

- namics and seismicity of the northern flank of the Kuril-Kamchatka subduction zone // *Annals of Geophysics*. — 2007. — V. 50. — № 4. — P. 547–556.
27. Фирстов П.П., Чернева Н.В., Пономарев Е.А., Бузевич А.В. Подпочвенный радон и напряженность электрического поля атмосферы в районе Петропавловск-Камчатского геодинимического полигона // *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*. — 2006. — № 1. — Вып. 7. — С. 102–109.
28. Программа для численного моделирования переноса радона в пористых многослойных средах «SimRaTran» / В.С. Яковлева. Свидетельство от отраслевой регистрации разработки № 11729 от 10.11.2008 г. Федеральное агентство по образованию. ФГНУ «Государственный координационный центр информационных технологий».

Поступила 06.04.2009 г.

УДК 543.427.2

ОЦЕНКА ПОРОГА ОБНАРУЖЕНИЯ РЕНТГЕНОТРАНСМИССИОННОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

Т.Н. Стрежнева, А.А. Лобова, Н.А. Антропов, Ю.Ю. Крючков

Томский политехнический университет
E-mail: t_ezox@mail2000.ru

Описан рентгеновский метод определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах в технологических трубопроводах. Проведена оценка порога обнаружения серы. Показано, что метод позволяет уменьшить погрешность определения серы в таких важных объектах, как нефть и нефтепродукты.

Ключевые слова:

Рентгеновский метод, нефть, концентрация серы, количественный анализ, порог обнаружения.

Key words:

X-ray transmission method, oil, sulfur content, quantitative analysis, detecting threshold.

Рентгеновская трансмиссия — прохождение рентгеновского излучения через вещество — находит применение в дефектоскопии, рентгеновской томографии, толщинометрии, контроле параметров. Ослабление интенсивности излучения зависит от элементного состава, плотности вещества, толщины анализируемой пробы. Как аналитический, рентгеновский метод не нашел широкого применения, поскольку для веществ, имеющих сложный химический состав, практически невозможно выделить вклад отдельного элемента в общее ослабление первичного излучения. В то же время в частных случаях этот метод обладает рядом преимуществ, ставящих его вне конкуренции по сравнению с другими аналитическими методами. Одним из таких случаев является определение содержания серы в нефти и нефтепродуктах в технологических трубопроводах под давлением до 50 атм в автоматическом режиме. В настоящее время рентгеновский метод является единственным методом, который может быть использован для решения данной задачи. Наиболее близким конкурентом этому методу является рентгенофлуоресцентный анализ, однако для измерения в технологических трубопроводах он не годится, т. к. энергия характеристического рентгеновского излучения серы очень мала, ~2,3 кэВ, и она полностью поглощается любым окном, разделяющим пробу и детектор.

Важной характеристикой аналитического метода является порог обнаружения измеряемой величины, в нашем случае серы, который определяет нижний край диапазона измеряемых концентраций серы. Хотя теория взаимодействия излучения с веществом достаточно хорошо разработана, в литературе не встречаются методики оценки параметров рентгеновской трансмиссии как аналитического метода для многокомпонентных сред переменного состава, к которым можно отнести и нефть. В силу названной причины использование этого метода для анализа в различных технологических процессах является недооцененным. В данной работе проведена оценка порога обнаружения для вышеуказанных сред, учтены факторы, влияющие на порог обнаружения.

В дальнейших расчетах за основу взяты параметры поточного анализатора серы производства американской фирмы «Asoma», модель 682Т-НР, у которого заявленный порог обнаружения серы — 0,1 % (в массовых долях %), время анализа 200 с, толщина анализируемого слоя $x=0,022$ м. Этот прибор является единственным представителем данного класса средств измерений на мировом рынке.

В общем случае, интенсивность параллельного моноэнергетического пучка после прохождения однородного слоя образца определяется формулой [1]:

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot x}, \quad (1)$$

где J_0 – интенсивность пучка рентгеновского излучения, падающего на образец; μ – массовый коэффициент ослабления; ρ – плотность пробы; x – толщина слоя вещества.

Для многокомпонентных проб переменного состава – нефть, газ и других, массовый коэффициент ослабления для моноэнергетического излучения будет определяться как

$$\mu = \sum \mu_i, \quad (2)$$

где μ_i – массовый коэффициент ослабления каждого элемента, входящего в состав пробы.

