

Dariusz Bęben

Institut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Badania porównawcze metod oznaczania chlorków w ropie naftowej

Wprowadzenie

Doprowadzenie ropy naftowej do produktu handlowego wymaga między innymi redukcji zawartości chlorków, do wartości określonej umownie pomiędzy producentem a odbiorcą. Producent, czyli kopalnia ropy naftowej, zobowiązany jest zatem kontrolować stężenie chlorków na różnych etapach obróbki płynu złożowego. Jeśli zawartość soli w surowej ropie jest wysoka, należy zastosować odpowiednio dobrane procesy – tak, aby poziom chlorków w produkcie doprowadzić do ustalonych wymagań. Niekiedy wystarcza w tym celu zastosować proste separatory typu woda-ropa, a w bardziej złożonych przypadkach – układy separatorów z podgrzewaczami, przemywanie wodą słodką, stosowanie środków chemicznych lub też zastosowanie desalterów elektrostatycznych.

Szczególnie trudne jest oddzielenie chlorków w przypadku ropy wydobywanej w postaci trwałych emulsji, stanowiącej obecnie znaczną część wydobywanej na świecie ropy naftowej. Emulsje zawierają na ogół nawet do 35% wody złożowej, która powinna być oddzielona od ropy przed jej transportem do rafinerii. Rozdział emulsji i wydzielanie soli w znacznym stopniu wspomaga dodanie związków powierzchniowo-czynnych (aktualnie jest to najczęściej stosowaną metodą rozdziału). W układzie emulsji ropa naftowa-woda złożowa (układu homogenicznego i heterogenicznego) przy udziale związków powierzchniowo-czynnych zwiększa się powierzchnia wymiany masy i obniża napięcie międzyfazowe – co w konsekwencji zwiększa szybkość i efektywność procesu rozdziału oraz wydzielania chlorków.

Spśród soli chlorkowych, w składzie wody złożowej najczęściej znajduje się NaCl, CaCl₂ i MgCl₂. Gdy zawartość soli jest bardzo duża, a zawartość wody niewiel-

ka, może się zdarzyć, że roztwór wodny jest przesycony i część chlorków znajduje się w formie niezdysonowanej, w postaci kryształów w ropie naftowej. Oczyszczanie ropy naftowej z kryształów chlorków jest procesem bardziej skomplikowanym niż usunięcie rozpuszczonych chlorków w roztworze wodnym. Cząsteczki chlorków mogą być otoczone cząsteczkami asfaltenów lub wytrąconej parafiny i dlatego są trudniejsze zarówno do oddzielenia, jak i do prawidłowego oznaczenia.

W doborze metody oznaczania należy także zwrócić uwagę na zawartość w ropie siarkowodoru, ponieważ jest on czynnikiem utrudniającym otrzymanie prawidłowego wyniku oznaczenia (najczęściej zawyżającym zawartość chlorków w oznaczanej próbce ropy naftowej). Wymagana dokładność (precyzja) oznaczenia zawartości chlorków w ropie jest zróżnicowana w zależności od etapu obróbki ropy. Dla ropy surowej i wstępnego etapu jej separacji wystarczająca jest dokładność rzędu kilku, a nawet kilkunastu procent, natomiast dla oznaczeń gotowego produktu handlowego (w polskiej praktyce – dla ropy rurociąkowej na poziomie 30÷100 mg/dm³) musi ona być oznaczona z dokładnością do 1%. W obu przypadkach (tj. monitoringu obróbki ropy surowej i oznaczenia składu ropy handlowej) istotnym czynnikiem jest czas uzyskania wyniku analiz.

Klasyczną metodą oznaczania chlorków w ropie była dwuetapowa procedura polegająca najpierw na wielokrotnym przemywaniu próbki wodą oraz jej ekstrakcji, a w drugim etapie – na oznaczaniu chlorków w oddzielonej wodzie. W przypadku ropy zawierającej emulsję, procesy przemywania i ekstrakcji wymagały wygrzewania mieszaniny i dodania różnych rozpuszczalników oraz środków chemicznych, celem dokładnego rozdzielania fazy wod-

nej od organicznej. Jest to metoda bardzo pracochłonna, trwająca wiele godzin i ze względów ekonomicznych oraz organizacyjnych nie nadająca się do bieżącego monitoringu złożonych procesów odsalania ropy – pomimo jej analitycznej niezawodności.

