

ПОТОЧНЫЙ ИЗМЕРИТЕЛЬ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Александр Константинович Маништейн

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга 3, ведущий научный сотрудник, e-mail: MansteinAK@ipgg.sbras.ru

Павел Андреевич Соколов

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга 3, студент, e-mail: SokolovPA@ipgg.sbras.ru, Новосибирский государственный технический университет, 630073, Россия, г. Новосибирск, Проспект Карла Маркса, 20 к4, геофизик

В работе представлены элементы разработанного и изготовленного аппаратурно-программного комплекса «Поточный измеритель минерализации водных растворов», предназначенного для оперативной оценки минерализации растворов непосредственно в металлических трубопроводах, с постоянной установкой двухэлектродного датчика во взрывоопасной зоне, при давлениях до 160 атм. и с боковыми стенками измерительной ячейки выполненных из стали.

Ключевые слова: палетка, минерализация, взрывозащита, геометрический коэффициент, сопротивление, растворы, проводимость

FLOW METER OF MINERALIZATION FOR AQUEOUS SOLUTIONS

Alexander K. Manstein

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, 3, Akademika Koptyuga Ave., Leading Researcher, MansteinAK@ipgg.sbras.ru

Pavel A. Sokolov

Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, 3, Akademika Koptyuga Ave., student, SokolovPA@ipgg.sbras.ru, Novosibirsk State Technical University, 630073, Russia, Novosibirsk, 20, Karl Marx Ave., building 4, Geophysicist

The paper presents the elements of the development of the hardware and software complex "Flow meter of mineralization of aqueous solutions", designed for the rapid assessment of salinity of solutions directly in metal pipelines, with a permanent installation of a two-electrode sensor in an explosive zone, at pressures up to 160 atm. and with side walls of the measuring cell made of steel.

Keywords: palette, mineralization, explosion protection, geometric coefficient, resistance, solutions, conductivity

Поточный измеритель минерализации водных растворов и природных вод предназначен для автоматизированного мониторинга жидкостей, сопутствующих природному газу при его добыче. Разработанный измеритель имеет размеры значительно меньше чем диаметр газового трубопровода. Диаметр электродов 0.5 мм, длина 5 мм расстояние между ними 9 мм. Диаметр измерительной ячейки

24 мм. Толщина слоя жидкости над электродами более 5 мм. При разработке устройства применялись элементы теории электромагнитной микрогидродинамики водных растворов [1]. Выполненные эксперименты по наблюдению за величиной измеряемой минерализации сопутствующей воды на скважине № 814 показали высокую повторяемость измерений, при лабораторном подтверждении постоянства химического состава, что подтверждает заложенные при проектировании датчика теоретические возможности самоочистки электродов под действием электролиза и электроосмоса на не поляризуемых электродах, питаемых переменным током на частоте 1 кГц.

Аппаратурный комплекс состоит из блока питания, ноутбука (Notebook) с программным обеспечением для записи данных, полученных с измерителя сопротивления (RLC E7-22) и датчиков температуры. Датчик сопротивлений состоит из двух электродов, измерительной ячейки, в которой накапливается измеряемая жидкость. Стенки ячейки в нашем случае выполнены из стали (на схеме: Датчик R, рис. 2). Наибольшая частота измерений раз в 3-4 секунды.

Электрооборудование взрывозащищённое. Взрывозащита выполнена согласно требованиям ГОСТ Р 51330.10-99 (МЭК 60079-11-99). Основные параметры и характеристики оборудования представлены в таблице 1.

Устройство датчика представлено на рис. 1. В правой части рисунка виден стальной стакан измерительной ячейки, торцевая часть которого предназначена для вваривания в трубу продуктопровода.



Рис. 1. Датчик измерителя сопротивления в разобранном виде

Таблица 1

Основные параметры и характеристики аппаратурно-программного комплекса

Интервал рабочих температур, °С	от – 4 до + 50
Датчик R предназначен для подключения к газовой трубе с давлением до, Мпа (кг/см ²)	16 (160)
Диапазон измерений, Ом	от 10 до 10 000
Точность измерения сопротивления, ± %	0.5
Измеритель температуры корпуса датчика R	есть
Измеритель температуры окружающей среды	есть
Точность измерения температуры, ± °С	0.5
Диапазон измеряемых минерализаций, г/л	0.1 - 300

Температурный коэффициент сопротивления растворов зависит от распределения электрических токов между электродами по двум цепям - прямо между электродами по жидкости и вокруг электродов по проводящей стенке. При увеличении температуры раствора возрастает подвижность ионов и снижается вязкость растворителя, что приводит к уменьшению удельного сопротивления электролита. В то же время увеличение температуры стенки измерительной ячейки приводит к увеличению УЭС металла. Параллельное соединение участка цепи с электролитической проводимостью и участка с электронной электропроводностью металла создаёт суммарный температурный коэффициент сопротивления для участка цепи между электродами и суммарное сопротивление в ячейке, которые зависят от температуры и минерализации раствора. Решение задачи определения ТКС данной измерительной ячейки не поддаётся точному расчёту.

