

УДК 681.2:681.317.39

ВИЗНАЧЕННЯ ЯКОСТІ РОЗЧИНУ ДИЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ЗА МЕТОДОМ ПОТЕНЦІАЛУ ПРОТІКАННЯ

О.Ф. Козак

*Управління магістральних газопроводів “Прикарпаттрансгаз”, вул. Незалежності, 42,
м. Івано-Франківськ, 76000, тел. (0342) 597-664*

На основі математичної моделі явища потенціалу протікання виконаний аналіз впливу параметрів рідини і пористого середовища на значення потенціалу протікання. За функціональною залежністю потенціалу протікання від перепаду тиску на первинному перетворювачі пропонується визначити концентрацію води в розчині диетиленгліколю в процесі осушки природного газу.

Ключові слова: потенціал протікання, диетиленгліколь, контроль концентрації, водний розчин, прилад, первинний перетворювач.

На основе математической модели явления потенциала протекания выполнен анализ влияния параметров жидкости и пористой среды на значение потенциала протекания. За функциональной зависимостью потенциала протекания от перепада давления на первичном преобразователе предлагается определять концентрацию воды в растворе диэтиленгликоля в процессе осушки природного газа.

Ключевые слова: потенциал протекания, диэтиленгликоль, контроль концентрации, водный раствор, прибор, первичный преобразователь.

On the basis of mathematical model of streaming potential phenomenon there have been conducted the analysis of parameters of liquid and porous environment influence on the streaming potential value. Due to the functional dependence of streaming potential on differential pressure at sensing device, water concentration in diethyleneglycol solution has been determined in the process of drying of natural gas.

Keywords: flowing potential, diethyleneglycol, concentration control, water solution, device, primary transformer.

У технологічних процесах нафтогазової галузі визначення якості (концентрації) різноманітних технологічних рідин і в першу чергу вмісту в них складників, що погіршують показники призначення, є штатною технологічною операцією. Це, наприклад, визначення вмісту води в рідинній продукції свердловин, в гліколях, нафтових емульсіях чи нафтопродуктах, вмісту гліколів у водяному конденсаті, вмісту метанолу у воді тощо. Для цього в даний час найбільш широко застосовуються наступні методи аналізу: прямої відгонки води, Фішера, Діна і Старка, карбідний (газометричний) метод кількісного визначення води, рефрактометрії, хроматографії. Залежно від значення концентрації розчинів використовують той чи інший метод, які, як зазначалося в [1, 2], не позбавлені недоліків.

Стосовно нових методів контролю якості (концентрації) технологічних рідин слід відзначити не використані в цьому плані можливості електрокінетичних явищ і, зокрема, потенціалу протікання. За останні 20-30 років опублікована значна кількість робіт про

потенціал протікання в різноманітних галузях: від видобування нафти і газу та геофізики до мікробіології та медицини.

За розробленою фізичною моделлю запропонованого методу експрес-контролю потенціал протікання досліджуваної рідини генерується в процесі вимушеного руху рідини через первинний перетворювач і вимірюється двома електродами та вольтметром з великим вхідним опором [3, 4].

Залежність потенціалу протікання $\Delta\phi$ від величин, що характеризують дане явище, одержана із математичної моделі явища. Для довгого капіляра чи безлічі подібних йому капілярів пористого середовища у випадку нестисливого бінарного симетричного (1:1) електроліту зазначена математична модель у циліндричних координатах r і x складається з наступних диференціальних рівнянь:

рівняння загального електричного струму в капілярі –

$$2\pi\rho_e(r)w_x(r)rdr + 2\pi\gamma E_x r dr = 0, \quad (1)$$

рівняння Пуассона –

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho_e}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (2)$$

модифікованого рівняння Навьє-Стокса –

$$\mu \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw_x}{dr} \right) = \frac{dp}{dx} + \rho_e \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (3)$$

де ρ_e – об'ємна густина зарядів; w_x – швидкість іона за умов стаціонарності течії; γ – електропровідність рідини; $E_x = -(\partial \varphi / \partial x)$ – напруженість електричного поля в напрямку x ; $\varphi = \psi(r) + \varphi_0 - x E_x$ – електричний потенціал за принципом суперпозиції; $\psi(r)$ – потенціал подвійного електричного шару в рівноважному стані в нерухомій рідині; ε , ε_0 – діелектричні проникності рідини та вакууму, μ – коефіцієнт динамічної в'язкості рідини; (dp/dx) – градієнт тиску.

