

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В НЕФТИ

Научная статья

Лукашов С.В.^{1,*}, Пуцко Т.В.², Ноздрачева Е.В.³¹ORCID : 0000-0002-2266-7821;^{1,2,3}Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского, Брянск, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (sergelukashov[at]ya.ru)

Аннотация

В настоящей работе предпринята попытка оптимизации количественного метода определения сероводорода в составе нефти путем установления градуировочной зависимости между плотностью нефти и содержанием H₂S. В процессе анализа литературных данных рассмотрены известные методы количественного определения сероводорода, выявлены их преимущества и недостатки. Выполнены исследования по определению плотности нефти и содержанию сероводорода известными методиками. Проведен математический анализ полученных экспериментальных данных на предмет установления функциональной зависимости между концентрацией сероводорода и плотностью нефти. Проанализированы линейные и нелинейные степенные функциональные зависимости между плотностью нефти и содержанием сероводорода. С помощью методов математической статистики показано, что наиболее адекватно рассматриваемую зависимость описывает линейное уравнение и полином пятой степени. Предложено уравнение для расчета концентрации сероводорода в составе нефти по ее плотности. Предложенный метод позволяет определять концентрацию сероводорода по одному физическому параметру – плотности. Использование такого подхода к определению содержания сероводорода в нефти способствует сокращению времени анализа, не требует дополнительного расхода химических реагентов, отвечает принципу экспрессности и может быть использовано при установлении класса нефти.

Ключевые слова: сероводород, плотность, полином, градуировочная зависимость, нефть.

OPTIMIZATION OF THE METHOD FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF HYDROGEN SULPHIDE IN OIL

Research article

Lukashov S.V.^{1,*}, Putsko T.V.², Nozdracheva Y.V.³¹ORCID : 0000-0002-2266-7821;^{1,2,3}Bryansk State University named after Academician I.G. Petrovsky, Bryansk, Russian Federation

* Corresponding author (sergelukashov[at]ya.ru)

Abstract

In the present work, the attempt of optimization of quantitative method of determination of hydrogen sulphide in oil composition by establishment of calibration dependence between oil density and H₂S content is undertaken. In the process of literature data analysis known methods of quantitative determination of hydrogen sulfide are examined, their advantages and disadvantages are revealed. Studies on determination of oil density and hydrogen sulfide content by known methods have been carried out. The mathematical analysis of the received experimental data on the subject of establishment of functional dependence between concentration of hydrogen sulphide and density of oil is carried out. Linear and nonlinear steppe functional dependences between density of oil and hydrogen sulphide content are analysed. With the help of methods of mathematical statistics, it is shown that the linear equation and polynomial of the fifth degree describes most adequately the considered dependence. The equation for calculation of concentration of hydrogen sulphide in structure of oil on its density is offered. The offered method allows to define concentration of hydrogen sulphide on one physical parameter – density. Use of such approach to definition of hydrogen sulfide content in oil promotes reduction of time of the analysis, does not demand additional consumption of chemical reagents, corresponds to the principle of expressiveness and can be used for establishment of oil class.

Keywords: hydrogen sulphide, density, polynomial, calibration relationship, oil.

Введение

Современный уровень развития нефтехимии и нефтехимического производства требует разработки современных методов аналитического контроля компонентов, входящих в состав сырой нефти и получаемых из нее продуктов.

Одним из основных принципов рационального природопользования является применение ресурсосберегающих методов и технологий. Современные аналитические методы количественного анализа, в соответствии с указанным принципом, должны отвечать следующим требованиям: быть экспрессными, обеспечивать высокую точность анализа, отличаться простотой пробоподготовки, требовать минимальной затраты реактивов и энергии.

Основу сырой нефти составляют углеводородные органические соединения. Однако необходимо отметить, что нефть – это многокомпонентная система, в которую входят сложные органические ароматические соединения, механические примеси и неорганические вещества к которым относятся вода, соли, сероводород и др.

Проблемы количественного анализа таких сложных многокомпонентных систем обуславливают объективную необходимость разработки методов анализа на основе математических моделей, связывающих физико-химические показатели сырой нефти и содержание определенных компонентов в ней.

В настоящей работе мы попытаемся рассмотреть подходы к организации и проведению исследований, связанных с количественным анализом плотности сырой нефти, содержанию сероводорода и установлению корреляционной зависимости между ними.

1.1. Постановка проблемы

На данный момент существует большое количество методов определения содержания сероводорода в нефти и нефтепродуктах.

