

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Кафедра геологии нефти и газа имени академика А.А. Трофимука

**Э.И. ФАХРУТДИНОВ, Н.Г. НУРГАЛИЕВА,
Л.И. КЛЕМЕНТЬЕВА**

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ
ВОДЫ
В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ**

Учебно-методическое пособие

Казань - 2024

УДК 550.8.023
ББК 26.343.1

*Принято на заседании учебно-методической комиссии
Института геологии и нефтегазовых технологий
Протокол №9 от 25.04.2024 г.*

Рецензенты:

кандидат геолого-минералогических наук,
доцент кафедры литологии КФУ **А.А. Ескин**;
доктор геолого-минералогических наук,
профессор кафедры геологии нефти и газа им.А.А.Трофимука КФУ **Б.В.
Успенский**

Фахрутдинов Э.И., Нургалиева Н.Г., Клементьева Л.И.

**Методика определения содержания воды в нефти и
нефтепродуктах/ Э.И. Фахрутдинов, Н.Г. Нургалиева, Л.И.**

Клементьева. – Казань: Казанский федеральный университет, 2024. – 14
с.

Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ для бакалавров направления 05.03.01 «Геология» по курсу «Геология и геохимия нефти и газа» / Фахрутдинов Э.И., Нургалиева Н.Г., Клементьева Л.И. – Казань: Казанский университет, 2024. – 14 с.

Учебно-методическое пособие составлено для бакалавров направления «Геология», профиля подготовки «Геология и освоение месторождений нефти и газа». Лабораторная работа позволяет освоить одну из основных методик обработки первичного геолого-промыслового материала (содержание воды в нефтях и нефтепродуктах) и может служить основой для выполнения курсовых и выпускных квалификационных работ по геологии нефти и газа.

© Фахрутдинов Э.И., Нургалиева Н.Г., Клементьева Л.И., 2024

© Казанский университет, 2024

Оглавление

Введение	4
1. Вода в нефти и нефтепродуктах	5
2. Метод Дина-Старка	6
3. Выполнение лабораторной работы	9
4. Вопросы для самоконтроля	12
5. Тестирование знаний	12
6. Список литературы	13

Введение

Настоящее учебно-методическое пособие посвящено методике определения воды в нефти и нефтепродуктах в рамках курса «Геология и геохимия нефти и газа» (бакалавриат, направление «Геология», профиль подготовки «Геология и освоение месторождений нефти и газа»). Студент должен освоить компетенцию планирования и выработки стратегии проведения поисково-разведочных работ на нефть и газ.

Вода влияет на многие сегменты нефтедобывающей промышленности, поэтому эффективное управление водными ресурсами играет определенную роль в добыче нефти и газа. Вода добывается вместе с углеводородами, а также образуется как побочный продукт переработки нефти и газа. Определение содержания воды в сырой нефти важно для освоения месторождений углеводородов, их перевозки, переработки и дальнейшей реализации на внутреннем и внешнем рынке.

В пособии охарактеризована методика по качественному и количественному определению содержания воды в нефти и нефтепродуктах.

Освоение данной методики имеет важное значение для понимания и прогнозирования поведения нефтегазопромисловых показателей во время освоения залежей углеводородов.

Вода в нефти и нефтепродуктах

Вода естественным образом присутствует в породах, которые содержат нефть и газ. Ее извлекают вместе с нефтью и газом в виде промышленного продукта, иногда в больших количествах. Количество и качество промышленной воды, произведённой и утилизированной или повторно использованной, сильно варьирует в зависимости от различных промышленных факторов.

Вода может содержаться в нефти и нефтепродуктах либо в виде взвеси, и тогда она легко отстаивается при хранении, либо в виде эмульсии, защитные пленки которой могут быть образованы солями нефтяных кислот, смолистыми веществами, частицами глины и т.д. [1,2].

Буровая вода является постоянным спутником нефти, значительное ее количество создает большие проблемы при эксплуатации оборудования, переработке нефти, сжигании топлива в двигателях и горелках. Наличие воды в моторных топливах, смазочных маслах крайне нежелательно. Содержание воды в смазочных маслах усиливает их склонность к окислению и ускоряет коррозию металлических поверхностей, соприкасающихся с маслом. Присутствие воды в моторных топливах может привести при низких температурах к прекращению подачи топлива из-за забивки топливных фильтров кристаллами льда.

Содержание растворенной воды зависит от химического состава нефти и нефтепродуктов и температуры. С повышением температуры растворимость воды увеличивается во всех углеводородах. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к воде обладают ароматические углеводороды. Чем выше содержание в нефти ароматических углеводородов, тем выше в ней растворимость воды.