Граничними умовами системи диференціальних рівнянь (1)-(3) є такі: при $r = R$ $\psi = \psi_s$ (ψ_s – потенціал подвійного електричного шару на внутрішній стінці капіляра радіусом R), $w_x = 0$; при $r = 0$ $(d\psi/dr) = (dw_x/dr) = 0$. За умов стаціонарної ламінарної течії ньютонівської рідини і постійних значень ε і μ рідини у всіх точках всередині капіляра, незалежності μ від локальної концентрації електроліту, суттєвого перевищення радіуса капіляра R над товщиною подвійного електричного шару та зміни концентрацій іонів у подвійному електричному шарі за розподілом Больцмана, в результаті отримано [5]:

$$\Delta \varphi = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \psi_s}{\mu \gamma} K \Delta p, \quad (4)$$

$$K = K(A_1, \varkappa \cdot R) = \left(1 - \frac{2U(\varkappa R)}{\varkappa R} \right) \div \left(1 - A_1 \left[(1 - U(\varkappa R))(1 + U(\varkappa R)) - \frac{2U(\varkappa R)}{\varkappa R} \right] \right) \quad (5)$$

де $A_1 = (\varepsilon \varepsilon_0 \psi_s \varkappa)^2 / (\mu \gamma)$;

$$U(\varkappa R) = y^1(\varkappa R) / y^0(\varkappa R);$$

$$\varkappa = \left[(2e^2 n_\infty) / (\varepsilon \varepsilon_0 k T) \right]^{0,5};$$

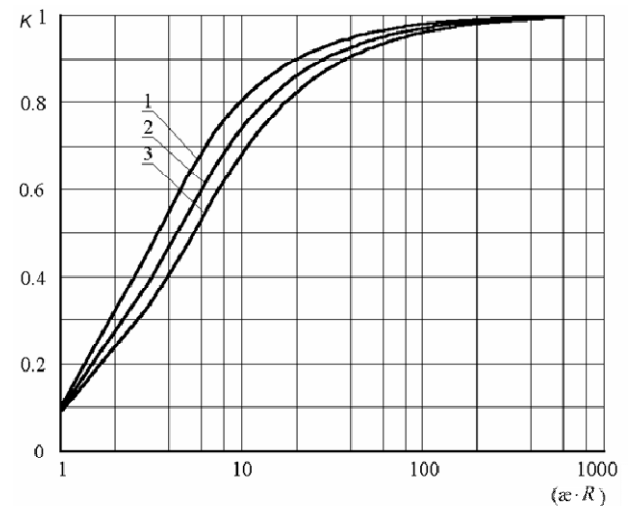
K – корекційний фактор, що відтворює вплив співвідношення між радіусом капіляра R та товщиною подвійного електричного шару $(1/\varkappa)$ на величину потенціалу протікання; Δp – перепад тиску; $y^0(\varkappa \cdot R)$, $y^1(\varkappa \cdot R)$ – модифіковані функції Бесселя нульового та першого порядку відповідно; e – елементарний заряд електрона; n_∞ – кількість (вміст) іонів в об'ємі електроліту; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

За однією з властивостей модифікованих функцій Бесселя маємо, що при $\varkappa \cdot R \rightarrow \infty$ функція $U(\varkappa \cdot R) \rightarrow 1$.

Отже у випадку $(\varkappa \cdot R) \rightarrow \infty$ $\frac{U(\varkappa \cdot R)}{\varkappa \cdot R} \rightarrow 0$ і $(1 - U(\varkappa \cdot R)) \rightarrow 0$.

Тоді з виразу (5) випливає, що корекційний фактор $K \rightarrow 1$ за умови $(\varkappa \cdot R) \rightarrow \infty$.