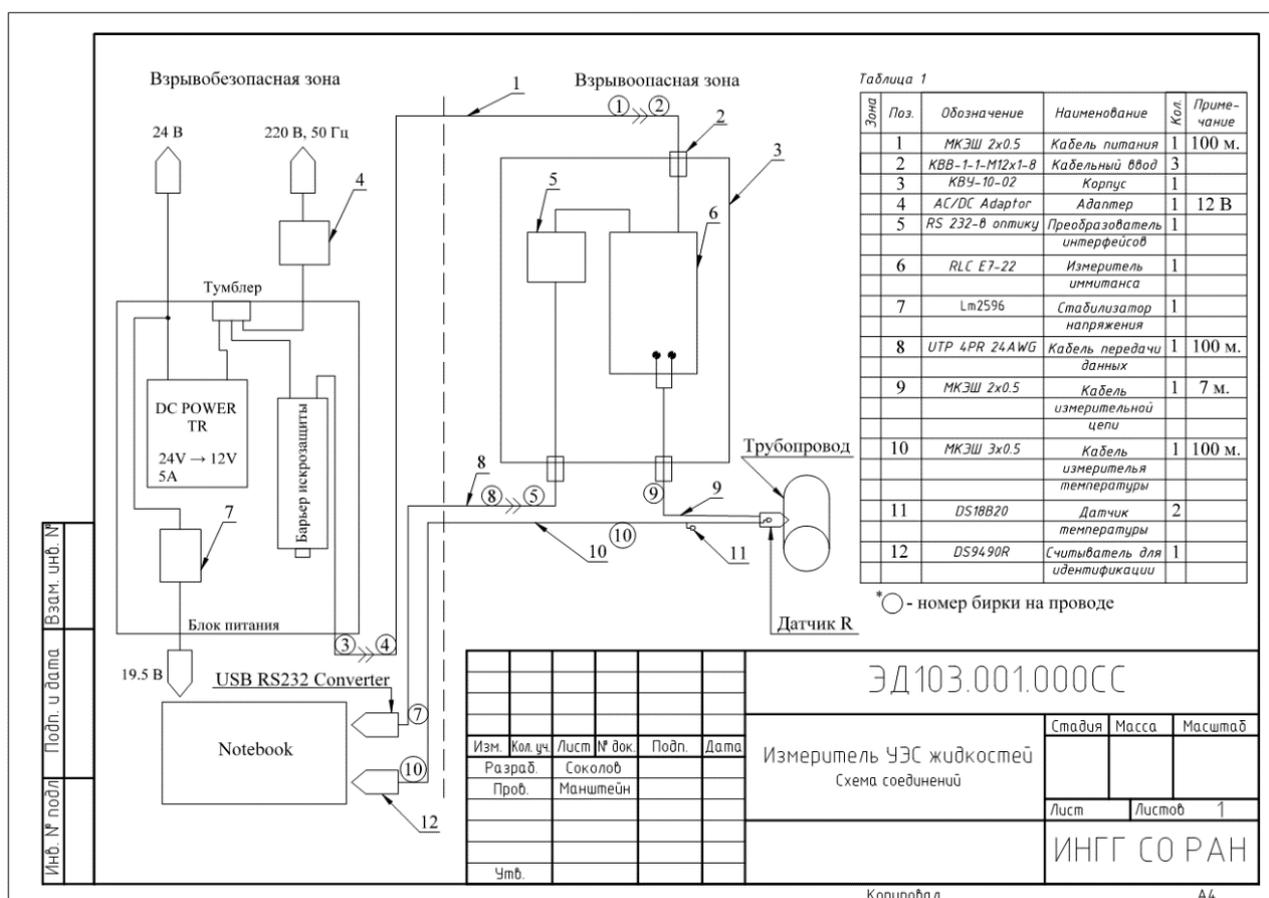


Рис. 2. Схема общего вида аппаратно-программного комплекса поточного измерителя минерализации водных растворов