В нефти, поступающей со сборных пунктов на установки обезвоживания и обессоливания, размеры глобул воды находятся в пределах от 3—5 до 7—10 мкм [1,2]. Эти размеры зависят от гидродинамических и других условий добычи нефти, а также степени обводненности пласта. Размеры глобул в течение года для одной и той же скважины могут меняться в пределах 5—12 мкм. Содержание воды в нефти может достигать до 97 % [1,2], однако в большинстве случаев нефть образует с водой достаточно устойчивую эмульсию с содержанием воды не более 60 % [1,2]. Остальная часть воды находится в свободном состоянии и легко отстаивается.

Методы определения воды в нефти и нефтепродуктах могут быть разбиты на две группы: качественные и количественные.

Качественные методы [1,3] позволяют определять и эмульсионную, и растворенную воду. К этим методам относятся пробы на прозрачность, пробы Клиффорда, пробы на потрескивание и на реактивную бумагу. Первые два метода используют для определения воды в прозрачных нефтепродуктах.

Метод пробы Клиффорда применим только для светлых нефтепродуктов – бензина, керосина, дизельных и реактивных топлив. Испытуемый нефтепродукт

встряхивают в делительной воронке с порошкообразным перманганатом калия. При наличии воды происходит окрашивание нефтепродукта в розоватые цвета.

Наиболее часто применяемым методом качественного определения воды является проба на потрескивание. Пробу нефтепродукта нагревают в стеклянной пробирке до заданной температуры. Имеющиеся в нефтепродукте следы влаги переходят в парообразное состояние. При дальнейшем нагревании пузырьки пара, поднимаясь к поверхности жидкости, разрываются.

Существующие количественные методы определения воды в жидких продуктах делят на прямые и косвенные [2]. К прямым методам относят метод Дина и Старка, титрование реактивом Фишера, гидрид-кальциевый метод и центрифугирование, к косвенным — ИК-спектрофотометрический, кондуктометрический, колориметрический и др.

Для количественного определения воды в нефти и нефтепродуктах используются различные их свойства, функционально связанные с содержанием в них воды: плотность, вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, теплопроводность и т. д. Заранее рассчитать вид функции, как правило, невозможно из-за неаддитивного вклада воды в измеряемый параметр. Неаддитивный вклад обусловлен химическим взаимодействием молекул воды и вещества. По этой причине математическую зависимость обычно находят, используя экспериментальные данные [2].

Наиболее распространенным методом *количественного* определения воды в нефти является метод Дина и Старка (ГОСТ 2477-65) [1-3], представленный в данном учебно-методическом пособии.

Метод Дина-Старка

Аппарат Дина-Старка был изобретен американскими химиками Эрнестом Вудвордом Дином (1888–1959) и Дэвидом Дьюи Старком (1893–1979) в 1920 году для определения содержания воды в нефти (рис.1) [4,5].