Kilkanaście lat temu, dla potrzeb zastosowań w warunkach polowych, zaistniała potrzeba opracowania szybkiej metody analizy ropy – o jakości przemysłowej i wystarczającej dokładności dla stosowanych procesów oraz dla oceny parametrów ropy handlowej w punktach zdawczo-odbiorczych. Warunki takie spełniały dwie metody, oparte na bezpośrednim pomiarze zawartości chlorków w ropie (bez potrzeby długotrwałego etapu ich ekstrakcji do fazy wodnej), tj. instrumentalne metody analityczne: potencjometryczna i konduktometryczna. Pochodzą one z kręgu metod oznaczania jonów w środowisku roztworów wodnych, a do oznaczeń w środowisku roztworów organicznych zostały zaadoptowane dzięki doborowi od-

powiednich rozpuszczalników – adekwatnych do układów ropnych i emulsyjnych.

Metoda konduktometryczna oznaczenia chlorków w ropie naftowej polega na odczycie różnicy potencjału pomiędzy zanurzonymi w niej dwiema płaskimi, metalowymi elektrodami, przy parametrach zgodnych z normą ASTM D 3230 [3]. Zastosowanie aparatu Petrotest 2100 pozwala na oznaczenie zasolenia w ropie naftowej i w kondensacie węglowodorowym w zakresie stężeń $0\div 2850$ mg Cl/dm³. Po zadaniu standardowych ilości odpowiednich rozpuszczalników, metoda konduktometryczna umożliwia szybkie i bezpośrednie oznaczenie chlorków w ropie.

Inną szeroko stosowaną metodą jest **metoda potencjometryczna**. Polega ona na miareczkowaniu badanej ropy naftowej azotanem srebra w rozpuszczalniku organicznym i pomiarze zmiany potencjału elektrycznego przy użyciu elektrody szklanej lub kalomelowej – jako porównawczej, oraz srebrnej – jako wskaźnikowej.

Badania laboratoryjne

Przeprowadzono badania porównawcze dwóch metod analityczno-przemysłowych oznaczania chlorków w ropie naftowej i w kondensatach węglowodorowych: potencjometrycznej i konduktometrycznej. Badania laboratoryjne objęły dwa rodzaje układów płynów organicznych: wzorce zewnętrzne i naturalne ropy naftowe.

Przygotowanie wzorców i rop naftowych do badań

W celu sprawdzenia metod badawczych zebrano niezbędne informacje. Dla wyeliminowania błędów pomiaru spowodowanego zawartością siarkowodoru wszystkie badane próbki zostały wystabilizowane w temperaturze powyżej 60°C. Jeżeli w ropie nadal występowały ślady siarkowodoru (przy pH poniżej 6,5), wówczas do badań brano mniejszą próbkę ropy naftowej. W związku z tym, że przy zastosowaniu odmiennych metod istniały pewne różnice w otrzymanych wynikach badań, celowe stało się wykonanie badań porównawczych oznaczeń chlorków w ropie naftowej. W pierwszym etapie używano wzorców o różnej zawartości chlorków, celem udokumentowania poprawności wskazań poszczególnych badań kontrolnych na materiale referencyjnym ASTM D-3230. W drugim etapie badania laboratoryjne przeprowadzono na próbkach rop naftowych z kopalń podkarpackich. Próbki te pobierane były na kopalniach okresowo, ze zbiornika ropy magazynowej do pojemników bezcisnieniowych. Ropy naftowe z kopalń podkarpackich charakteryzu-

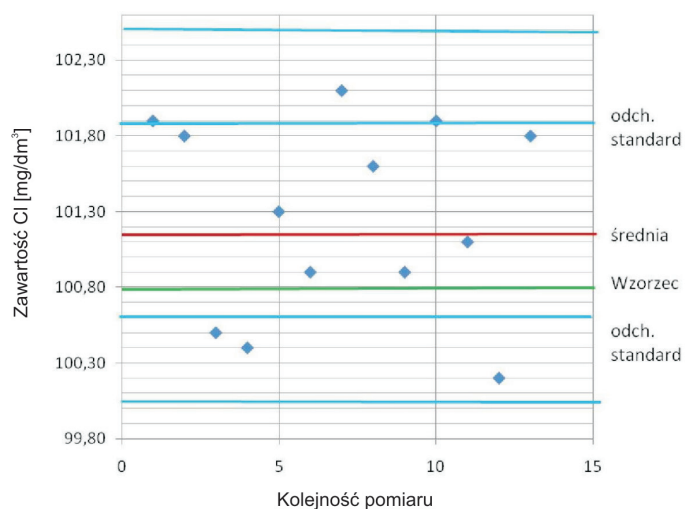
ją się zmienną zawartością chlorków, w zakresie ok. $30\div 150$ mg Cl/dm³. Zakres ten mieści się w granicach potrzeb wymagalnych dla stężeń rurociągowej, handlowej ropy naftowej (dla transportu ropy tankowcami wymogi są bardziej rygorystyczne – na ogół poniżej $10\div 15$ mg Cl/dm³) ($10\div 20$ lb/1000 bbl) [1].