Так, для дистильованої води ($T = 293$ К; $\varepsilon = 80,1$; $\mu = 1,005 \cdot 10^{-3}$ Па·с; $\gamma = 4,85 \cdot 10^{-6}$ См/м) вже за значень $(\varkappa \cdot R) > 100$ корекційний фактор K у напівлогарифмічних координатах асимптотично наближається до одиниці (рис. 1). Параметр A_1 для кривих 1, 2, 3 на рис. 1 розрахований за значень потенціалу $\Delta \varphi$ 25 мВ, 104 мВ та 147 мВ відповідно.



1) $A_1 = 0,058$; 2) $A_1 = 1,0$; 3) $A_1 = 2,0$

Рисунок 1 – Залежність корекційного фактора K від добутку $(\varkappa \cdot R)$ для різних значень параметра A_1

Отримана формула (5) для розрахунку корекційного фактора K дозволяє визначити такі

значення радіуса капіляра чи середнього радіуса пор первинного перетворювача потенціалу протікання, які гарантовано унеможливають зменшення величини потенціалу протікання через поверхневу провідність.

Вираз (4) пов'язує між собою потенціал протікання досліджуваної рідини $\Delta\phi$ з параметрами, що характеризують її фізичні (ϵ, μ, γ) та електрокінетичні (ψ_s, ζ, K) властивості. Разом з цим діелектрична проникність, динамічна в'язкість, питома електропровідність технологічних розчинів рідин залежать від їхньої концентрації. Згідно (5) корекційний фактор K також залежить від концентрації. Отже, зазначені параметри правої частини формули (4) зумовлюють наявність функціонального зв'язку між концентрацією технологічної рідини та величиною потенціалу протікання.

За незмінних концентрації і температури рідини потенціал протікання на одному і тому ж первинному перетворювачі пропорційний перепаду тиску на останньому:

$$\Delta\phi = a \Delta p, \quad (6)$$

де $a = (\epsilon\epsilon_0\psi_s K) / (\mu\gamma)$ – константа. За умови сталої температури кожне значення коефіцієнта a , визначене на одному й тому ж первинному перетворювачі за рівнянням прямої (6) як

$$a = \left. \frac{\partial \Delta\phi}{\partial \Delta p} \right|_{t=const} = \operatorname{tg} \alpha = f(x), \quad (7)$$

де α – кут нахилу прямої (6), пов'язане однозначно з конкретною концентрацією x контрольованого компонента в рідині, що є суттю запропонованого нового методу експрес-контролю якості технологічних рідин. Метод може застосовуватись в широкому діапазоні зміни значень ϵ, γ, μ ньютонівських рідин, не вимагає точних значень цих величин, що втрачають свою визначеність з причини високої напруженості електричного поля в подвійному електричному шарі (до $1 \cdot 10^6$ В/см), є комплексним (присутні елементи діелькометричного, кондуктометричного методів) та відрізняється лінійністю. Метод дозволяє достовірно визначити зміну концентрації, наприклад, води в технологічних рідинах на (0,05-0,1)% (мас.) за значень $(\Delta\phi / \Delta p) = (10-100)$ мВ/кПа.

З урахуванням важливості для газової та газопереробної промисловості технології абсорбційного осушення вуглеводневих газів

гліколями виконані дослідження щодо визначення запропонованим методом вмісту води в диетиленгліколі (ДЕГ) – найбільш поширеному та Україні промислово абсорбенті установок осушення природного газу. Детальна характеристика експериментальних стендів та методика проведення досліджень викладені в роботах [5, 6].

Як давач потенціалу протікання використано циліндр діаметром 16 мм, наповнений скляними кульками діаметром 1,12 мм між сітчастими електродами, що встановлені на відстані 57 мм між собою [6].

