарата. Велике значення мають властивості знесоленої нафти. Легкі нафти з низькою в'язкістю, які не утворюють стійких емульсій, знесолюються при 80-100°C, але для більшості нафт оптимальною



вважається температура 120-130°C. Слід взяти до уваги, що підвищення температури знесолення збільшує електричну провідність і силу струму, погіршує умови роботи ізоляторів.

Важливе значення має рівномірна подача до нафти деемульгатора. Витрата деемульгатора до НПЗ коливається від 10 до 30 г/т і залежить від стійкості утвореної емульсії води і нафти. Промисловість випускає деемульгатори у вигляді розчинів в органічних розчинниках, з яких перед застосуванням готують 1-5% водні розчини.

Іноді до нафти також додають луг, який необхідний для припинення корозії у випадку знаходження в нафті вільного сірководню, а також для нейтралізації неорганічних кислот, що потрапили до нафти внаслідок кислотної обробки свердловини. В якості промивочної води застосовується свіжа річкова вода, паровий конденсат і вода з системи водопостачання. Перед подачею до нафти воду підігрівають.

Глибоке знесолення нафти дозволяє значно збільшити роботу установок переробки нафти, зменшити витрату металу на заміну обладнання, зменшити енергетичні витрати.

На промислових знесолюючих установках з нафти виділяються найбільш великі глобули емульсії. При перекачках та зберіганні нафти водно-нафтова емульсія додатково стабілізується і її важко руйнувати, що ускладнює рішення проблеми знесолення нафти на нафтопереробних заводах.

#### **4. Вміст солей в нафті.**

Основним джерелом солей в нафті є пластова вода. При зневодненні нафти одночасно відбувається і її знесолення.

Загальний вміст солей в пластовій воді змінюється для різних родовищ в широких межах. У найбільшій кількості в ній містяться аніони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  і катіони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Іони інших солей зустрічаються в малих кількостях.

Зміст солей в нафтах - один з основних параметрів контролю різних технологічних процесів збору, підготовки, транспортування і переробки нафти. Підвищений вміст солей часто є причиною виходу з ладу технологічного обладнання внаслідок корозії і відкладення солей на внутрішніх поверхнях апаратів. Тому вміст солей в нафті, підготовленої для транспортування і переробки, регламентують. Відповідно до ГОСТ 9965 нафти за змістом солей розбиті на три групи: 1) до 300, 2) до 1800, 3) до 3000 мг / л.

Для визначення солей в нафті і нафтопродуктах розроблені різні хімічні і фізичні методи.

Сутність хімічних методів полягає в добуванні хлоридів з нафти водою і індикаторном або потенціометричним титруванням їх у водній витяжці відповідно до ГОСТ 21534.

Потенціометричний метод має дві різновидності, що розрізняються тим, що за першим методом, так само, як і індикаторном титрування, екстракцію солей проводять дистильованою водою, а по другому наважку нафти

розчиняють в органічному розчиннику. Потенціометричне титрування за обома варіантами проводять розчином нітрату срібла.

Точність потенціометричного титрування приблизно така ж що і індикаторного.

З фізичних методів найбільш поширені кондуктометричний і спектральний методи.

Кондуктометричний метод заснований на вимірі електропровідності. Вимірювання проводять як на постійному так і на змінному струмі. Залежно від того, чи перебуває аналізований продукт в прямому гальванічному контакті з електродами осередку або ізольований, розрізняють контактні і безконтактні кондуктометричні прилади.

Для вимірювання електропровідності контактним методом застосовують вимірювальні електролітичні комірки, що складаються з двох електродів, встановлених на певній відстані в посудині з контрольованим розчином.

Контактні кондуктометричні прилади, як правило, застосовують лабораторні. Прикладом кондуктометричного приладу є солемір Іон-П2 з межами вимірювання до 5000 мг/л.

Контактні прилади поряд з позитивними якостями, такими, як простота, висока точність, надійність вимірювальних схем, мають і суттєві недоліки, пов'язані з поляризацією і пасивацією електродів, руйнуванням електродів, можливістю протікання каталітичних процесів, забруднення електродів нерозчинними домішками.

Ці недоліки відсутні у безконтактних кондуктометричних приладів, які поділяють на низькочастотні (частоти до 1000 Гц) і високочастотні (частота до сотен МГц).

Принцип дії низькочастотних безконтактних кондуктометричних солемірів заснований на залежності електропровідності від концентрації солей в розчині, що знаходиться в «рідинному витку зв'язку», що з'єднує обмотки напруги і вимірювального трансформаторів. Завдання вимірювання концентрації солей зводиться до виміру величини струму, наведеного в рідинному витку.

Високочастотні безконтактні кондуктометричні солеміри відрізняються використанням ємнісних або індуктивних перетворювачів.

Спектральний метод визначення змісту солей в нафті - метод атомно-адорбційної спектроскопії з використанням двопробових та однопробових оптичних схем. У двопробових схемах один з променів проходить через полум'я, що містить атоми аналізованого елемента, а інший минає його. В вимірювальній схемі визначається відношення інтенсивності цих двох променів, що дозволяє виключити вплив нестабільності опромінення джерела світла на вихідний сигнал.

## **5. Механічні домішки в нафті та нафтопродуктах.**

Механічні домішки містяться в сирій нафті в вигляді піску, глинистих мінералів і різних солей, які знаходяться в зажаному стані. При дослідженнях нафт великий вміст механічних домішок може в значній мірі вплинути на

правильність визначення таких показників, як густина, молекулярна маса, коксованість, вміст сірки, азоту, смолисто-асфальтенових речовин і мікроелементів. Тому нафту перед надходженням на аналіз необхідно звільнити від них відстоюванням або фільтруванням.

У процесі переробки нафти в нафтопродукти можуть потрапити продукти корозії апаратів і трубопроводів, каталізаторний пил, найдрібніші частинки вибілюючої глини, мінеральні солі. Забруднення нафти і нафтопродуктів може відбуватися також при зберіганні і транспортуванні.

Механічні домішки в паливі можуть привести до засміття паливопроводів, фільтрів, збільшення зносу паливної апаратури, порушення харчування двигуна. Ці ж домішки в оливах і мастилах можуть викликати закупорку маслопроводів, поломку мастильної апаратури, утворення задирів на трущихся поверхнях.

З механічних домішок найбільш небезпечними є пісок і інші тверді частинки, викликають стирання металевих поверхонь.

Вимоги до чистоти нафтопродуктів передбачені відповідними стандартами та технічними умовами. Однак ці методи дають можливість оцінювати лише загальний масовий зміст твердих домішок. В даний час цього недостатньо для прийняття правильних рішень щодо застосування палив та олив, так як крім загального змісту важлива дисперсність твердих частинок. В СРСР введено ГОСТ 17216, яким визначено 19 класів чистоти рідин в залежності від дисперсного складу твердих забруднень. Введення цього стандарту дає можливість вибирати ступінь чистоти нафтопродуктів для машин і механізмів відповідно до допусків, посадками і чистотою обробки робочих поверхонь.

Методи визначення загального змісту механічних домішок засновані на здатності всіх органічних компонентів нафти розчинятися в органічних розчинниках. Нерозчинний залишок, затримуваний фільтром при фільтруванні розчину нафтопродукту, і характеризує вміст в них механічних домішок.