В работе [1] описан метод определения сероводорода, заключающийся в его экстракции раствором хлористого кадмия. Для определения используется 500 мл образца нефти, которые интенсивно перемешиваются в течение 10 минут с добавлением 100 мл слабopодкисленного хлорида кадмия. После отстаивания, водный слой с осадком сульфида кадмия используется для определения сероводорода йодометрическим, потенциометрическим или иным титрованием. Недостатками данного способа являются: большой объем пробы, необходимость отстаивания и вероятные потери осадка в эмульсии и на поверхности делительной воронки, и, как следствие, снижение точности измерения.

В нефтепродуктах сероводород и меркаптаны определяются потенциометрическим титрованием по методике, описанной в [2]. Отобранную пробу разбавляют растворителем и подвергают потенциометрическому титрованию, с построением кривой титрования и нахождения точки эквивалентности по полученной кривой. Длительность анализа, высокая стоимость используемых реактивов, полая кривая потенциометрического определения и повышение погрешности определения, вследствие вовлечения тяжелых меркаптанов и серосодержащих соединений других классов приводит к повышенным результатам по меркаптанам, что является существенным недостатком данной методики.

Известная методика [3] включает отбор дистиллята, получаемого при нагревании пробы до 340-360°C в течении 20-40 минут, с одновременным вытеснением инертным газом образующихся сероводорода и легких меркаптанов в поглотительные растворы подкисленного хлорида кадмия. Полученные растворы, содержащие сульфид кадмия, подвергаются йодометрическому титрованию. Недостаток этого метода в том, что происходит разброс результатов измерений и увеличение погрешности.

В работе [4] предлагается способ использования многомерной газовой хроматографии, переключателя Дина и сероселективного определения сероводорода и меркаптанов. Данный метод применим в широком диапазоне концентраций сероводорода, за счет использования селективности двух колонок. Хорошо подходит для тяжелой нефти и попутного газа.

Методика [5], используемая в качестве стандартной по [6], позволяет определять сероводород и легкие меркаптаны при помощи газовой хроматографии. Анализ включает испарение и вытеснение инертным газом летучих компонентов, с последующим количественным определением на пламенно-фотометрическом детекторе методом абсолютной градуировки. К недостаткам этого метода можно отнести: сложное и дорогостоящее оборудование, продолжительное время анализа, проведение исследований только в стационарной лаборатории, большая погрешность и разброс результатов определения, которые возникают из-за малого объема анализируемого образца, и конечно же ограничение только нефтью товарного качества.

Проведенный анализ литературных источников позволяет сделать вывод, что большинство методов определения сероводорода и меркаптанов не соответствуют принципам экспрессности, характеризуются сложным аппаратным оформлением, а также высокими погрешностями определения. Так как сероводород входит в состав нефти и по его количественному содержанию устанавливается ее класс, то разработка метода его определения, отвечающего указанным выше требованиям, является актуальной задачей.

Цель исследования заключалась в установлении функциональной зависимости между содержанием сероводорода и плотностью нефти.

Методы и принципы исследования

В качестве объекта исследования была использована товарная нефть, классификации 2.3.1.2 по ГОСТ Р 51858-2002 [6], [7].

Плотность сырой нефти определяли, используя ГОСТ 3900-85 [8]. Метод основан на определении плотности при условиях опыта и последующем пересчете полученных значений на плотность при температуре 20 °С.

Массовую долю сероводорода определяли на хроматографе «Кристалл-2000». Градуировку хроматографа проводили, используя серию стандартных образцов сероводорода в газовой фазе. Массовую долю сероводорода, в нефти измеряли в изотермическом режиме.

Математическая обработка результатов анализа осуществлялась с применением программного комплекса – Mathcad.

Основные результаты

Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Плотность нефти и соответствующие значения концентрации сероводорода

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.142.149.1>

$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	$\omega(\text{H}_2\text{S}), \text{млн}^{-1}$	$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	$\omega(\text{H}_2\text{S}), \text{млн}^{-1}$
----------------------------	---	----------------------------	---

