

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ В НЕФТИ, ДОБЫВАЕМОЙ В ПОХВИСТНЕВСКОМ РАЙОНЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО ТОВАРНОЙ НЕФТИ

Благороднова Е. В.

ГБОУ гимназии им. С. В. Байменова, 11 «Б» класс

Научный руководитель: Архирейская Т. Г.,
учитель высш. кв. к., ГБОУ гимназии им. С. В. Байменова

Данная статья является реферативным изложением основной работы. Полный текст научной работы, приложения, иллюстрации и иные дополнительные материалы доступны на сайте III Международного конкурса научно-исследовательских и творческих работ учащихся «Старт в науке» по ссылке: <https://www.school-science.ru/0317/13/28892>

Актуальность

Наличие солей в нефти причиняют особенно тяжелые и разнообразные осложнения при переработке. Содержание солей в нефти нередко достигает 2000–3000 мг/л и в отдельных случаях доходит до 0,4–0,3%. Нормальная переработка таких нефтей оказывается совершенно невозможной. Происходит засорение аппаратуры, соли отлагаются, главным образом, в горячей аппаратуре. Растворенные в воде соли выделяются при испарении воды. Часть выкристаллизовавшихся солей прилипает к этим поверхностям, оседая на ней в виде прочной корки. Иногда эти соляные корки отламываются, извлекаются потоком нефти далее и осаждаются в последующей аппаратуре.

Поэтому проблема образования солей–хлоридов в нефти, их вредное воздействие на переработку нефти и способ контроля наличия массовой концентрации хлористых солей в нефти в лабораторных условиях становятся очень актуальными.

Объект исследования: нефть и ее переработка.

Предмет исследования: содержание хлористых солей в нефти

Проблема: образование солей–хлоридов в нефти, их вредное воздействие на переработку нефти и способ контроля массовой концентрации хлористых солей в нефти в лабораторных условиях.

Цель: исследование содержания хлористых солей в нефти, добываемой в Похвистневском районе и их влияние на качество товарной нефти.

Задачи:

1. Изучить и проанализировать литературу об образовании хлористых солей в нефти.

2. Изучить способы определения массовой концентрации хлористых солей в нефти.

3. Изучить влияние хлористых солей на качество товарной нефти.

4. Определить массовую концентрацию хлористых солей в нефти, добываемой в Похвистневском районе в лабораторных условиях.

5. Проанализировать полученные результаты и сделать выводы.

Методы:

- Анализ
- Синтез
- Наблюдение
- Эксперимент
- Обобщение
- Аннотация

Данный материал представлен ученицей 11 РН-класса ГБОУ гимназии им. С. В. Байменова г. Похвистнево. В материале представлена исследовательская работа: что значит обессоливание нефти, какая допустимая массовая концентрация хлористых солей в товарной нефти. Также в материале представлен опыт, который я проделала на специальных приборах. Надеюсь, что рассказ о хлористых солях в нефти и их влияние на качество товарной нефти будет интересен, прежде всего, тем, кто хочет связать свою будущую профессию с производством: разработкой, переработкой и исследованием нефти.

Введение

Нефть—это природная горючая маслянистая жидкость, распространенная в осадочной оболочке Земли; важнейшее полезное ископаемое.

Нефть известна человечеству с древнейших времен. Это подтверждено раскопками, установившими существование нефтяных промыслов. Природные битумы использовались в качестве вяжущего материала в строительстве. Именно битум применялся при строительстве стен Иерихона и Вавилона. Свидетельство из Библии: битум широко использовался при создании

стен и башен Вавилона. В Древнем Египте нефть использовалась для бальзамирования умерших людей. В Древней Греции в качестве зажигательной смеси, топлива.

В средние века интерес к нефти, в основном, основывался на ее способности гореть. С VII века н.э. византийцы использовали так называемый греческий огонь (смесь нефти с негашеной известью), которая воспламенялась при увлажнении. Использовалась против вражеских кораблей: ей смазывали наконечники стрел или изготавливали примитивные гранаты. Сохранились сведения о «горючей воде–густе», привезенной с Ухты в Москву при Борисе Годунове.