Wykonanie badań

W celu zagwarantowania poprawności analiz, przeprowadzono wzorcowanie aparatu za pomocą wzorca zewnętrznego. Dodatkowo używano mieszaniny rozpuszczalników alkoholowych, w celu obniżenia napięcia powierzchniowego i uzyskania jednorodności oznaczanej próbki. Zgodnie z zaleceniami procedur ISO, weryfikację krzywych kalibracyjnych – wraz z ich korektą – przeprowadza się przy zastosowaniu wzorca ASTM D 3230. Krzywe kalibracyjne stanowią matematyczne zależności wielkości sygnału oznaczenia chlorków przetworzonych przez układ pomiarowy aparatu, do ich stężenia w badanej próbce. W ramach badań przeprowadzono porównanie metod potencjometrycznej i konduktometrycznej, a uzyskane wyniki z badań wzorca zestawiono w tabelicy 1 oraz na rysunku 1. Tablica 1 przedstawia średnie wyniki z uzyskanych pomiarów, a także obliczone odchylenie standardowe oraz odchylenie bezwzględne od wartości wzorca. Uzyskane wyniki z badań różnych rop naftowych zestawiono w tabelicy 2.

Tablica 1. Wyniki analiz zawartości chlorków
we wzorcu 100,8 mg/dm³

Pomiar potencjometryczny		Pomiar konduktometryczny	
Pomiar [mg/dm ³]	Odchylenie standardowe Odchylenie wartości bezwzględnej	Pomiar [mg/dm ³]	Odchylenie standardowe Odchylenie wartości bezwzględnej
102,1	0,67 0,47 (0,466%)	101,1	0,17 0,17 (0,168%)
101,8		101,0	
100,5		100,9	
100,4		101,0	
101,3		101,1	
100,9		100,8	
102,1		100,9	
101,6		101,1	
100,9		100,9	
101,9		101,1	
101,1		100,8	
100,2		100,9	
101,8		101,0	



Rys. 1. Zestawienie pomiarów metodą konduktometryczną i potencjometryczną – wzorzec 100,8 mg/dm³

Tablica 2. Porównanie metod potencjometrycznej i konduktometrycznej (część zebranych wyników)

Pomiar metodą potencjometryczną						Pomiar metodą konduktometryczną		
Próbka/ wzorzec	Miano Ag NO ₃	Objętość Ag NO ₃	Objętość próbki [ml]	Pomiar [mg/dm ³]	Średnia [mg/dm ³]	Objętość próbki [ml]	Pomiar [mg/dm ³]	Średnia [mg/dm ³]
1	0,562	0,956	5,0	107,4	107,1	10,0	108,1	108,0
		0,952		107,0			108,0	
		0,952		107,0			108,0	
2	0,562	2,210	5,0	248,4	248,3	10,0	249,1	249,1
		2,208		248,2			249,0	
		2,209		248,3			249,2	
3	0,562	2,013	5,0	226,3	226,5	10,0	225,8	225,8
		2,016		226,6			225,9	
		2,017		226,7			225,7	
4	0,562	1,536	5,0	172,6	172,6	10,0	175,2	175,1
		1,534		172,4			175,1	
		1,538		172,8			175,1	
5	0,562	2,604	5,0	292,7	292,8	10,0	294,5	294,5
		2,606		292,9			294,5	
		2,605		292,8			294,4	
6	0,562	2,348	5,0	263,9	263,8	20,0	265,3	265,4
		2,346		263,7			265,4	
		2,348		263,9			263,5	

Omówienie uzyskanych wyników oznaczeń

Analizując otrzymane rezultaty pomiarów zawartości chlorków w ropie naftowej możemy zauważyć, że pomiar metodą konduktometryczną daje wyniki zbliżone do wzorca, natomiast pomiary przeprowadzone za pomocą metody potencjometrycznej są w stosunku do niego nieco zawyżone; pomiary wykonane za pomocą metody konduktometrycznej dla wzorca $100,8 \text{ mg/dm}^3$ dały wynik $101,1 \text{ mg/dm}^3$, natomiast w przypadku metody potencjometrycznej było to $102,5 \text{ mg/dm}^3$. Mimo tego, obydwie przedstawione metody mieszczą się w granicach dopuszczalnego błędu ($\pm 10 \text{ mg/dm}^3$) [2].