874,3	53,4	872,6	51,2
873,0	53,4	873,2	51,2
872,0	53,4	869	51,2
872,9	53,4	870,2	51,2
873,1	53,4	868,3	51,2
871,9	53,4	871	51,2
872,4	59,5	872	51,2
874,1	59,5	869,1	51,2
871,7	59,5	870,4	51,2
872,8	59,5	869,1	51,2
873,4	59,5	868,6	51,2
872,5	59,5	868,8	51,2
873,8	59,5	872,9	51,2
871,7	59,5	868,8	51,2
873,4	59,5	870,9	51,2
873,5	59,5	868,3	51,2
873,8	59,5	870,2	51,2
873,5	51,2	869,6	51,2
870,2	51,2	869,5	51,2
870,9	51,2	871,0	51,2
872,6	51,2	870,8	51,2
871,4	51,2	869,6	51,2
871,0	51,2	870,2	51,2
870,4	51,2	869,5	51,2
872,5	51,2	870,4	51,2
873,0	51,2	870,7	51,2
871,9	51,2	867,6	51,2
871,4	51,2	870,3	51,2

Обсуждение

Экспериментальные значения плотности нефти и соответствующие им концентрации сероводорода были статистически обработаны в соответствии с [9], [10]. При этом нами было установлено, что коэффициент корреляции между значениями плотности нефти и концентрацией сероводорода составляет не менее $r_{\text{практ}} = 0,55$. Поскольку теоретически рассчитанный коэффициент корреляции составляет $r_{\text{теор.}}(\alpha, f=m-2)=0,38$, это позволяет сделать вывод о наличии функциональной зависимости между исследуемыми параметрами.

Нами были исследованы линейные и нелинейные формы зависимости между плотностью нефти и соответствующими значениями концентрации сероводорода. Установлено, что линейная зависимость наблюдается в диапазоне значений плотности нефти от 868 кг/м^3 до 874 кг/м^3 (рисунок 1).

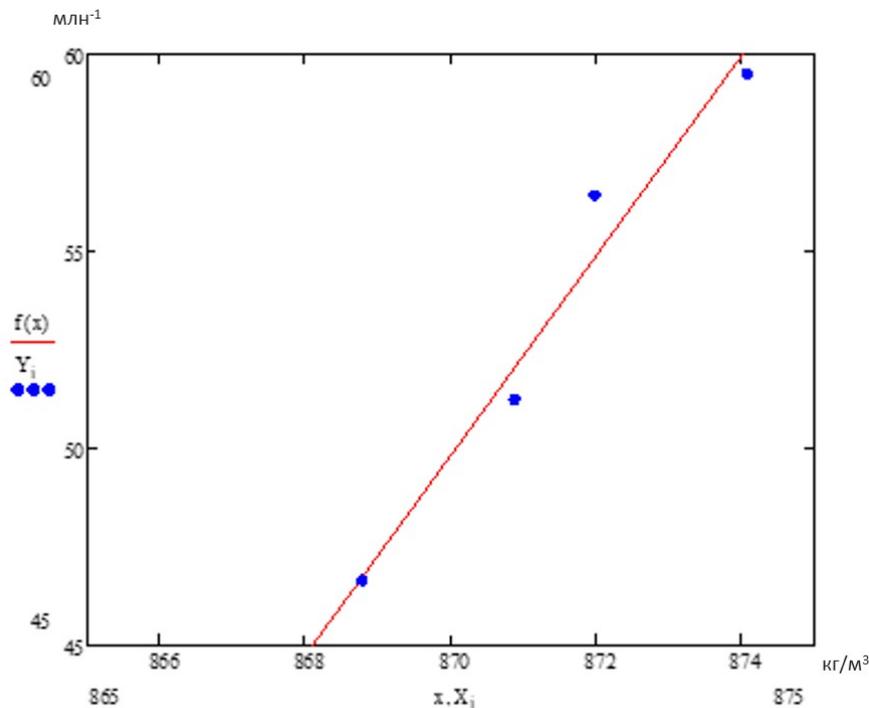


Рисунок 1 - Линейная функциональная зависимость концентрации сероводорода от плотности нефти в диапазоне 868 кг/м³ до 874 кг/м³

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.142.149.2>

Из данных, представленных на рисунке 1 видно, что коэффициент корреляции линейной функциональной зависимости в данном диапазоне плотности нефти составляет $r_{\text{практ}} = 0,986$. Это свидетельствует о достоверности исследуемой линейной функциональной зависимости.

Однако, в диапазоне плотности нефти от 875 кг/м³ до 905 кг/м³, данная зависимость характеризуется более низким значением коэффициента корреляции $r_{\text{практ}} = 0,4878$ (рисунок 2), в связи с чем нами были проанализированы нелинейные степенные зависимости между плотностью нефти и концентрацией H₂S.

