

ИЗМЕРЕНИЕ СЕРЫ В НЕФТИ РЕНТГЕНО-АБСОРБЦИОННЫМ АНАЛИЗАТОРОМ ASOMA 682T-HP

Введение

Точные и надежные измерения содержания общей серы в нефти и нефтепродуктах критически важны как для нефтетрейдинга, так и для оптимизации и контроля процессов нефтепереработки. В связи с этим содержание серы как в сырой нефти, так и в продуктах ее переработки регламентируется множеством национальных и международных стандартов. Учитывая тенденцию уменьшения содержания серы в разных видах топлив, значение этого анализа на потоке или в лаборатории с каждым годом возрастает.

Контроль содержания серы начинается с определения ее содержания в нефти. Хотя уровень серы в сырой нефти не регламентируется, он в значительной мере определяет ее стоимость и качество. Малосернистая нефть обычно содержит не более 0,5% общей серы, в то время как в сернистой нефти ее типичная концентрация составляет 3%. В отдельных случаях содержание серы в нефти может достигать 6%. Измерение серы необходимо для сортировки нефти, и обычной практикой является смешение нефти с разным содержанием серы для того, чтобы повысить ее качество, а значит и стоимость. Процесс смешения нефти контролируется по показаниям поточного анализатора общей серы. Ясно, что такой анализатор, устанавливаемый на узлах смешения, которые зачастую находятся в удаленных местах, должен обеспечивать быстрое и точное измерение, при этом затраты на его установку и обслуживание должны быть минимальны.

Хотя знание содержания серы в потоках вязких углеводородов в общем случае важно для многих процессов нефтепереработки, ниже мы ограничимся рассмотрением этого вопроса только для случая сырой нефти и задач, связанных с ее транспортировкой, контролем качества на пунктах передачи ответственности, на нефтеналивных терминалах. Рассматриваемый ниже анализатор *ASOMA 628T-HP* предназначен в первую очередь именно для таких задач. Этот анализатор аккумулирует более чем 25-летний опыт компании в производстве поточных анализаторов серы в нефти.

Очевидно, что для решения задачи измерения в высоковязких потоках углеводородов, каким собственно и является сырая нефть, анализатор должен обеспечивать возможность анализа при повышенной температуре и давлении. Кроме того, учитывая эксплуатацию анализаторов на удаленных или необорудованных площадках, необходимо, чтобы пробоотбор или пробоподготовка были сведены к минимуму.

Анализатор *ASOMA 682T-HP*

Методом анализа, отвечающим всем перечисленным выше требованиям, является рентгено-абсорбционный метод. Иногда этот метод обозначается латинской аббревиатурой *XRA* (последняя буква обозначает абсорбцию или поглощение излучения) или *XRT* (последняя буква обозначает пропускание). По своему названию метод аналогичен обычной абсорбционной спектроскопии, однако, измеряется не поглощение или пропускание света, а поглощение или пропускание рентгеновского излучения. Что рассматривать – поглощение или пропускание излучения – дело вкуса, с физической точки зрения это один и тот же процесс.

Измерительная схема такого анализатора чрезвычайно проста. Анализируемая нефть проходит через анализатор по трубке, на одной из сторон которой установлена рентгеновская трубка, генерирующая излучение соответствующей частоты, а на другой – приемник. При этом проба подается в анализатор при рабочем давлении и рабочей температуре потока, т.е. без всякой дополнительной пробоподготовки. Трубка, по которой проходит нефть, играет роль проточной измерительной ячейки. Рентгеновское излучение проходит через бериллиевые окошки, прозрачные для него, и интенсивность прошедшего через нефть излучения измеряется.

Такая конструкция анализатора *ASOMA 682T-HP*, рис. 1, оптимальна для работы с потоками высоковязких углеводородов, где для перекачки требуется высокое давление в анализируемом потоке и повышенная температура, и где могут сформироваться отложения парафинов или аналогичных субстанций на окошках проточной ячейки. Фактически в такой схеме реализуется бесконтактный способ измерения, и единственным элементом, контактирующим с пробой, является материал окошек.

Анализатор *ASOMA 682T-HP* стандартно обеспечивает непрерывное и надежное определение серы при давлениях в потоке до 55 бар. Дополнительные опции могут при необходимости расширить диапазон давления. Анализатор может работать как самостоятельный прибор или интегрироваться в автоматизированную систему управления для обеспечения контроля в режиме реального времени. Столь же просто анализатор интегрируется и в системы телеметрии.