Геометрический коэффициент измерительной ячейки в данном приборе не определяется как принято в рабочих ячейках с непроводящими стенками. В большинстве кондуктометров перевод измеренного сопротивления в удельное электрическое сопротивление происходит с помощью умножения измеренного сопротивления в цепи электродов на геометрический коэффициент в виде

отношения площади электродов на расстояние между электродами. На рис. 3 представлены экспериментальные кривые измеряемого сопротивления между электродами (для температуры 25 °С) и расчётного геометрического коэффициента для перевода этого сопротивления в УЭС. Для оценки расчётного коэффициента применялась палетка Шлюмберже [2].

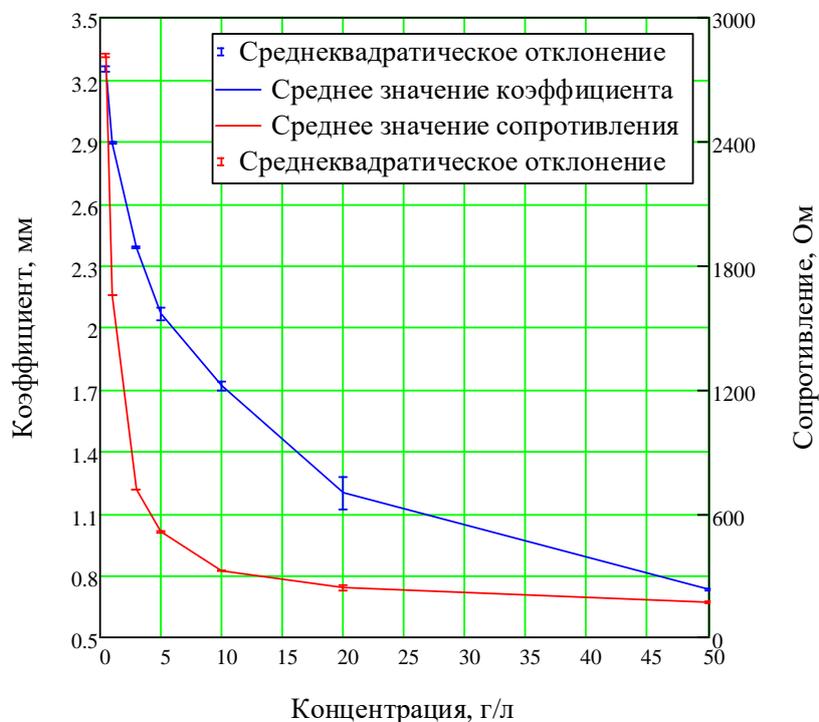


Рис. 3. Зависимость геометрического коэффициента и сопротивления от концентрации (температура 25 °С)

На рис. 3 видно, что для каждой концентрации раствора необходим свой геометрический коэффициент. В этом проявляется влияние электропроводящих стенок измерительной ячейки.

Лабораторные эксперименты показали особенности водных электролитов - в первую очередь непостоянство химического состава в зависимости от температуры. Особенно заметна плохая повторяемость измеряемого электрического сопротивления в цепи между электродами в растворах с минерализацией более 10 г/л и при температуре более 40 °С.

Для интерпретации данных от датчика было решено разработать палетку зависимостей: «Сопротивление, Температура, Минерализация».

Эксперименты выполнены в стабильных термодинамических условиях для растворов минерализаций от 0.1 до 300 г/л. Каждый раствор нагревался до температуры 64 градуса, после чего остывал и на участках стабильной температуры записывались значения сопротивлений. По полученному набору сопротивлений, зависящих от температуры, строились полиномиальные уравнения регрессии второй степени (аппроксимирующая функция) в виде:

$$R = a \cdot t^2 + b \cdot t + c, \quad (1)$$

где R – измеренное сопротивление, Ом при температуре t , °C; a , b , c – коэффициенты, которые находились из системы уравнений для квадратичной регрессии вида:

$$\begin{cases} a \sum_{i=1}^n t_i^2 + b \sum_{i=1}^n t_i + cn = \sum_{i=1}^n R_i \\ a \sum_{i=1}^n t_i^3 + b \sum_{i=1}^n t_i^2 + c \sum_{i=1}^n t_i = \sum_{i=1}^n R_i t_i \\ a \sum_{i=1}^n t_i^4 + b \sum_{i=1}^n t_i^3 + c \sum_{i=1}^n t_i^2 = \sum_{i=1}^n R_i t_i^2 \end{cases} \quad (2)$$

На рис. 4, как пример, представлен график измеренных сопротивлений для минерализации 1 г/л при изменении температуры от 4 до 64 °C и аппроксимирующая прямая.