Діаметр скляних кульок обраний з урахуванням отримання за формулою (5) значень корекційного фактора $K \approx 1$. Еквівалентний радіус внутрішніх каналів первинного перетворювача з кульками приблизно дорівнює $2,5 \cdot 10^{-4}$ м і гарантовано перевищує товщину подвійного електричного шару для дистильованої води, яка серед усіх полярних рідин відрізняється здатністю утворювати істотний за товщиною подвійний електричний шар ($\sim 1 \cdot 10^{-6}$ м за температури 20°C), а $(\epsilon \cdot R)_{\min} \geq 250$. За значеннями параметра $A_1 < 0,058$, які характерні для розчинів диетиленгліколю з концентрацією води (1-10%) мас., криві $K = f(\epsilon \cdot R)$ в діапазоні $(\epsilon \cdot R)$ від 2 до 60 розташовуються на незначній відстані вище кривої 1, тому на рис. 1 відрізнити їх не можливо.

Досліджено ДЕГ марки А (ГОСТ 10136-77): за масової частки ДЕГ 0,99 густина складала 1114 кг/м^3 за температури 20°C ; $\text{pH} = 5,7$; масова концентрація органічних домішок – не більше 0,04%. Вміст води x у розчині ДЕГ, що змінювався від 0,01 до 0,1 ч. мас., попередньо визначали карбідним методом і для контролю – перегонкою, а також за допомогою первинного перетворювача зі скляними кульками. Інтервали зміни вмісту води в розчинах ДЕГ та його температури від 17°C до 40°C обрані з урахуванням умов експлуатації промислових установок осушення природного газу.

Для знаходження кількісного зв'язку між значеннями потенціалу протікання розчину ДЕГ та вмістом (концентрацією) води у ньому за його сталої температури скористаємося теорією планування експериментів, яка за мінімальної кількості дослідів дозволяє отримати математичну модель багатofакторного процесу навіть за відсутності інформації про його механізм та з'ясувати її адекватність, тобто

здатність належно відображати результати виконаних експериментів [7, 8].

За умови сталої температури досліджуваного ДЕГ при його русі через первинний перетворювач потенціалу протікання математичний опис розглядуваного процесу будемо шукати у вигляді рівняння лінійної регресії виду:

$$y = b_o + b_1v_1 + b_2v_2 + b_{12}v_1v_2, \quad (8)$$

де $y = \Delta\phi$; v_1, v_2 – кодовані змінні фактори.

Кодовані фактори пов'язані з масовим вмістом (концентрацією) води x у розчині ДЕГ (ч.мас.) і перепадом тиску на первинному перетворювачі потенціалу протікання Δp (кПа) наступними співвідношеннями:

$$v_1 = \frac{x_i - x_{io}}{\delta x}, \quad (9)$$

$$v_2 = \frac{\Delta p_i - \Delta p_{oi}}{\delta(\Delta p)}, \quad (10)$$

де індексом “о” позначені основний (базовий) рівень фактора, δ – крок варіювання фактора. У результаті кодування верхній та нижній рівні обох факторів дорівнюють +1 та -1. Знак мінус (плюс) в матриці планування означає, що в даному досліді фактор знаходиться на нижньому (верхньому) рівні (табл. 1).

Число дослідів N за повного факторного експерименту дорівнює $N = 2^k$, де k – число факторів. Завдяки ортогональності матриці планування всі коефіцієнти рівняння регресії (8) визначаються незалежно та оцінюються з однаковою мінімальною похибкою [7, 8].

Стовпець (v_1v_2) отриманий шляхом множення стовпця (v_1) на стовпець (v_2) і наведений у матриці для розрахунку коефіцієнта b_{12} , що характеризує спільний вплив факторів v_1 та v_2 на величину потенціалу протікання. Стовпець умовного фактора v_o призначений для оцінки вільного члена b_o .

Коефіцієнти рівняння регресії (8) були розраховані за формулами [7, 8]:

$$b_o = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i, \quad b_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i y_i,$$

$$b_{12} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{1i} v_{2i} y_i.$$

За результатами виконаних досліджень при температурі розчину ДЕГ 20 °С (табл. 1) отримано таке рівняння регресії:

$$y = 16,8 + 6,25v_1 + 8,95v_2 + 2,86v_1v_2. \quad (11)$$

Розрахункові значення потенціалу протікання за рівнянням (11) наведені в табл. 1.