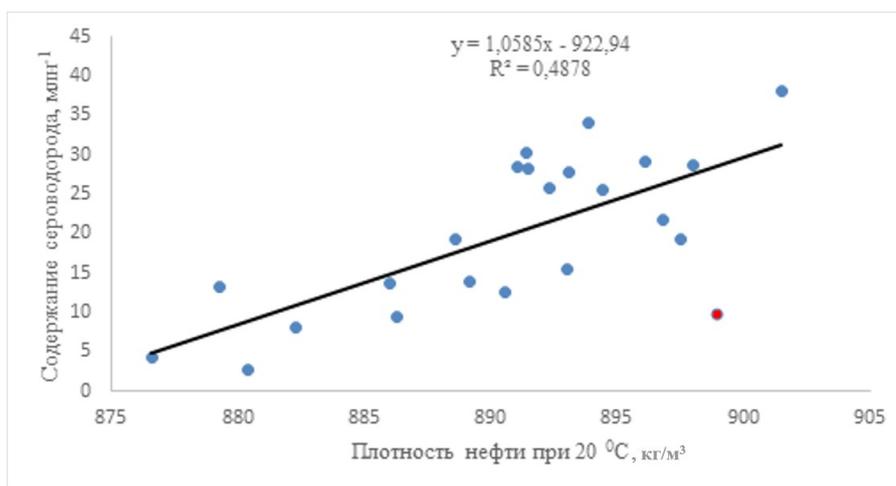


Рисунок 2 - Линейная зависимость содержания сероводорода от плотности сырой нефти в диапазоне 875 кг/м³ до 905 кг/м³ при 20 °C

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.142.149.3>

Наблюдаемые зависимости содержания сероводорода от плотности нефти авторы объясняют ее химическим составом. В работе [11] определены значения физико-химических показателей в зависимости от химического состава различных нефтей (таблица 2).

Таблица 2 - Средние значения физико-химических показателей и состав добываемых нефтей Абдрахмановской площади

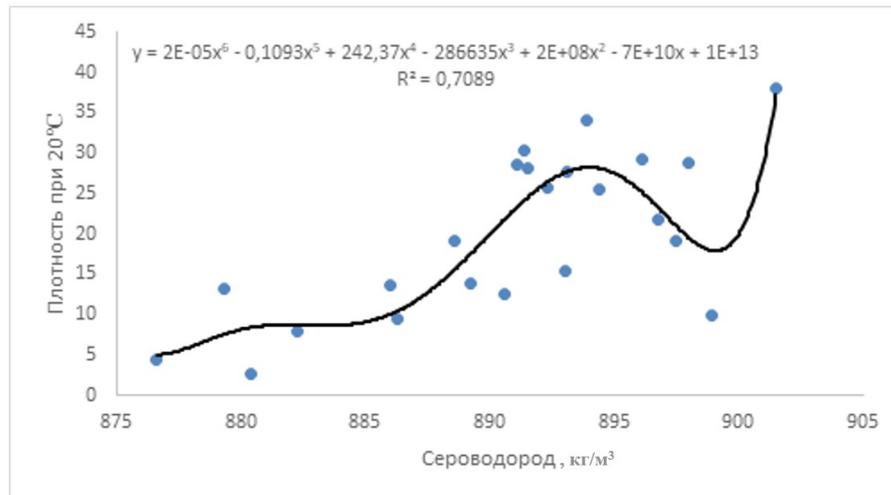
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.142.149.4>

Плотность, кг/м ³	Вязкость, мм ² /с	Содержание компонентов, % мас.				
		Фракция НК до 200 °С	Парафины	Масла	Смолы	Асфальтены
857,0	12,07	28,4	3,7	47,2	18,3	2,5
879,0	12,95	25,9	4,7	44,9	18,1	6,4
884,0	32,35	22,45	6,0	50,6	17,5	3,7

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что плотность растет пропорционально увеличению концентрации парафинов. Диапазон плотности нефти от 857,0 кг/м³ до 879,0 кг/м³ характеризуется значениями массовой доли парафинов 3,7-4,7%. Тогда как средние значения плотности 884,0 кг/м³ соответствуют содержанию парафинов на уровне 6%.