Эксперименты для каждой минерализации повторялись несколько раз. Определялись грубые ошибки, и эти данные не учитывались при обработке. Анализ повторений показывает достоверность измерений. Для дальнейшей обработки выбирались данные по нескольким повторениям с относительным разбросом не больше 9%, что соответствует требованиям ГОСТ 27384-2002 – «Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств».

Отклонения в первичных данных при повторениях экспериментов объясняются свойствами водных растворов, в частности изменение количества диссоциированных ионов, изменение вязкости и скорости ионов в зависимости от температуры [3].

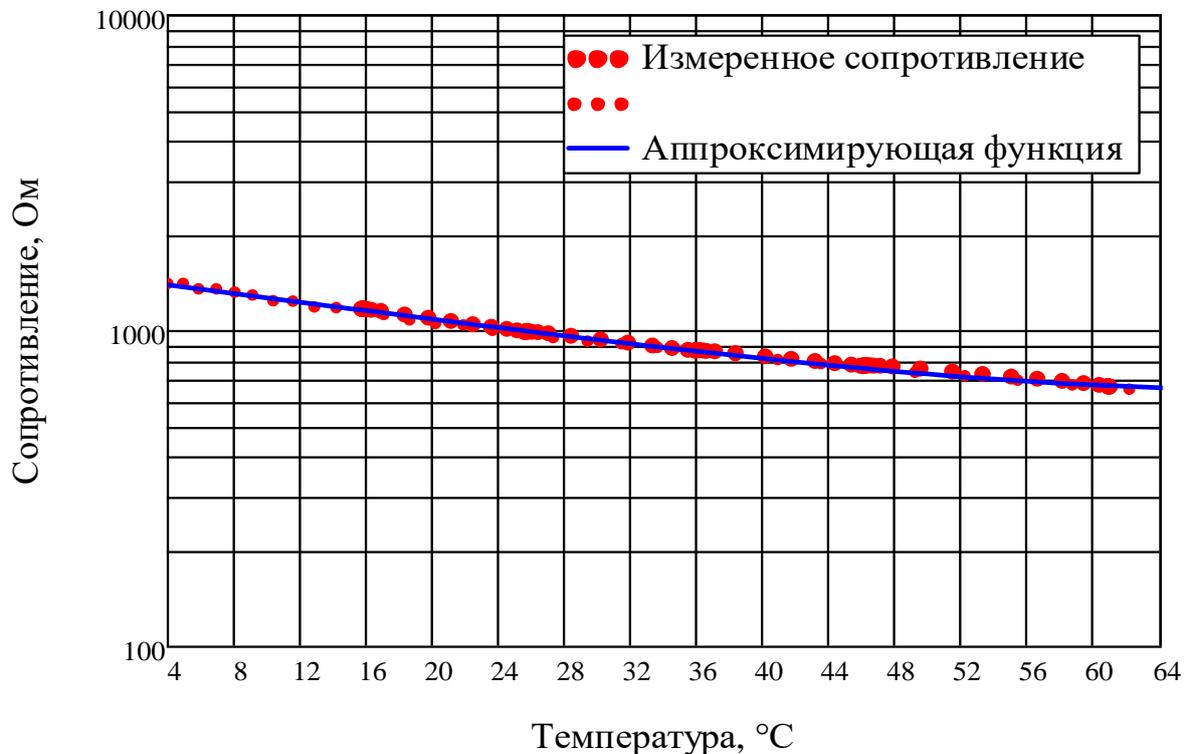


Рис. 4. Пример обработки измеренных данных. Раствор минерализацией 1 г/л. Аппроксимирующее уравнение: $R = 0.155 \cdot t^2 - 22.8 \cdot t + 1490$

После обработки всех экспериментальных данных была построена палетка для разработанного датчика, которая позволяет определять минерализацию раствора по измеренным сопротивлению и температуре в продуктопроводах с измерительной ячейкой, выполненной из стали (рис. 5).