Основными компонентами товарной нефти являются углерод и водород и, в некоторых случаях, макроэлементом может являться сера. В данном контексте «макро» означает порядок сопоставления по содержанию с углеродом и водородом. В нефти также присутствуют на уровне микропримесей многие элементы таблицы Д.И. Менделеева. Однако в силу порядка малости (на два порядка меньше макропримесей) эти элементы можно не учитывать. Отношение содержания углерода к водороду в нефти в зависимости от месторождения может изменяться в пределах 20 %.

Массовый коэффициент ослабления для нефти по выражению (2) определится как

$$\mu = \mu_c + \mu_H + \mu_s,$$

где μ_c , μ_H , μ_s – массовые коэффициенты ослабления для углерода С, водорода Н и серы S, см²/г. Тогда интенсивность излучения после прохождения пробы с нефтью можно рассчитать как (1):

$$J = J_0 \cdot e^{-(\mu_c + \mu_H + \mu_s) \cdot \rho \cdot x},$$

Для определения серы в нефти и нефтепродуктах необходимо использовать рентгеновскую моноэнергетическую линию. В качестве такой линии используется $K_{\alpha 1}$ линия серебра с энергией 22 кэВ, ее на практике можно получить либо используя радиоизотопный источник ¹⁰⁹Cd, либо, как в нашем случае, используя рентгеновскую трубку и промежуточную мишень из серебра.

Для энергии 22 кэВ значения массовых коэффициентов ослабления для водорода, углерода и серы составляют: $\mu_c=0,363$ см²/г, $\mu_H=0,366$ см²/г, $\mu_s=5,11$ см²/г [2].

Так как массовые коэффициенты ослабления для углерода С и водорода Н близки, то на величину ослабления пучка излучения изменение отношения массовых долей С/Н влиять не будет. Тогда интенсивность пучка излучения, прошедшего через пробу, преимущественно будет зависеть от концентрации примесей серы, присутствующей в пробе.

Таким образом для углеводородной составляющей за массовый коэффициент ослабления в дальнейших рассуждениях можно принять среднее арифметическое между массовыми коэффициентами углерода и водорода: $\mu_{CH}=0,3645$ см²/г.

Проведем оценку порога обнаружения метода. Как известно, порогом обнаружения является та минимальная концентрация искомого элемента, которая может быть зафиксирована при реализации данного метода на конкретной аппаратной базе.

Регистрируемая интенсивность излучения пропорциональна количеству импульсов, фиксируемых детектором:

$$N = N_0 \cdot e^{-(\mu_{CH} + \mu_s) \cdot \rho \cdot x}, \quad (3)$$

где N и N_0 – количество импульсов, фиксируемых детектором в присутствии пробы и без нее.

Для простоты расчетов рассмотрим пробы с плотностью 1 г/см³.

Как следует из выражения (1, 3), чем больше интенсивность рентгеновского пучка J_0 , падающего на пробу, тем больше количество импульсов, зафиксированных детектором при заданной концентрации определяемого элемента. И, следовательно, основными узлами аппаратуры, определяющими порог обнаружения, будут источник и детектор рентгеновского излучения.

Данный метод может быть реализован на стандартной аппаратуре: рентгеновская трубка БХ-10 с максимальным напряжением – 50 кВ и максимальным анодным током – 1 мА.

В качестве детектора излучения был выбран пропорциональный рентгеновский детектор СИ-12Р с максимальной загрузкой – 10⁵ имп/с. Поскольку детектор устойчиво работает с загрузкой до 60 %, то для экспериментов рабочая величина загрузки детектора выбрана с четырехкратным запасом, $N_{\text{раб}}=15 \cdot 10^3$ имп/с. Время измерения $t=200$ с выбрано исходя из опыта работы с прибором фирмы «Asoma».

Количество набранных импульсов N_0 при данной загрузке за время t будет равно:

$$N_0 = N_{\text{раб}} \cdot t = 200 \cdot 15 \cdot 10^3 = 3 \cdot 10^6 \text{ имп.}$$

Проведем расчеты интенсивностей излучения для нескольких проб с различными концентрациями серы.

При нулевой концентрации серы $C_s=0$ значение интенсивности излучения, прошедшего через пробу, вычисленное по формуле (3), будет равно: $N_1=1340996$ имп.

Аналогично найдем значения интенсивностей излучений, прошедших через пробы с концентрацией серы $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ г/г, табл. 1. Линейный коэффициент ослабления серы μ_s' вычисляется по формуле:

$$\mu_s' = \mu_s \cdot \rho \cdot C_s = 5,11 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 5,11 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.$$

Число импульсов для пробы с концентрацией серы $C_s=1 \cdot 10^{-4}$ г/г рассчитывается следующим образом: $N_2=N_0 \cdot e^{-(\mu_{CH} + \mu_s') \cdot x} = 1339489$ имп.