Наблюдаемая авторами настоящей работы оптимальная корреляционная зависимость (рисунок 1) соответствует диапазону плотности нефти от 868 кг/м³ до 874 кг/м³ и содержанию парафинов и сероводорода 4,2% и 51,2 млн⁻¹ соответственно. При возрастании содержания парафинов до 5,4% и увеличения значения плотности нефти выше 875 кг/м³ зависимость характеризуется неприемлемым коэффициентом корреляции (рисунок 2). Такую закономерность можно объяснить тем, что значения плотности сероводорода и содержания парафинов хорошо коррелируют в диапазоне содержания последних от 3,5% до 4,5% (коэффициент корреляции составил 0,98). При возрастании содержания парафинов до 5,4% корреляционная зависимость между их содержанием и содержанием сероводорода не сохраняется. По-видимому, это можно объяснить тем, что парафины являются одним из источников образования сероводорода, например, при взаимодействии с минеральными кислотами. При содержании парафинов выше 5% их вклад в среднее значение плотности нефти превышает вклад всех остальных компонентов, в том числе и сероводорода.

Для построения графика полиномиальной регрессии, приближенно описывающей зависимость содержания сероводорода от плотности нефти, требуется найти коэффициенты a,b,c...d, задающие соответствующую функцию. При вычислении коэффициентов была использована программа Excel. Полученные данные представлены на рисунке 3.

Рисунок 3 - Полиномиальная зависимость содержания сероводорода от плотности сырой нефти в диапазоне 875 кг/м³ до 905 кг/м³ при 20 °СDOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2024.142.149.5>

На основании расчета коэффициентов детерминации и статистики Дарбина-Уотсона наиболее адекватно описывает зависимость плотности сырой нефти (20 °С) от концентрации сероводорода функция, представленная на рисунке 3. Значение $R^2 = 0,7089$ свидетельствует о достаточно высокой степени адекватности полученного уравнения экспериментальным данным, а значение $D(\delta) = 1,79$ подтверждает отсутствие автокорреляции случайных величин.

На основании приведенных данных нами предложено уравнение (1), которое позволяет с высокой степенью достоверности рассчитывать концентрацию сероводорода в сырой нефти по соответствующему значению ее плотности:

$$f(x) = \frac{-0,857 \cdot x_5 + 3,739 \cdot 103 \cdot x_4 - 6,523 \cdot 107 \cdot x_3 + 5,689 \cdot 1010 \cdot x_2 - 2,418 \cdot 1012 \cdot x + 4,328 \cdot 1014}{1013} \quad (1)$$

Для подтверждения практического применения полученного уравнения авторы считают целесообразным провести исследования на нефтях с различных нефтегазоносных областей и провинций, что будет являться перспективой настоящей работы.

Заключение

Использование предлагаемого нами уравнения для определения содержания сероводорода по соответствующему значению плотности позволит существенно сократить затраты времени на классификацию нефтей по ГОСТ Р 51858-20026, в соответствии с которым класс определяется по содержанию серы, тип по плотности при 20 градусах, группа по содержанию хлористых солей, вид по массовой доле сероводорода, позволит более оперативно реагировать товарно-транспортному отделу для принятия решений по перекачке.