Для з'ясування значущості коефіцієнтів рівняння регресії (11) виконані паралельні дослідження за базових значень факторів (табл. 2).

В результаті встановлено, що дисперсія відтворюваності результатів досліджень S_y^2 є такою:

$$S_y^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta\phi_i - \Delta\bar{\phi})^2 = 0,115 \text{ (мВ)}, \quad (12)$$

де $n = 5$ – кількість паралельних дослідів, $\Delta\bar{\phi}$ – середнє арифметичне значення потенціалу протікання.

Таблиця 1 – Матриця планування повного факторного експерименту типу 2² та результати досліджень

| Фактори та їх рівні | x , ч.мас | Δp , кПа | $x\Delta p$, (ч.мас.)·кПа | Умов- ний | $\Delta\phi_o$, мВ | $\Delta\phi_p$, мВ |
|---------------------|----------------|---------------------|-------------------------------|--------------|------------------------|------------------------|
| Базовий (о) | 0,055 | 6 | 0,33 | | | |
| Верхній (+) | 0,1 | 9 | 0,9 | | | |
| Нижній (-) | 0,01 | 3 | 0,03 | | | |
| Крок варіювання | 0,045 | 3 | 0,135 | | | |
| Кодовані фактори | v_1 | v_2 | $v_1 \cdot v_2$ | v_o | | |
| № досліді | | | | | | |
| 1 | – | – | + | + | 4,6 | 4,56 |
| 2 | + | – | – | + | 11,3 | 11,34 |
| 3 | – | + | – | + | 16,7 | 16,74 |
| 4 | + | + | + | + | 35,0 | 34,96 |

Таблиця 2 – Дослідні значення потенціалу протікання розчину ДЕГ за базових значень факторів

| Базові значення факторів | | Потенціал протікання розчину ДЕГ, мВ |
|--------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| x_o , ч.мас. | Δp_o , кПа | |
| 0,055 | 6 | 18,0 |
| | | 17,9 |
| | | 17,4 |
| | | 18,2 |
| | | 17,5 |

Похибка експерименту з 5-ти паралельних дослідів є такою:

$$S_y = \sqrt{S_y^2} = 0,339 \text{ мВ.}$$

Довірчий інтервал коефіцієнтів b_i рівняння регресії (11) дорівнює $S_y t$ [8], де t – коефіцієнт довіри (критерій Ст'юдента).

Табличне значення критерію Ст'юдента t приймаємо за 5%-го рівня значущості та за числа степенів свободи $(n-1)=4$ рівним 2,78 [9].

Тоді довірчий інтервал

$$S_y t = 0,339 \cdot 2,78 = 0,942.$$

Так як коефіцієнти рівняння регресії (11) за абсолютним значенням більші за довірчий інтервал, то всі вони значущі.

З метою перевірки адекватності рівняння регресії (11) визначимо дисперсію адекватності за формулою [7, 8]:

$$S_{ad}^2 = \frac{1}{N - (k + 1)} \sum_{i=1}^n (y_{oi} - y_{pi})^2 = 6,4 \cdot 10^{-3}. \quad (13)$$

Розрахункове значення критерію Фішера F_p буде таким:

$$F_p = S_y^2 / S_{ad}^2 = 17,97.$$

Табличне значення критерію Фішера $F_T = 224,6$ за 5%-го рівня значущості та числа степенів свободи $f_1 = (n - 1) = 4$ та $f_2 = N - (k + 1) = 1$ [9].

Так як $F_p < F_T$, то рівняння регресії (11) є адекватним за 5%-ного довірчого рівня ймовірності. Зауважимо, що без урахування спільного впливу факторів v_1 та v_2 (коефіцієнт b_{12}) рівняння регресії (11) не буде адекватним.

Шляхом заміни кодованих факторів v_1, v_2 на x та Δp відповідно за формулами (9), (10) рівняння регресії (11) приводимо до наступного вигляду:

$$\Delta \Phi = 11,78x + (21,18x + 1,82)\Delta p - 1,65. \quad (14)$$

Отже рівняння (14) засвідчує наявність функціонального зв'язку між вмістом (концентрацією) води в розчині ДЕГ та потенціалом протікання розчину за умови його незмінної температури.