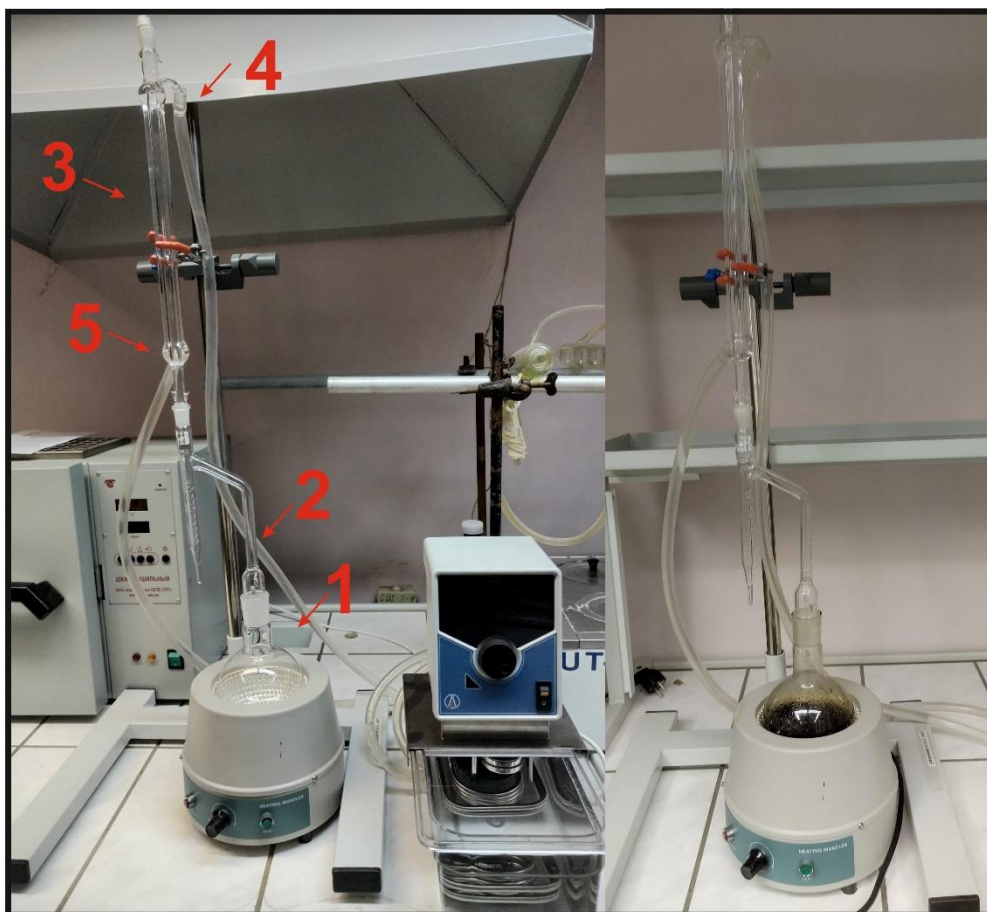


Рис. 1. Прибор Дина-Старка (1– колба, 2 – приемник-ловушка, 3 – холодильник, 4 – выход воды, 5 – вход воды)

Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями. В качестве растворителя применяют в основном бензол или толуол.

Ловушка Дина-Старка — это особая емкость стеклянной посуды, которая позволяет собирать воду во время реакции через азеотропную дистилляцию. Ловушка Дина-Старка позволяет определить содержание воды или может использоваться для удаления воды из смеси растворителя через азеотропную дистилляцию [4,5].

Реакции обычно выполняются в растворителях (например, толуоле), которые удаляют воду, образованную в реакции в качестве азеотропа. Конденсированная смесь толуола и воды собирается в емкости, а более плотная вода отделяется и падает на дно.

Существуют два типа ловушек Дина-Старка – первый тип с растворителями с плотностью меньше плотности воды, а другой - с растворителями с плотностью, превышающей плотность воды. Аппарат Дина-Старка обычно состоит из вертикальной цилиндрической стеклянной трубки, часто с объемным делением шкалы по всей его длине и задвижкой на его нижнем конце, очень похожую на бюретку. Ловушки, предназначенные для удаления или измерения очень маленького количества воды, могут быть закрыты. Нижний конец конденсатора с обратным холодильником вставляется в верхнюю часть

цилиндра. Непосредственно под соединением между конденсатором и цилиндром находится наклонный боковой отвод, который соединяет цилиндр с реакционной колбой [1].

Реакционная колба нагревается. Кипелки (рис.2) с внутренней стороны помогают спокойно образовать пузырьки пара, содержащего реакционный растворитель, и компонент, который должен быть удален. Эти пары проходят из реакционной колбы вверх через холодильник, и конденсированная вода капает в ловушку дистилляции. Здесь несмешивающиеся жидкости разделяются на слои (вода внизу и растворитель над ней). Когда их комбинированный объем достигнет уровня бокового отвода, верхний (менее плотный) слой стекает обратно в реактор, в то время как слой воды останется в ловушке. Процесс испарения, конденсации и сбора продолжается до постоянного уровня воды [1,3].



Рис. 2. Кипелки – осколки фарфора для обеспечения равномерного кипения.

Более редко встречается второй тип ловушки для растворителей с плотностью, превышающей плотность воды. Этот тип имеет трубку в нижней части сосуда сбора, чтобы позволить органическому растворителю внизу течь обратно в реакционный сосуд. Вода, генерируемая во время реакции, плавает поверх органической фазы. Весь объем должен быть выкачан до полного удаления воды, и органический слой может быть разделен, чтобы обратно возвратиться в систему.

Существует ряд факторов, которые могут привести к ошибочным результатам:

- (1) эмульсии могут иногда образовываться между водой и растворителем, которые трудно разделить;
- (2) капли воды могут прилипать к внутренней части стеклянной посуды;
- (3) разложение термически неустойчивых образцов может происходить при повышенных температурах [1-3].

Выполнение лабораторной работы

Измерение содержания воды в пробе проводится на приборе Дина-Старка (ГОСТ 1594-42). Прибор состоит из колбы (1), приемника-ловушки (2) и холодильника (3) (рис. 1). Колба круглодонная, вместимостью 500 мл изготовлена из стекла по ГОСТ 3184-46 или металла по ГОСТ 1393-47. Приемник ловушка изготавливается по ГОСТ 10516-40 и представляет собой цилиндрическую пробирку вместимостью 10 мл, градуированную от 0 до 1 мл через 0.05 мл, а от 1 до 10 мл через 0.2 мл. К верхней части ловушки под углом 60° припаяна отводная трубка, которая на расстоянии 40 мм отогнута вниз под углом 120° в положении параллельное пробирке. Конец трубки косо срезан.

