ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЕЙ СЕВЕРА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Ю. С. Пуговкина

Научный руководитель, ассистент Д. Ю. Чиркова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

С арктическим сектором России связаны огромные запасы углеводородов (УВ), однако её добыча и транспортировка представляет собой сложную инженерную задачу. Низкие температуры, вечная мерзлота, полярная ночь, удаленность населенных пунктов – это не полный список преград для освоения северных территорий. Среди всех арктических государств Россия занимает лидирующее место по запасам УВ и количествам месторождений, а нефти северных территорий России в среднем менее вязкие [6, 8]. Тем не менее каждая нефть уникальна по составу и по физико-химическим свойствам, что требует индивидуального подхода при выборе рационального способа добычи, транспорта и переработки УВ сырья. Среди разнообразных методов изучения строения органических и неорганических соединений и одними из наиболее чувствительных и информативных методов являются методы инфракрасной спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Поэтому целью данной работы явилось исследование применения ИК-спектроскопии при анализе нефтей арктического сектора России. В качестве объектов выбраны две нефти Новопортовского и Салымского месторождений.

Метод ИК-спектроскопии основан на поглощении, отражении и рассеивании энергии инфракрасного излучения при прохождении через вещество. Этот метод почти универсален: работа осуществляется как с жидкостями, так и с твердыми телами. ИК-спектр позволяет более надежно, чем химический анализ, определять функциональные группы при совместном и отдельном проведении качественного и количественного анализа [2, 4]. ИК-спектроскопия исследует спектр прошедший через образец либо отражённый от поверхности образца (метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), зеркального отражения, скользящего отражения, диффузного отражения). Главным преимуществом данных методов является возможность изучения непрозрачных образцов, а также относительная простота анализа. Поэтому в данной работе образцы нефтей исследовались методом НПВО. Метод заключается в регистрации света, полностью отраженного от границы двух сред, различающихся между собой по оптической плотности. Экспериментальные исследования проводились на установке Nicolet iZ10 Spectrometer в диапазоне 650−4000 $см^{-1}$ с, расшифровку спектров проводили на основании литературных данных.

Использование ИК-спектрометрии в настоящее время является общепринятым подходом при выполнении комплексных исследований состава нефтей различных месторождений. Структурно-групповой состав нефтей и их компонентов определяется по интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах при помощи общей базовой линии на фиксированном диапозоне 1850 и 650 $см^{-1}$. Для средней молекулы оценивается содержание метиленовых групп (CH_2) по полосе поглощения 720 $см^{-1}$, метильных групп (CH_3) по полосе поглощения 1380 $см^{-1}$, сульфоксидных групп (SO) по полосе поглощения 1030 $см^{-1}$ и карбонильных групп (CO) в области 1720–1700 $см^{-1}$ относительно ароматических связей C=C связей по полосе поглощения 1600 $см^{-1}$ [1].

Для определения изменения углеводородного и структурно-группового состава остаточных нефтей, которые извлекаются экстракцией из нефтесодержащих пород, используются спектральные коэффициенты, являющиеся отношением оптических плотностей полос поглощения на частотах 1710, 1600, 1380 и 720 $см^{-1}$. Это позволяет в совокупности с другими данными оценить вклад влияния таких основных факторов, как окисление нефти закачиваемой водой, изменение минерального состава породы, определяющих качественный состав остаточных нефтей в неоднородных терригенных пластах [7].

Для более детального анализа компонентного состава применяют хромато-масс-спектрометрию – метод анализа смесей органических и неорганических веществ и определения следовых количеств веществ в объеме жидкости. Он включает комбинацию двух самостоятельных технологий – хроматографии и масс-спектрометрии. При помощи первого осуществляется разделение смеси на компоненты, при помощи второго– идентификация и определение количественного анализ, строения вещества. В целом данный метод предоставляет количественный и качественный анализ всех составляющих сложных смесей, включая концентрации в десятые и сотые доли процентов. [3]. Анализ компонентного состава гексановой фракции, содержащей УВ, осуществляли с помощью масс-спектрометра высокого разрешения DFS TermoElectron в Томском региональном центре коллективного пользования ТНЦ СО РАН.

Таблица 1

Физико-химические свойства и групповой состав УВ

Площадь	Салымская	Новопортовская
Плотность, г/$см^3$	0.8441	0.9150
Вязкость, мПа*с	10.03	5.80
Алканы, % отн.	36.50	50.90
Насыщенные циклические УВ, % отн.	12.20	21.00
Ароматические УВ, % отн.	49.50	28.10

При исследовании физико-химических свойств выявлено, что нефть Салымского месторождения относится к легким нефтям, а нефть Новопортовского месторождения к тяжелым (таблица 1). Обе нефти являются маловязкими. Нефть Новопортовского месторождения характеризуется большим содержанием алканов и насыщенных циклических УВ, а Салымская нефть больше обогащена ароматическими УВ.