За умови $x = const$ формула (14) набуває вигляду рівняння прямої лінії, в якому коефіцієнт a при Δp залежатиме не тільки від концентрації води в розчині ДЕГ, але і від температури розчину. З урахуванням впливу температури t розчину ДЕГ на потенціал протікання нами була отримана залежність [10]:

$$\Delta \Phi = a_0 \Delta p t^{0,206} + 0,622, \quad (15)$$

де Δp – перепад тиску на первинному перетворювачі в даПа.

Скориставшись рівнянням зв'язку між коефіцієнтом a_0 , що залежить тільки від концентрації розчину ДЕГ, та вмістом води x у розчині [10] $x = 7,2583a_0 - 0,0554$, остаточно маємо таку залежність x від $\Delta \Phi$, Δp і t :

$$x = (7,2583\Delta \Phi - 4,515) / (\Delta p t^{0,206}) - 0,0554. \quad (16)$$

ВИСНОВКИ

Отримані залежності (14) і (16) можуть бути використані для визначення вмісту води в розчині ДЕГ за значеннями потенціалу протікання.

Вибір середнього радіуса пор R первинного перетворювача на основі корекційного фактора K дозволяє з урахуванням фізичних властивостей досліджуваної рідини досягати максимальних значень потенціалу протікання, що підвищує достовірність результатів експериментальних досліджень.

1. Козак О.Ф. Фізико-хімічні передумови створення методики і пристрою для визначення вмісту вологи в діетиленгліколі на установках підготовки природного газу / О.Ф. Козак // Методи та прилади контролю якості. – 2000. – № 5. – С. 104-106. 2. Козак О.Ф. Розробка методів експрес-контролю складу технологічних рідин / О.Ф.Козак, О.М.Карнаш // Фізичні методи та засоби контролю середовищ, матеріалів та виробів (серія), вип.

11. Електромагнітний, ультразвуковий та оптичний неруйнівний контроль матеріалів: Зб. наук. праць. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України. – 2006. – С. 213-216. 3. Деклараційний патент 43684А, Україна, G01N27/00. Спосіб визначення концентрації полярних рідин і пристрій для його реалізації / Козак О.Ф.: заявник і власник патенту Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу. – № 2001053167; заявл. 14.05.2001; опубл. 17.12.2001, Бюл. № 11. 4. Патент на корисну модель № 25670, Україна, МПК (2006) G01N27/00. Пристрій для визначення концентрації полярних рідин у розчинах / Карпаш О.М., Козак О.Ф.; заявник і власник патенту Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – № 200706279; заявл. 06.06.2007; опубл. 10.08.2007, Бюл. № 12. 5. Козак О.Ф. Експериментальні дослідження контролю якості технологічних рідин електрокінетичним методом / О.Ф. Козак., Климишин Я.Д. // *Методи та прилади контролю якості*. – 2007. – № 18. – С. 79-82. 6.

Інформаційно-вимірювальна система контролю якості абсорбентів в установках осушення природного газу / О.Ф.Козак, О.М.Карпаш, Я.Д.Климишин, А.В.Яворський // *Методи та прилади контролю якості*. – 2008. – № 20. – С. 70-74. 7. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П.Адлер, Е.В.Маркова, Ю.В.Грановский. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Наука, 1976. – 280 с. 8. Спиридонов А.А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов / А.А.Спиридонов. – М.: Машиностроение, 1981. – 184 с. 9. Большев Л.Н. Таблицы математической статистики / Л.Н.Большев, Н.В.Смирнов. – М.: Наука, 1965. – 476 с. 10. Козак О.Ф. Удосконалення контролю якості абсорбентів установок осушення природного газу / О.Ф.Козак // *Нафтогазова енергетика*. – 2008. – № 3(8). – С. 40-43.

Поступила в редакцію 03.06.2010 р.

Рекомендував до друку докт. фіз.-мат. наук, проф. Галушак М.О.