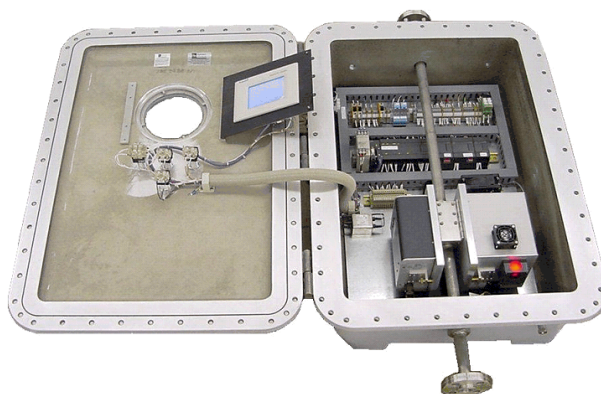


Рис.1 Анализатор ASOMA 682Т-НР-ЕХ в корпусе типа "взрывонепроницаемая оболочка"

Принцип измерения и его особенности

В отличие от распространенных рентгенофлуоресцентных (*XRF*) методов определения содержания серы, реализованных в лабораторных анализаторах, рентгено-адсорбционные (*XRA/XRT*) анализаторы работают с более высокой энергией рентгеновского излучения. Благодаря этому путь, который рентгеновское излучение проходит в слое нефти, в *XRA/XRT* анализаторах намного больше, а излучение гораздо меньше ослабляется собственно самой нефтью и, следовательно, меньше зависит от ее состава. Именно это обстоятельство позволяет использовать проточную схему измерения, когда излучатель и детектор находятся на противоположных сторонах широкой трубки – ячейки. Образец нефти входит снизу в проточную ячейку, диаметр которой примерно 50 мм. С учетом толщины бериллиевых окошек общая длина пути от источника до детектора составляет примерно 85 мм. Такая "толстая" ячейка позволяет пренебречь относительным вкладом окошек, на которых могут со временем образовываться отложения, поэтому для анализа именно сырой нефти метод *XRA/XRT* является более предпочтительным.

Интенсивность прошедшего через ячейку рентгеновского излучения обратно пропорциональна концентрации серы, присутствующей в нефти. Интенсивность рентгеновского излучения определяется следующим уравнением, в известном смысле аналогичным уравнению Бугер-Ламберт-Бера в обычной оптической спектроскопии:

$$I = I_0 e^{-\mu d l}$$

где: I – интенсивность прошедшего через слой нефти рентгеновского излучения, I_0 – начальная интенсивность излучения, μ – коэффициент поглощения, $\text{см}^2/\text{г}$, d – плотность, $\text{г}/\text{см}^3$, l – толщина слоя нефти, см.

В таблице 1 показаны коэффициенты поглощения для водорода, углерода и кислорода – обычных составляющих нефть элементов, - а также серы. Коэффициенты приведены для энергии рентгеновского излучения 21 кэВ. Как видно из таблицы, при этой энергии излучения коэффициент поглощения для серы на порядок больше, чем для других элементов. Следовательно, ослабление излучения в основном связано с содержанием в нефти серы.

Таблица 1

Коэффициенты поглощения элементов при 21 кэВ	
H	0.41
C	0.37
O	0.68
S	5.33

Обычно разные типы нефти или вязких углеводородов отличаются по составу, а, следовательно, и по соотношению основных составляющих нефти углерода и водорода C/H. Однако коэффициенты поглощения для C и H при данной энергии излучения близки, поэтому влияние соотношения C/H на измерение содержания серы в нефти незначительно.

Источником рентгеновского излучения в анализаторе *ASOMA 682T-HP* служит рентгеновская трубка с родиевым (*Rh*) анодом. Напряжение на трубке устанавливается таким образом, чтобы энергия рентгеновских лучей была более 25 кэВ, а их интенсивность, определяемая пропорциональным счетчиком, - порядка $30\,000\ \text{с}^{-1}$. Для получения монохроматического излучения 21 кэВ используется дополнительный палладиевый фильтр. Время жизни рентгеновской трубки при непрерывном измерении составляет более 10 лет. Газонаполненный пропорциональный счетчик служит не менее 5 лет.