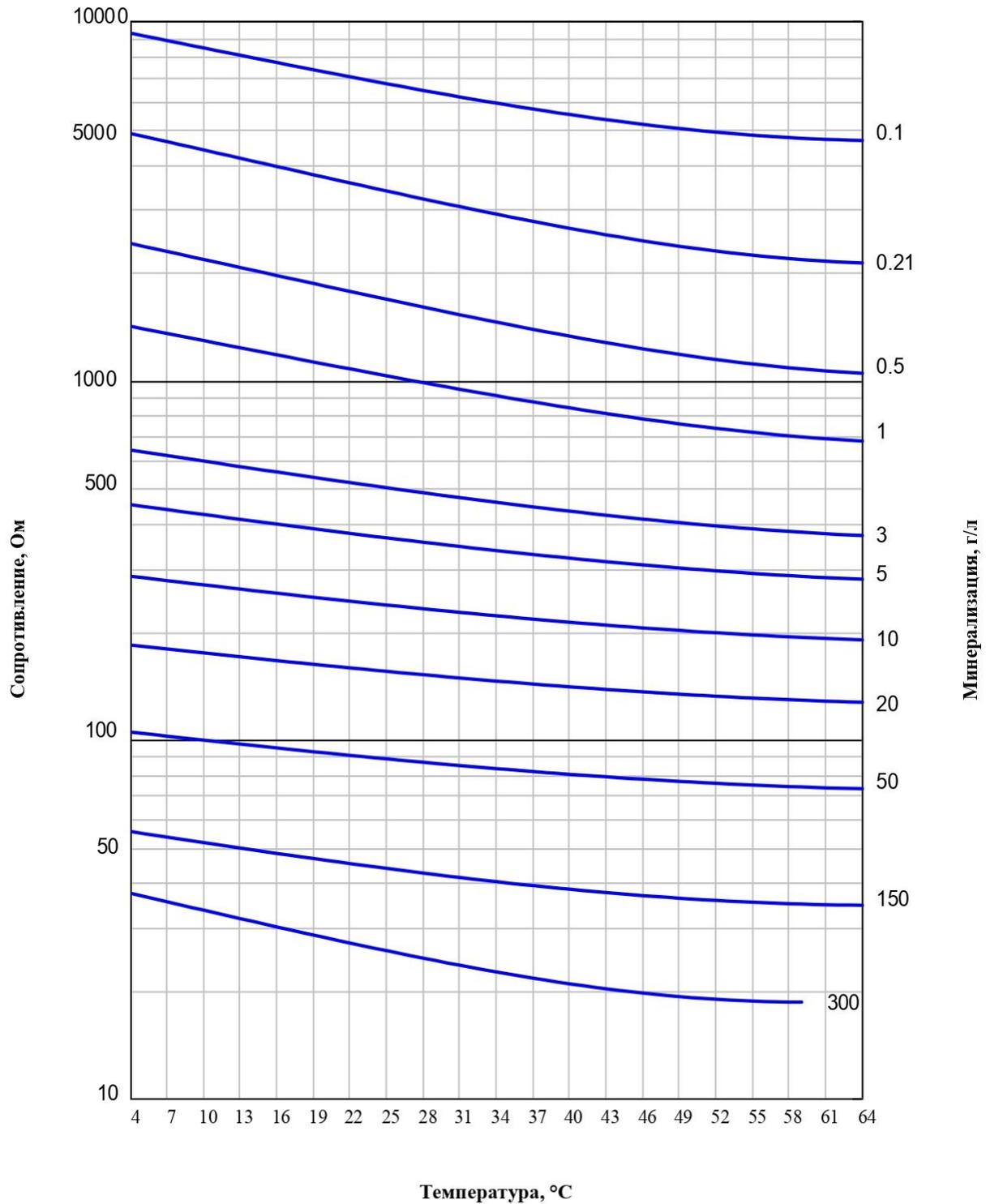


Рис. 4. Интерпретационная палетка для двухэлектродного датчика поточного измерителя минерализации водных растворов

Оценка точности построенной палетки в первую очередь определялась анализом повторяемости экспериментов. Цифровые коэффициенты статистической обработки представлены в табл. 2.

Пробы растворов, которые в экспериментах создавали измерения с большими ошибками в таблице не представлены. Кривые на палетке для этих минерализаций получены расчётным путём.