В составе n-алканов Новопортовской нефти, характеризующейся большей вязкостью, преобладают гомологи C_{15} – C_{22} (рис. 1 А). Молекулярно-массового распределения н-алканов салымской нефти характеризуется более узким максимумом в области C_{15}-C_{18} (рис. 1 Б). Данное отличие возможно отражают спектры поглощения нефтей в областях 2953 и 2870 $см^{-1}$, так как диапазоны 2975-2950 и 2885-2860 $см^{-1}$ (рис. 1 В) характеризуют присутствие -CH_3 групп в молекулах [5]. Чем выше содержание низкомолекулярных n-алканов в смеси, тем больше поглощение волны, вызванное колебанием -CH_3 связи.

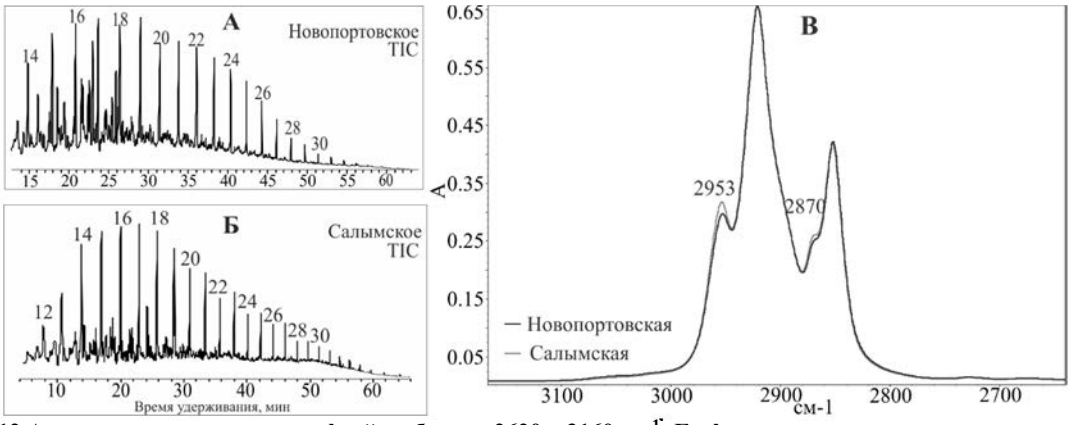

Рис. 12 А - спектры поглощения нефтей в области 2620 – 3160 $см^{-1}$; Б - фрагменты масс-хроматограмм по общему ионному току

В ходе исследования выявлено и отличие в поглощении волны в области ароматических структур. На рисунке 2 А видно, что в новопортовской нефти поглощение в областях 822 и 811, 751 и 744 $см^{-1}$ выше, чем в салымской нефти. Данный диапазон характеризует присутствие моно-, ди-, три- метил замещение ароматического кольца [5]. Отмечено, что в распределении монометилзамещенных алкилбензолов новопортовской нефти большее содержание метил замещённых алкилбензолов, чем в нефти Салымского месторождения (рис. 2 Б, В). Изменение поглощения волны в областях 822 и 811, 751 и 744 $см^{-1}$ могло быть обусловлено преобладанием различных замещений ароматического кольца.

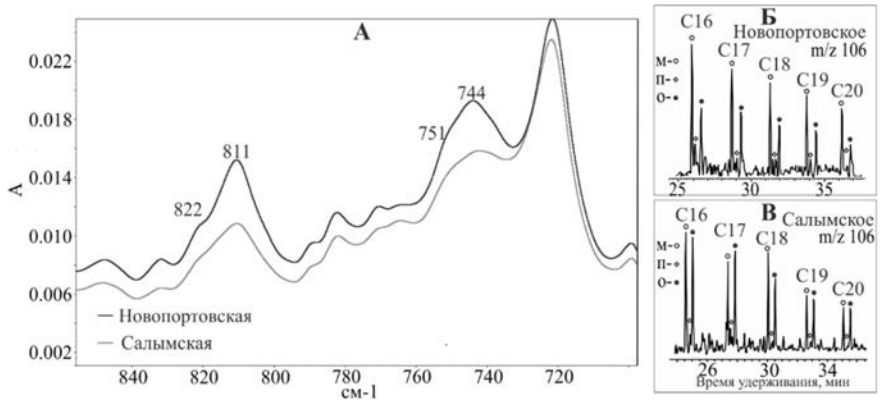

Рис. 13 А - спектры поглощения в области 700 – 855 $см^{-1}$; Б - фрагменты масс-хроматограмм по m/z 106

Таким образом, метод ИК-спектроскопии является высокочувствительным и относительно простым методом анализа нефтей. ИК-спектрометрия позволяет идентифицировать не только основные группы соединений в смеси, а также характер замещения ароматического кольца и характер распределения н-алканов.

Литература

1. Иванова Л. В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов //Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – № 4.
2. Казанина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение инфракрасной, ультрафиолетовой и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М //Высшая школа. – 1971.
3. Карасек Ф., Клемент Р. Введение в хромато-масс-спектрометрию, пер. с англ., М // Мир – 1993.
4. Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии //М: Мир. – 2003.
5. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений //М.: Справочные материалы. – 2012.
6. Чиркова Д. Ю., Красноярова Н. А., Серебренникова О. В. Исследование свойств, состава и распределения углеводородных соединений в нефтях севера Западной Сибири / Теоретические и прикладные вопросы науки и образования 2015. – Часть 16. – С. 158–162.