До начала 18 века нефть преимущественно использовалась в натуральном, то есть переработанном и неочищенном виде. Большое внимание на нефть в качестве полезного ископаемого было обращено только после того, как было доказано, что из нее можно выделить керосин–осветительное масло, которое можно использовать для освещения жилья в темное время суток. Преимущественное использование переработанной нефти началось только во 2-й половине 19 века, чему способствовал возникший в это время новый способ добычи нефти с помощью буровых скважин вместо колодцев. Первая в мире добыча нефти из буровой скважины состоялась в 1848 году на Биби-Эйбатском месторождении вблизи Баку.

Происхождение нефти

Нефть – представляет собой жидкую (в своей основе) гидрофобную фазу продуктов фоссилизации (захоронения) органического вещества в водно-осадочных отложениях.

Нефтеобразование–стадийный, весьма длительный (обычно 50–350 млн лет) процесс, начинающийся еще в живом веществе. Выделяется ряд стадий:

- *осадконакопление*–во время которого остатки живых организмов выпадают на дно водных бассейнов;

- *биохимическая*–процессы уплотнения, обезвоживания и биохимические процессы в условиях ограниченного доступа кислорода;

- *протокатагенез*–опускание пласта органических остатков на глубину до 1,5–2 км, при медленном подъеме температуры и давления;

- *мезокатагенез* или *главная фаза нефтеобразования (ГФН)*–опускание пласта органических остатков на глубину до 3–4 км, при подъеме температуры до 150 °С.

- *главная фаза газообразования (ГФГ)*–опускание пласта органических остатков на глубину более 4,5 км, при подъеме температуры до 180–250 °С.

Свойства нефти

Физические свойства

Нефть–жидкость от светло-коричневого (почти бесцветная) до темно-бурого (почти черного) цвета (хотя бывают образцы даже изумрудно-зеленой нефти). Средняя молекулярная масса 220–300 г/моль. Плотность 0,65–1,05 (обычно 0,820–0,950) г/см³; нефть, плотность которой ниже 0,830 г/см³, называется **легкой**, 0,831–0,860 г/см³– **средней**, выше 0,860 г/см³–**тяжелой**. Плотность нефти, как и других углеводородов, сильно зависит от температуры и давления. Нефть–легковоспламеняющаяся жидкость; температура вспышки от –35 до +121 °С. Нефть растворима в органических растворителях, в обычных условиях не растворима в воде, но может образовывать с ней стойкие эмульсии. В технологии для отделения от нефти воды и растворенной в ней соли проводят обезвоживание и обессоливание.

Химический состав

Общий состав

Нефть представляет собой смесь около 1000 индивидуальных веществ, из которых большая часть–жидкие углеводороды (> 500 веществ или обычно 80–90% по массе) и гетероатомные органические соединения (4–5%), преимущественно сернистые (около 250 веществ), азотистые (> 30 веществ) и кислородные (около 85 веществ), а также металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые); остальные компоненты–растворенные углеводородные газы (C₁-C₄, от десятых долей до 4%), вода (от следов до 10%), минеральные соли (главным образом хлориды, 0,1–4000 мг/л и более), растворы солей органических кислот и др., механические примеси.

Углеводородный состав

В основном в нефти представлены парафиновые (обычно 30–35, реже 40–50% по объему) и нафтенновые (25–75%). В меньшей степени–соединения ароматического ряда (10–20, реже 35%) и смешанного, или гибридного, строения (например, парафино-нафтенновые, нафтенно-ароматические).

Очистка нефти

Очистка нефти–удаление из нефтепродуктов нежелательных компонентов, отрицательно влияющих на эксплуатационные свойства топлив и масел.

Непосредственно сырая нефть практически не применяется. Для получения из нее технически ценных продуктов ее подвергают переработке.

Содержание примесей в нефти

Добытая из промысловых скважин нефть содержит попутный газ, песок, ил, кристаллы солей, а также воду, в которой растворены соли, преимущественно хлориды натрия, кальция и магния, реже – карбонаты и сульфаты. Обычно в начальный период эксплуатации месторождения добывается безводная или малообводненная нефть, но по мере добычи ее обводненность увеличивается и достигает до (94 ± 4)%. Очевидно, что такую «грязную» и сырую нефть, содержащую к тому же легколетучие органические (от метана до бутана) и неорганические (H₂S, CO₂) газовые компоненты, нельзя транспортировать и перерабатывать на НПЗ без ее тщательной промысловой подготовки.