Таблица 2

Минерализация, г/л	Коэффициент корреляции	Коэффициент детерминации	Средняя ошибка аппроксимации, %	Повторяемость экспериментов при 25 °С, %
0.1	0.996	0.991	1.089	3.615
0.21	0.998	0.996	1.279	2.047
0.5	0.995	0.989	2.412	4.804
1	1	0.999	0.217	0.755
5	0.996	0.991	1.109	1.828
20	0.939	0.882	3.373	5.473
300	0.995	0.99	1.309	7.773

Для нахождения неизвестных промежуточных данных применялась своего рода интерполяция, основанная на нахождении аппроксимирующей функции для коэффициентов в полиноме, описывающей экспериментальные данные (1). Основная идея была в том, чтобы найти, как зависят коэффициенты **a**, **b** и **c** от минерализации. Применение стандартных методик нахождения аппроксимирующей функции показало сложный характер поведения кривых, из-за чего средняя ошибка аппроксимирующей функции доходила до 57%, тогда было решено работать с натуральным логарифмом коэффициентов и минерализаций. На рис. 6 представлена зависимость натурального логарифма коэффициента **a** от натурального логарифма минерализации.

Таким образом, были найдены аппроксимирующие функции для коэффициентов **a**, **b** и **c**, равные:

$$\begin{aligned}
 a(C) &= e^{0.015 \ln(C)^3 - 0.014 \ln(C)^2 - 0.987 \ln(C) - 1.864} \\
 b(C) &= -e^{0.013 \ln(C)^3 - 0.017 \ln(C)^2 - 0.942 \ln(C) + 3.128} \\
 c(C) &= e^{0.024 \ln(C)^3 - 0.000436 \ln(C)^2 - 0.759 \ln(C) + 7.316}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

где **C** – минерализация, г/л.

Цифровые коэффициенты оценки точности для **a(C)**, **b(C)**, **c(C)** представлены в таблице 3.

Для упрощения вычисления уравнения (1) можно найти корни относительно **t**, которые будут равны:

$$\begin{cases}
 t_1 = \frac{\sqrt{b(C)+4a(C)(R-d(c))}-b(c)}{2 a(c)} \\
 t_2 = -\frac{\sqrt{b(C)+4a(C)(R-d(c))}+b(c)}{2 a(c)}
 \end{cases}
 \tag{4}$$

где R – измеряемое сопротивление, Ом; $a(C)$, $b(C)$, $c(C)$ – коэффициенты, описываемые уравнениями (3).