Хотя энергия рентгеновского излучения анализатора оптимальна для преимущественного поглощения атомами серы, при изменении температуры потока плотность нефти, входящая в уравнение интенсивности, также меняется. Плотность зависит и от происхождения нефти, поэтому изменение плотности приводит к тому, что поглощение излучения образцами с разной плотностью, но содержащими одинаковое количество серы, будет различным. Наилучший способ скорректировать зависимость поглощения от плотности – это измерить ее в тот же момент, когда производится измерение серы. Для этой цели анализатор *ASOMA 682T-HP* может оснащаться встроенным плотномером или использовать сигнал от внешних плотномеров, входящих в состав оборудования узлов учета. Анализатор снабжен различными встроенными программами автоматической коррекции измерения на плотность нефти.

Контроллер

Управление работой анализатора осуществляется интегрированным программируемым контроллером с сенсорным дисплеем, рис. 2.

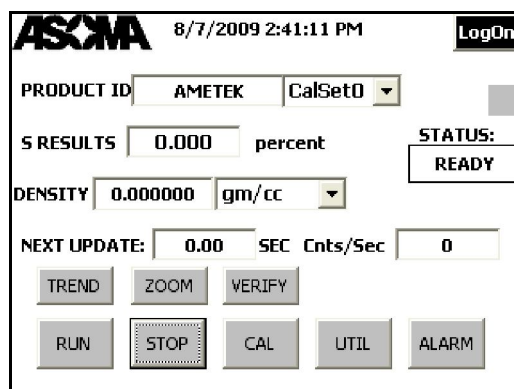


Рис. 2 Сенсорный дисплей анализатора ASOMA 682T-HP

Контроллер следит за различными параметрами, такими как температура и плотность потока, и осуществляет непрерывную диагностику исправности всей системы. Он также снабжен тревожной сигнализацией и стандартными аналоговыми и цифровыми каналами ввода-вывода, что обеспечивает простоту интегрирования анализатора в любые системы управления или сбора информации.

Цифровые каналы поддерживают множество протоколов современных промышленных сетей: *Profibus*, *Modbus*, а также *Ethernet*. В последние годы, несмотря на внутренне присущие ему ограничения, промышленный *Ethernet* приобретает все большее распространение главным образом благодаря простоте создания больших распределенных сетей.

Контроллер работает под управлением встроенной операционной системы *Windows*, имеет интуитивно понятный интерфейс, что упрощает программирование режимов работы анализатора и его обслуживание. Команды вводятся с помощью большого сенсорного дисплея, на котором отображаются результаты анализа и другая необходимая информация.

Взрывозащищенные версии анализатора

Анализаторы имеют необходимые средства взрывозащиты, обеспечивающие эксплуатацию во взрывоопасных зонах, каковыми обычно являются установки нефтепереработки или узлы учета.

Для различных типов анализаторов принципиально возможны два основных способа взрывозащиты. Один из них - наддуваемый воздухом или азотом корпус с контролем давления наддува и отключением электропитания, а другой – так называемая взрывонепроницаемая оболочка. Оба этих способа реализованы и для анализатора *ASOMA 682T-HP*.

Конструкция с наддувом корпуса удобнее в эксплуатации, так как сенсорный дисплей контроллера размещается непосредственно на передней панели анализатора, что обеспечивает максимальное удобство при программировании режимов работы, а также калибровки или другого периодического обслуживания. Однако минимальная рабочая температура окружающей среды ограничена 15°C, что не всегда можно обеспечить в реальных условиях эксплуатации.

Второй способ - взрывонепроницаемая оболочка - удобен для удаленных узлов учета, на которых, как правило, отсутствует система производства и осушки инструментального воздуха. Этот способ взрывозащиты реализован в модели анализатора *ASOMA 682T-HP-EX*, рис. 1. Минимальная температура окружающей среды для анализатора *ASOMA 682T-HP-EX* составляет -15°C, что обеспечивает возможность его использования на узлах учета, расположенных в более жестких климатических условиях. К сожалению, такая конструкция обладает определенным неудобством в работе, поскольку сенсорный дисплей контроллера также размещается внутри взрывонепроницаемой оболочки.