Наличие в нефти указанных веществ оказывает вредное влияние на работу оборудования нефтеперерабатывающих заводов:

- 1) при большом содержании воды повышается давление в аппаратуре установок перегонки нефти, снижается их производительность, возрастает расход энергии;
- 2) отложение солей в трубах печей и теплообменников требует их частой очистки, уменьшает коэффициент теплопередачи, вызывает сильную коррозию;
- 3) накапливаясь в остаточных нефтепродуктах (мазуте, гудроне) ухудшают их качество.

Вредные примеси в нефти

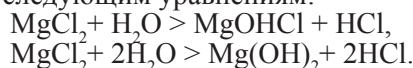
Присутствие пластовой воды в нефти удорожает ее транспортировку. Повышает энергозатраты на испарение воды и конденсацию паров. Кроме того, присутствие балластной воды повышает вязкость нефтяной системы, вызывает опасность образования кристаллогидратов при пониженной температуре. Пластовые воды, добываемые с нефтью, содержат, как правило, значительное количество растворимых минеральных солей, растворимые газы, химические соединения, образующие неустойчивые коллоидные растворы (золи), твердые неорганические вещества, нерастворимые в воде и находящиеся во взвешенном состоянии.

Механические примеси нефти, состоящие из взвешенных в ней высокодисперсных частиц песка, глины, известняка и других пород, адсорбируясь на поверхности глобул воды, способствуют стабилизации нефтяных эмульсий. Образование устойчивых эмульсий приводит к увеличению эксплуатационных затрат на обезвоживание и обессоливание промысловой нефти, а также оказывает вредное воздействие на окружающую среду. Так, при отделении

пластовой воды от нефти в отстойниках и резервуарах часть нефти сбрасывается вместе с водой в виде эмульсии, что загрязняет сточные воды.

Еще более вредное воздействие, чем вода и механические примеси, на переработку нефти оказывают соли – хлориды, которые попадают в нефть вместе с эмульгированной водой. Особенно Ca и Mg. При их гидролизе (даже при низкой температуре) образуется соляная кислота. Под действием соляной кислоты происходит разрушение (коррозия) металла аппаратуры технологических установок. Особенно интенсивно разъедается продуктами гидролиза хлоридов конденсационно-холодильная аппаратура перегонных установок. Кроме того, соли, накапливаясь в остаточных нефтепродуктах – мазуте, гудроне и коксе, ухудшают их качество.

Наибольшей способностью к гидролизу обладает MgCl₂. Гидролиз MgCl₂ протекает по следующим уравнениям:



При наличии H₂S, образующегося в результате разложения сернистых соединений нефти, и в сочетании с кислотой происходит сильная коррозия аппаратуры:



Формирование кристаллов соли при фильтровании исследуемого образца





Фото кристаллов соли с фильтра под микроскопом (увеличение в 4, 10 раз)

Степень подготовки нефти

Степень подготовки нефти, поставляемой на нефтеперерабатывающие заводы, определена ГОСТ 9965–76 «Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий. Технические условия».

По показателям степени подготовки нефть должна соответствовать нормам, указанным в таблице, при этом в зависимости от подготовки устанавливается I, II, III группы нефти

Наименование показателя	Норма для группы			Метод испытания
	I	II	III	
1. Концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более	100	300	900	По ГОСТ 21534
2. Массовая доля воды, %, не более	0,5	1,0	1,0	По ГОСТ 2477
3. Массовая доля механических примесей, %, не более		0,05		По ГОСТ 6370 и по п. 3.2 настоящего стандарта
4. Давление насыщенных паров, кПа (мм рт.ст.), не более		66,7 (500)		По ГОСТ 1756

Из таблицы мы видим, что в зависимости от содержания в нефти хлоридов и воды установлены три группы сырой нефти:

1 группа – содержание воды 0,5%, солей не более 100 м/л;

2 группа – воды 1% и солей не более 300 м/г;

3 группа – воды 1% и солей не более 1800 м/г.

На заводе нефть подвергается дополнительному обессоливанию.