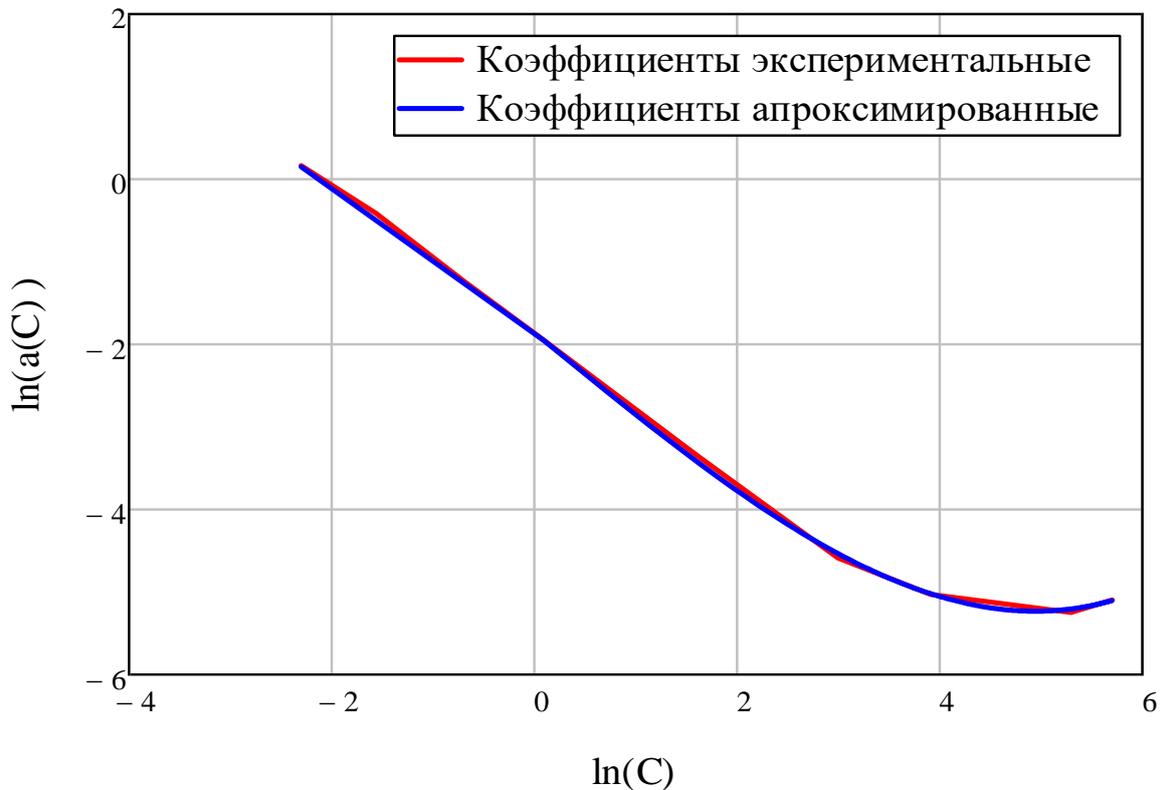


Рис. 6. Зависимость коэффициента a от минерализации.

Уравнение аппроксимации:

$$a(C) = 0.015 \ln(C)^3 - 0.014 \ln(C)^2 - 0.99 \ln(C) - 1.9$$

После анализа полученных выражений было установлено, что корень t_1 не имеет физического смысла, таким образом, общее уравнение для нахождения минерализации поточным измерителем минерализации водных растворов имеет вид:

$$-\frac{\sqrt{b(C)+4a(C)(R-d(C))+b(C)}}{2a(C)} - t = 0 \quad (5)$$

Таблица 3

Цифровые коэффициенты полиномиального уравнения

Коэффициент при степени в аппроксимирующем полиноме*	Коэффициент корреляции	Коэффициент детерминации	Средняя ошибка аппроксимации, %
$a(C)$	0.9997	0.9996	0.425
$b(C)$	0.9998	0.9997	0.209
$c(C)$	0.9997	0.9995	0.206

*Полином вида: $R = a \cdot t^2 + b \cdot t + c$

Зная минерализацию можно получить удельное электрическое сопротивление и удельную электрическую проводимость при любой температуре по уже известной палетке Шлюмберже «Resistivity of NaCl Water Solutions» (рис. 7) [2].