Таким образом, описанный нами способ определения концентрации сероводорода в сырой нефти позволяет упростить ход анализа, снизить затраты на оплату труда, закупку химических реактивов и технического обслуживания оборудования.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б.М. Рыбак — Москва: Гостоптехиздат, 1962. — 431 с.
2. ГОСТ 17323-71. Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием — Введ. 1973-01-01. — Москва: Издательство стандартов, 1980.— 24 с.
3. Пат. 2426985 Российская Федерация, МПК201011857215 МПК G01N 31/16, МПК G01N 33/22. Способ определения содержания сероводорода и легких меркаптанов в нефти / Надежкин И.В.; — № 201011857215; заявл. 2010-05-07; опубл. 2011-08-20, Бюллетень. — 7 с.
4. Гареева А.М. Измерение содержания сероводорода в сырой нефти и в попутном нефтяном газе с использованием многомерной газовой хроматографии, переключателя Дина и сероселективного обнаружения / А.М. Гареева // Наукосфера. — 2019. — 7. — с. 7-9.
5. ГОСТ Р 50802-2021. Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов — Введ. 2022-07-01. — Москва: Российский институт стандартизации, 2021.— 9 с.
6. ГОСТ Р 51858-2002. Общие технические условия — Введ. 2002-07-01. — Москва: Стандартинформ, 2010.— 12 с.
7. Соркин Я. Г. Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды / Я. Г. Соркин — Москва: Химия, 1975. — 296 с.
8. ГОСТ 3900-85. Методы определения плотности — Введ. 1981-01-01. — Москва: Издательство стандартов, 2000. — 37 с.
9. Смагунова А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии: учеб пособие / А. Н. Смагунова — Ростов на Дону: Феникс, 2012. — 346 с.
10. Бурханов Р.Н. Исследование и корреляция параметров, характеризующих подвижность высоковязкой нефти / Р.Н. Бурханов, Н.К. Дворяшкин, М.Т. Ханнанов // Нефтепромышленное дело. — 2016. — 9. — с. 19-23.
11. Барская Е.Е. Прогнозирование проблем при добыче нефтей на основе анализа их химического состава и физико-химических свойств / Е.Е. Барская, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова и др. // Вестник Казанского технологического университета. — 2012. — 6. — с. 166-169.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Rybak B.M. Analiz nefti i nefteproduktov [Analysis of oil and petroleum products] / B.M. Rybak — Moskva: Gostoptehizdat, 1962. — 431 p. [in Russian]
2. GOST 17323-71. Toplivo dlja dvigatelej. Metod opredelenija merkaptanovoj i serovodorodnoj sery potentsiometricheskim titrovaniem [GOST 17323-71. Fuel for engines. Method of determination of mercaptan and hydrogen sulfide sulfur by potentiometric titration] — Introduced 1973-01-01. — Moskva: Izdatel'stvo standartov, 1980.— 24 p. [in Russian]
3. Pat. 2426985 Russian Federation, МПК201011857215 МПК G01N 31/16, МПК G01N 33/22. Sposob opredelenija soderzhaniija serovodoroda i legkih merkaptanov v nefti [Method for determining the content of hydrogen sulfide and light mercaptans in oil] / Nadejkin I.V.; — № 201011857215; appl. 2010-05-07; publ. 2011-08-20, B'ulleten'. — 7 p. [in Russian]
4. Gareeva A.M. Izmerenie soderzhaniija serovodoroda v syroj nefti i v poputnom neftjanom gaze s ispol'zovaniem mnogomernoj gazovoj hromatografii, pereklyuchatelja Dina i seroselektivnogo obnaruzhenija [Measurement of hydrogen sulfide content in crude oil and associated petroleum gas using multidimensional gas chromatography, Dean switch and seroselective detection] / A.M. Gareeva // Naukosphere. — 2019. — 7. — p. 7-9. [in Russian]

5. GOST R 50802-2021. Neft'. Metod opredelenija serovodoroda, metil- i etilmerkaptanov [GOST R 50802-2021. Oil. Method for determination of hydrogen sulfide, methyl and ethyl mercaptans] — Introduced 2022-07-01. — Moskva: Rossijskij institut standartizatsii, 2021.— 9 p. [in Russian]
6. GOST R 51858-2002. Obschie tehicheskie uslovija [GOST R 51858-2002. General technical conditions] — Introduced 2002-07-01. — Moskva: Standartinform, 2010.— 12 p. [in Russian]
7. Sorkin Ja. G. Osobennosti pererabotki sernistyh neftej i ohrana okružhajaschej sredy [Features of the processing of sulfurous oils and environmental protection] / Ja. G. Sorkin — Moskva: Himija, 1975. — 296 p. [in Russian]
8. GOST 3900-85. Metody opredelenija plotnosti [GOST 3900-85. Density determination methods] — Introduced 1981-01-01. — Moskva: Izdatel'stvo standartov, 2000.— 37 p. [in Russian]
9. Smagunova A. N. Metody matematicheskoj statistiki v analitičeskoj himii: učeб posobie [Methods of mathematical statistics in analytical chemistry: textbook] / A. N. Smagunova — Rostov na Donu: Feniks, 2012. — 346 p. [in Russian]
10. Burhanov R.N. Issledovanie i korreljatsija parametrov, harakterizujuschih podvizhnost' vysokovjazkoj nefti [Investigation and correlation of parameters characterizing the mobility of high-viscosity oil] / R.N. Burhanov, N.K. Dvojashkin, M.T. Hannanov // Oilfield business. — 2016. — 9. — p. 19-23. [in Russian]
11. Barskaja E.E. Prognozirovanie problem pri dobyče neftej na osnove analiza ih himičeskogo sostava i fiziko-himičeskikh svojstv [Forecasting problems in oil production based on analysis of their chemical composition and physicochemical properties] / E.E. Barskaja, Ju.M. Ganeeva, T.N. Jusupova et al. // Bulletin of Kazan Technological University. — 2012. — 6. — p. 166-169. [in Russian]