Холодильник (3) может быть стеклянным или металлическим с внутренней стеклянной или металлической прямолинейной холодильной трубкой, обеспечивающей беспрепятственное стекание (движение) капель дистиллята. Длина холодильника (рубашки) 300 ± 10 мм, а холодильной трубки 450 ± 15 мм. Лабораторные термостаты (рис.4) контролируют, регулируют и поддерживают нужную температуру во время исследований. Они рассчитаны на поддержание заданного температурного режима с точностью до полградуса.

Ход работы. Перед анализом нефть хорошо перемешивают 5-минутным встряхиванием, вязкие и парафинистые нефти предварительно нагревают до $40-50^\circ \text{C}$ в колбонагревателе (рис.3). После этого из подготовленной смеси берется проба нефти объемом 100 мл, добавляется в эту пробу 100 мл растворителя и производится перемешивание нефти и растворителя. В качестве растворителя можно использовать изооктан, толуол, бензол. Готовая смесь наливается в плоскодонную колбу (1) (рис. 1). Колбу (1) присоединяют к приемнику-ловушке (насадка Дина-Старка) (2) и холодильнику (3) (рис.1). Колбу с содержимым нагревают до кипения с кипелками (рис.2), чтобы не было выброса, и ведут перегонку до тех пор, пока в приемнике-ловушке не перестанет увеличиваться объем нижней водной фазы, при этом верхний слой растворителя должен стать совершенно прозрачным. Время перегонки составляет 30-60 мин [1,3].



Рис. 3. Колбонагреватель 250 Вт в корпусе из нержавеющей стали со встроенным электронным регулятором мощности



Рис. 4. Термостат жидкостный циркуляционный LOIP LT-105P

Оставшиеся на стенках холодильника капли воды сталкивают или смывают растворителем в ловушку. Измеряется количество воды в ловушке и рассчитывается объемная (X) доля воды в % по формуле (1):

$$X = \frac{V_0}{V} \cdot 100 \quad (1)$$

V_0 – объем воды в приемнике-ловушке, мл

V – объем пробы, мл.

Далее заполняется сводная таблица:

Сводная таблица результатов
по определению содержания воды в нефти и нефтепродуктах

№№ п/п	Месторождение	Интервал отбора нефти	V нефти, мл	V воды, мл	Содержание воды в нефти, %

Вопросы для самоконтроля.

1. Какие методы определения воды в нефти и нефтепродуктах относятся к качественным?
2. Какие методы определения воды в нефти и нефтепродуктах относятся к количественным?
3. Для чего нужны кипелки?

Тестирование знаний.

1. Выберите правильный вариант ответа:

А. Метод пробы Клиффорда применим:

- 1) для асфальтенов;
- 2) для мазута;
- 3) для бензина;
- 4) для газа

Б. Что относится к прямым количественным методам определения воды в нефти и нефтепродуктах?

- 1) кондуктометрический метод и метод Дина-Старка;
- 2) центрифугирование и колориметрический;
- 3) титрование реактивом Фишера, метод Дина-Старка;
- 4) титрование реактивом Фишера, ИК-спектрофотометрический

В. Сколько типов ловушек в методе Дина-Старка?

- 1) два;
- 2) четыре;
- 3) три;
- 4) один

2. Вставьте пропущенные слова вместо многоточия в предложениях:

С повышением температуры растворимость воды ... во всех углеводородах.

Содержание растворенной воды зависит в основном от ...нефти и нефтепродуктов и

Список литературы

1. Клокова, Т.П. Лабораторный практикум по технологии переработки нефти и газа / Т.П. Клокова, Ю.Н. Киташов, С.А. Карпов. – М. : Наука, 2006. – 44 с.
2. Методические указания к курсу химическая технология (анализ нефти и нефтепродуктов) /А.А.Собанов, Л.М.Бурнаева, И.В. Галкина, Е.В.Тудрий - Казань: Казанский университет, 2011. – 56 с.
3. Проскурякова, В.А. Химия нефти и газа / В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – М. : Наука, 2007. – 322 с.
- 4."Dean–Stark Apparatus". University of Southampton, University of Birmingham, University of Nottingham and University of Sheffield. Archived from the original on 8 September 2011. Retrieved 17 November 2011.
5. E. W. Dean and D. D. Stark (1920). "A convenient method for the determination of water in petroleum and other organic emulsions". *The Journal of Industrial & Engineering Chemistry*. 12 (5): 486–490. doi:10.1021/ie50125a025.

Учебное издание

**Фахрутдинов Эдуард Ирекович
Нургалиева Нурия Гавазовна
Клементьева Лидия Ивановна**

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ
В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ**

Учебно-методическое пособие