Opisana w tym artykule konduktometryczna metoda oznaczenia zawartości chlorków w ropie naftowej jest stosunkowo prosta i mniej czasochłonna od metody potencjometrycznej, a kluczową kwestią przy jej uwiarygodnieniu jest:

- poprawność – określona jako błąd systematyczny; jest to stopień zgodności pomiędzy średnim wynikiem uzyskanym w szeregu pomiarów, a prawdziwą wartością mierzonej wielkości,
- precyzja – określona jako błąd przypadkowy; zwykle wyrażana jako odchylenie standardowe rozkładu wyników od średniej aprobowanej dokładności, co stanowi dwukrotność względnego odchylenia standardowego.

Wszystkie procedury analityczne prowadzące do uzyskania wyników powinny być skonstruowane tak, aby sposób ich wykonania był udokumentowany i możliwy do odtworzenia. Sprawdzając poprawność metod oznaczania chlorków wykonano serię analiz z wykorzystaniem wzorców ASTM D 3230. Dla poszczególnych wzorców wykonano serię pomiarów, a wyniki zestawiono w formie tabelarycznej.

Na podstawie otrzymanych wyników obliczono:

- średnią wartość stężeń chlorków w ropie naftowej,
- odchylenie standardowe dla poszczególnych stężeń chlorków w ropie,
- sporządzono tzw. „wykresy kontrolne” – obrazujące rozrzut wyników.

Przeprowadzone testy oznaczenia chlorków w ropie naftowej wykazały, że wyniki uzyskiwane za pomocą obydwu omówionych metod są poprawne.

Reasumując, testowane metody oznaczenia chlorków w węglowodorach charakteryzują się dużą stabilnością pracy, a zastosowana metoda konduktometryczna gwarantuje wysoką dokładność, powtarzalność i wiarygodność uzyskanych wyników. Otrzymane wyniki zostały zweryfikowane przez przeprowadzenie badań międzylaboratoryjnych i potwierdzone przez Orlen Laboratorium Sp. z o.o. Regionalne Laboratorium LR-3 w Jedliczu.

Wnioski

1. Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że wartości uzyskiwane za pomocą metody konduktometrycznej są zbliżone do wzorca, natomiast uzyskiwane za pomocą metody potencjometrycznej – nieco zawyżone w stosunku do niego.
2. Wzorce służące do porównania prawidłowości wskazań przyrządów pomiarowych powinny charakteryzować się zbliżoną zawartością chlorków do tych, jakie posiada badana próbka surowej ropy naftowej. Wykonane testy porównawcze omówionych metod analitycznych mają
3. Przeprowadzone badania porównawcze rekomendują metodę konduktometryczną, jako najbardziej powtarzalną i charakteryzującą się niewielką czasochłonnością oznaczeń – powinna ona być powszechnie stosowana w laboratoriach analitycznych.
4. Prace nad doskonaleniem metod analitycznych stosowanych w badaniach rop naftowych nie zostały zakończone i powinno się je nadal kontynuować.

Artykuł nadesłano do Redakcji 5.11.2010 r. Przyjęto do druku 8.03.2011 r.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Jan Lubaś

Literatura

- [1] Manning, F.S., Thompson, R.E.: *Oilfield processing, Volume two: Crude oil*. Tulsa. Pennwell Books. Volume 2. Chapter 2, 13-15, 1995.
- [2] PN-69/C-04027 *Oznaczenie zawartości chlorków metodą potencjometryczną*.
- [3] ASTM D 3230 *Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)*.



Dr inż. Dariusz BĘBEN – Absolwent Wydziału Paliw i Energii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Asystent w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych INiG, Oddział Krosno. Zajmuje się zagadnieniami związanymi z eksploatacją złóż węglowodorowych.