Рассчитаем величину, на которую изменилось число импульсов с изменением концентрации серы: $\Delta N_1=N_1-N_2=1507$ имп.

Для доверительной вероятности 0,95 будем считать обнаружимым уровень минимальной концентрации серы, для которого разница между количеством импульсов ΔN_i при нулевой концентрации N_0 и искомой N_i будет больше $2\sigma=2\sqrt{N_i}$. Из табл. 1 видно, что при концентрации серы $C_S=2\cdot 10^{-4}$ г/г, $\Delta N_i=3012$ имп, а $2\sqrt{N_i}=2316$, т. о., данную концентрацию серы можно считать обнаруживаемой. Так как в расчетах выбрана рабочая загрузка с четырехкратным запасом, то за минимальный порог обнаружения можно принять концентрацию $0,5\cdot 10^{-4}$ г/г. Меньшая концентрация (строка 2 в табл. 1) дает сигнал, для которого ΔN_i меньше $2\sqrt{N_i}$, т. е. сигнал меньше значения статистического разброса.

Таблица 1. Результаты измерения проб

№	Концентрация C_s , г/г (массовая доля серы, %)	μ_s , см ⁻¹	N_i , имп.	ΔN_i , имп.	$2\sqrt{N_i}$
1	0 (0)	0	1340996	0	2316
2	$1\cdot 10^{-4}$ (10^{-2})	$5,11\cdot 10^{-4}$	1339489	1507	
3	$2\cdot 10^{-4}$ ($2\cdot 10^{-2}$)	$10,22\cdot 10^{-4}$	1337984	3012	

В табл. 2 представлены объекты, для которых возможно проведение анализа концентрации серы рентгеноматричным способом, это товарная нефть и нефтепродукты — дизельное топливо и бензины.

Порог обнаружения серы, который можно зафиксировать рентгеноматричным способом, в переводе на массовые доли процента составляет $0,5\cdot 10^{-2}$ %.

Проведенная оценка порога обнаружения при значении плотности 1 г/см³ является завышенной, т. к. реальная плотность нефти колеблется от $0,75$ до $0,90$ г/см³. Завысив в расчетах плотность, мы тем

самым согласно выражению (3) незначительно ухудшили расчетные условия.

Таблица 2. Требования к жидкостям по содержанию серы

Анализируемая проба	Массовая доля серы, %	Нормативный документ
Малосернистая нефть	до 0,60	ГОСТ Р 51858-2002
Сернистая нефть	от 0,61 до 1,80	
Высокосернистая нефть	от 1,81 до 3,50	
Особо высокосернистая нефть	свыше 3,50	
Топливо авиационное для газотурбинных двигателей ДЖЕТ А-1	не более 0,25	ГОСТ Р 52050-2006
Автомобильные бензины	не более 0,05	ГОСТ Р 51105-97
Автомобильные бензины (А-72; А-76; АИ91; АИ-93; АИ-95)	не более 0,10	ГОСТ 2084-77
Топливо дизельное (1 вид)	не более 0,20	ГОСТ 305-82
Топливо дизельное (2 вид)	не более 0,40	

В основном метод используется для товарной нефти, авиационного и дизельного топлива, поскольку для этих нефтепродуктов порог обнаружения серы с помощью рентгеноматричного метода на порядок ниже гостированных норм, что дает возможность проводить измерения с относительной погрешностью от 0,3 до 5 %. Максимальная погрешность 5 % будет при определении серы в автомобильных бензинах по ГОСТ Р 51105, что тоже является допустимым.

Работа выполнена при поддержке ЦП 4.1.1.2.1 «Создание системы проблемно-ориентированного и проектно-организованного обучения студентов ЭТО» в составе КИПР «Совершенствование образовательной деятельности».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Немец О.Ф., Гофман Ю.В. Справочник по ядерной физике. — Киев: Наукова думка, 1975. — С. 218–220.
2. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. — М.: Наука, 1982. — 174 с.
3. ГОСТ 305-82. Нефтепродукты. Топливо дизельное. Технические условия: Сб. ГОСТов. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. — 12 с.
4. ГОСТ Р 52050-2006. Топливо авиационное для газотурбинных двигателей ДЖЕТ А-1 (JET A-1). Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2006. — 20 с.
5. ГОСТ Р 51105-97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Технические условия. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. — 15 с.
6. ГОСТ 2084-77. Бензины автомобильные. Технические условия. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. — 13 с.
7. ГОСТ Р 52368-2005. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2005. — 39 с.

Поступила 07.04.2009 г.