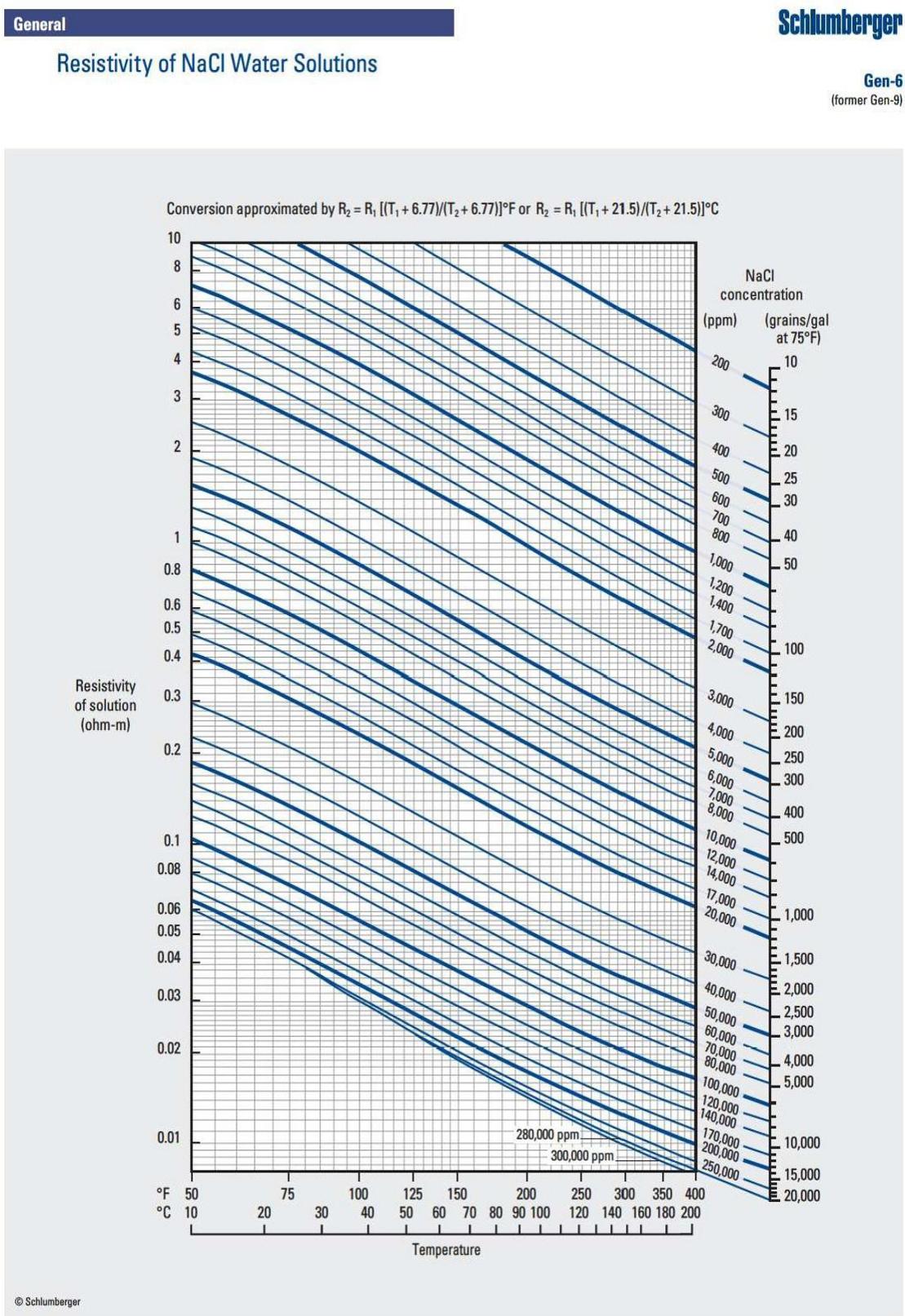


Рис. 7. Палетка Шлюмберже «Resistivity of NaCl Water Solutions» [2]

Для того чтобы не выходить из представленных выше погрешностей для формулы 5 приводятся следующие ограничения:

1. Ограничения по минерализации. Дело в том, что эксперименты выполнены с минерализацией от 0.1 до 300 г/л и, соответственно, нельзя утверждать, что расчет минерализации меньше 0.1 г/л или больше 300 г/л будет определен с теми же погрешностями, о которых говорилось ранее в тексте.

2. Ограничение по температуре. В ходе тестирования расчета по формуле 5 было выявлено, что при минерализации до 196 г/л температурный диапазон сопротивлений находится в пределах 4 - 64 °С, при минерализации от 196 до 216 г/л температурный диапазон составляет 4 - 63 °С, при минерализации от 216 до 238 г/л температурный диапазон 4 - 62 °С, при минерализации от 238 до 262 г/л температурный диапазон 4 - 61 °С, при минерализации от 262 до 287 г/л температурный диапазон 4 - 60 °С, при минерализации от 287 до 314 г/л температурный диапазон 4 - 59 °С.

3. Ограничение по сопротивлению. Исходя из пункта 1 при сопротивлениях от 0 до 10 кОм расчет минерализации является целесообразным и допустимым к оценке минерализации. Сопротивления выше 10 кОм обозначают концентрацию близкую 0 г/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ИНГГ СО РАН №0331-2019-0015.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гак Е.З. Магнитные поля и водные электролиты – в природе, научных исследованиях, технологиях. СПб.: Элмор, 2013. – 536 с.
2. Log Interpretation Charts – Houston: 3750 BriarparkDr, 2013.
3. Методические указания по применению кондуктометрического контроля для ведения водного режима электростанций МУ 34-70-114-85 – Москва: СПО Союзтехэнерго, 1986. – 37 с.
4. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике для инженеров и студентов вузов – Москва: Наука, 1968 – 382 с.

REFERENCES

1. Gak E.Z. Magnitnye polya i vodnye elektrolity – v prirode, nauchnyh issledovaniyah, tekhnologiyah. SPb.: Elmor, 2013. – 536 s.
2. Log Interpretation Charts – Houston: 3750 BriarparkDr, 2013.
3. Metodicheskie ukazaniya po primeneniyu konduktometrisheskogo kontrolya dlya vedeniya vodnogo rezhima elektrostancij MU 34-70-114-85 – Moskva: SPO Soyuztekhenergo, 1986. – 37 s.
4. YAvorskiy B.M., Detlaf A.A. Spravochnik po fizike dlya inzhinerov i studentov vuzov – Moskva: Nauka, 1968 – 382 s.

© А. К. Маништейн, П. А. Соколов, 2021