По моему мнению, для того чтобы полностью разобраться в методах обессоливания нефти и нефтяного сырья, надо знать причины появления солей в нефти, также какое вредное влияние оказывают соли при добыче, переработке, транспортировке и использовании нефтепродуктов.

Причины появления солей в нефти

1. Минерализация пластовых вод и неорганические вещества в нефти

Пластовые воды, добываемые с нефтью и образующие с ней дисперсную систему, содержат как правило, значительное количество растворимых минеральных солей. По химическому составу пластовые воды делят на хлоркальцевые, состоящие в основном из смеси растворов хлорида натрия, магния и кальция, и щелочные.

Результаты многочисленных исследований минерального состава пластовых вод показывают, что основную долю растворенных веществ составляют хлориды натрия, магния и кальция, могут присутствовать йодистые и бромистые соли щелочных и щелочноземельных металлов, сульфиды натрия, железа, кальция, соли ванадия мышьяка, германия и других.

Сама нефть не содержит хлорных солей. Они попадают в нее вместе с эмульгированной водой. И хотя отдельные исследователи обнаруживали в безводной нефти так называемые кристаллические соли, это не опровергает сделанного утверждения и может быть объяснено. Количество кристаллических солей обычно, незначительно и изменяется в пределах от нескольких миллиграмм до 10–15 мг/дм³ нефти. Подобные ситуации возможны в двух случаях: либо при добыче нефть проходит соляные отложения и кристаллы солей попадают в нее как механические примеси, либо первоначально в нефти содержится мало мелкодисперсной и сильно минерализованной пластовой воды, которая затем растворяется в нефти, а соли остаются в виде микрокристаллов.

2. Влияние солей на использование нефти и нефтяного сырья

Наличие солей в нефти причиняют особенно тяжелые и разнообразные осложнения при переработке. Содержание солей в нефти нередко достигает 2000–3000 мг/дм³. Нормальная переработка таких нефтей оказывается совершенно невозможной.

Засорение аппаратуры. Соли отлагаются, главным образом, в горячей аппаратуре. Растворенные в воде соли выделяются при

испарении воды. Поскольку последнее происходит в основном на поверхности нагрева или в непосредственной близости от нее, часть выкристаллизовавшихся солей прилипает к этим поверхностям, оседая на ней в виде прочной корки. Иногда эти соляные корки отламываются, извлекаются потоком нефти далее и осаждаются в последующей аппаратуре.

Коррозия аппаратуры. Коррозия, т.е. разъедание нефтеперегонной аппаратуры при переработке соленых нефтей вызывается выделением свободной соляной кислоты в процессе гидролиза некоторых хлористых солей.

Основные методы обессоливания нефти

1.Общее описание методов обессоливания

Для деэмульсации и обессоливания нефти применяется большое количество различных методов.

Для достижения обессоливания, при достаточно высокой минерализации эмульсионной воды, необходимо удаление ее по крайней мере до 0.1% Положение еще больше осложняется, когда в нефти имеют-

ся «сухие» соли совершенно не удаляемые обычными методами. Поэтому в таких случаях для собственно обессоливания приходится прибегать к дополнительной операции—промывание нефти водой. С этой целью, предварительно деэмульгированная тем или иным способом нефть вновь эмульгируется с пресной водой, и полученная эмульсия подвергается повторному разложению обычно тем же методом.

Все существующие методы деэмульсации могут быть распределены на три основные группы:

- 1.Механические методы.
- 2.Физико-химические методы.
- 3.Электрические методы.

Список литературы

1. Байков Н.Н. Сбор и промысловая подготовка нефти, газа и воды // Н.Н. Байков, Т.Н. Позднышев, Р.И. Мансуров—М.: Недра, 1981.— 261 с.
2. ГОСТ 9965–76 Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий. Технические условия (с Изменениями № 1,2)
3. <http://www.studfiles.ru/preview/3067508/>
4. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2983.html>
5. <http://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=523941>
6. http://www.intech-gmbh.ru/oil_desalting.php
7. <http://enciklopediya-tehniki.ru/tehnologiya-dobychi-gaza-i-nefti/obezvozhivanie-i-obessolivanie-nefti.html>