При использовании рентгеновских анализаторов обычно возникает вопрос об их безопасности для обслуживающего персонала. В анализаторах *ASOMA 682T-HP* уровень излучения, замеренный для разных блоков и узлов внутри корпуса на расстоянии 10 см, составляет менее 0,02 мР/час. В связи с этим такие анализаторы не попадают в перечень устройств с повышенным уровнем ионизирующего излучения, и, соответственно, не требуют радиационного учета и контроля. К паспорту каждого анализатора прилагается документ, показывающий реальный уровень излучения для всех основных узлов конкретного прибора.

Стандарты и погрешности

Несмотря на столь простую конструкцию, идеально приспособленную для непрерывного измерения концентрации серы в нефти, следует все же сказать, что *XRA/XRT* метод измерения не вполне соответствует ГОСТ 51947, ASTM D 4294 или IP-366. В этих методах регламентируется использование рентгенофлуоресцентного *XRF* метода анализа содержания серы, обладающего несколько большей чувствительностью при низких концентрациях серы, но не столь хорошо приспособленного для измерения на потоке.

Однако, как показывают сравнения этих методов (см. рис. 3), в диапазоне содержания серы, типичном для сырой нефти или для узлов смешения, измерения *XRA/XRT* методом практически совпадают с измерениями рентгенофлуоресцентным.

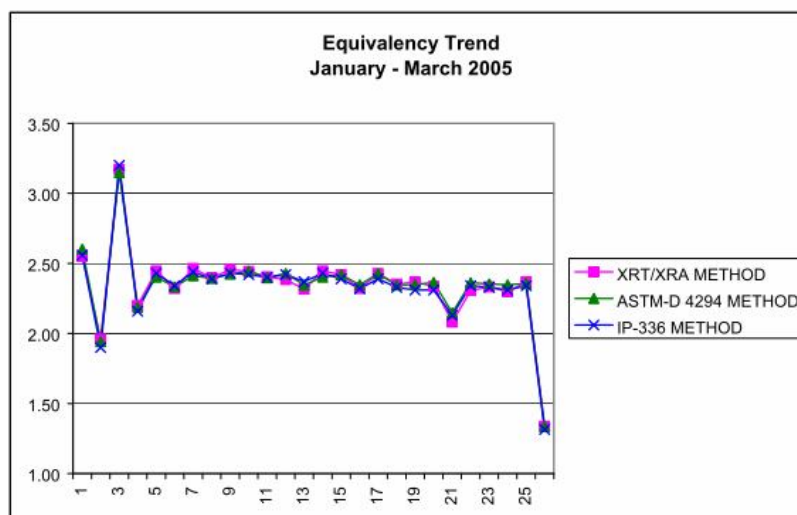


Рис. 3. Сопоставление результатов измерения поточным XRA/XRT анализатором ASOMA 682T-HP и лабораторными XRF анализаторами по ASTM D-4294 и IP-366.

На практике лабораторное измерение серы в нефти, осуществляемое рентгенофлуоресцентным анализатором, в строгом соответствии с ГОСТ или ASTM, используется для поверки, или, при необходимости, калибровки поточного рентгено-адсорбционного анализатора. Для упрощения этой процедуры анализатор *ASOMA 682T-HP* может быть снабжен подсистемой сбора анализируемого образца в специальные емкости для последующего лабораторного анализа, сопоставления результатов измерения и, при необходимости, калибровки поточного анализатора.

Основные особенности анализатора *ASOMA 682T-HP*:

- Оптимальность для анализа нефти и других высоковязких углеводородов
- Рабочий диапазон по сере от 0,1% до 6%
- Температура потока до 120°C (с высокотемпературной опцией)
- Давление до 55 бар, которое выдерживают окна проточной ячейки
- Низкий риск зарастания проточной ячейки большого диаметра
- Соответствие результатам измерения по ГОСТ, ASTM и IP

Компания Artvik имеет более чем двадцатилетний опыт в области поточных анализаторов газов и жидкостей. Мы можем предложить надежные, проверенные временем решения для разнообразных приложений с учетом особенностей работы конкретной установки и потребностей управления технологическим процессом. Компания Artvik эксклюзивно представляет в России и странах СНГ промышленные анализаторы компании АМТЕК Process Instruments - мирового лидера в производстве приборов для поточного анализа серы в высоковязких углеводородных средах. Если у Вас возникнут вопросы по поточным анализаторам серы в нефти, просим обращаться в компанию Artvik.