7. Юсупова Т. Н. и др. Особенности формирования состава трудноизвлекаемых остаточных нефтей в продуктивных девонских пластах Ромашкинского месторождения // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44. – №. 2. – С. 103-109.
8. Krasnoyarova N. A. et al. Efficient Use of Viscous and Heavy Oils of Russian Arctic Region. – 2015.

ПРЕИМУЩЕСТВА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РУЧНОЙ ДУГОВОЙ СВАРКИ МОДУЛИРОВАННЫМ ТОКОМ

Е. А. Ракитин

Научный руководитель, доцент А.В. Веревкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск Россия

Сварка является одним из ведущих и эффективных процессов получения неразъёмных соединений. Преимущества перед другими способами обеспечили ей широкое распространение в машиностроении, энергетике, строительстве и других отраслях. При сварке металлоконструкций, трудно поддающихся методам рациональной автоматизации, ручная дуговая сварка (РДС) является одним из ведущих технологических процессов. Данный способ не имеет альтернативы при ремонте, монтаже и реконструкции технических устройств. Для повышения эффективности РДС возможно применение метода модуляции тока [4].

Модулирование сварочного тока позволяет решить ряд технологических проблем, в частности задачу управления тепловой мощностью дуги при сварке или наплавке. Наплавка модулированным током по сравнению с обычным процессом дуговой наплавки имеет свои основные преимущества:-получение гарантированного химического состава наплавленного металла; повышаются механические свойства наплавленного металла (измельчается первичное зерно металла шва, уменьшается ликвация); контролируемая геометрия наплавляемых валиков (уменьшает затраты время на последующую механическую обработку); возможность снижения энергетических затрат (как следствие снижение себестоимости изделия)[1].

Метод сварки с периодически изменяемой мощностью дуги впервые предложен в СССР в 1953 году Зайцевым М.П. для сварки тонколистовой стали с целью сокращения тепловых потерь [6, 7]. Сущность этого процесса состоит в том, что во время сварки ток дуги периодически увеличивается в импульсе и уменьшается в паузе. На рисунке представлена эпюра тока дуг и поясняющая этот процесс. Ток импульса может превышать ток обычной стационарной (немодулированной) дуги в 1-2 раза, а в паузе ток дуги может быть уменьшен в 1,3-3 раза [2]. В периоды тока импульса расплавляется основная часть электродного и свариваемого металлов, а за последующий затем период паузы происходит кристаллизация большей части сварочной ванны [4].

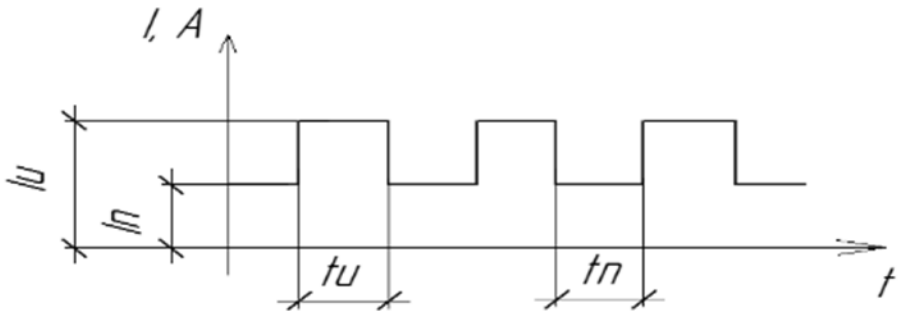

Рис. Эпюра модулированного сварочного тока

Основными параметрами режима сварки модулированным током является: ток импульса $I_и$, ток паузы $I_п$, время паузы $t_п$, время импульса $t_и$. Кроме основных параметров режима сварки введены дополнительные: глубина модуляции сварочного тока $M=I_и/I_п$, жесткость процесса $G=t_п/t_и$, частота следования импульсов $f = 1/(t_и+t_п)$. Сварка модулированным током преследует, главным образом, две технологические цели. Первая цель заключается в создании условий управляемого переноса электродного металла, стабилизации процесса и уменьшении разбрызгивания, а вторая цель позволяет управлять скоростью и направлением кристаллизации металла сварочной ванны, оказывать термоциклическое воздействие на околошовную зону, создавать благоприятные условия для формирования шва в различных пространственных положениях [4, 5]. По сравнению с традиционными способами дуговой сварки сварка модулированным током обладает следующими преимуществами: на (25...40)% повышается производительность сварки в положениях, отличных от нижнего; облегчается выполнение корня шва, особенно при сварке на весу с зазором (2,5...3,5)мм, при этом происходит формирование качественного обратного валика и в большинстве случаев отпадает необходимость в остающихся подкладках, кольцах, специальных пастах; измельчается первичное зерно металла шва; улучшаются механические свойства сварных соединений; увеличивается диапазон регулирования режима сварки [2]; появляется возможность регулирования химического состава наплавленного металла шва; снижается выгорание легирующих элементов и снижается образования аэрозолей [3].