

УДК 665. 7. 035.6 (043.2)

І.Л. Трофімов, асп.**П.С. Соченко**, канд. техн. наук, доц.**О.М. Зубченко**, канд. техн. наук, доц.

ПРИЛАД КОНТРОЛЮ ЗМІНИ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ І ТЕМПЕРАТУРИ ЗОВНІШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Розглянуто прилад контролю зміни хімічного складу та температури зовнішнього середовища. За допомогою математичної моделі обґрунтовано принцип його дії. Наведено основні значення робочих параметрів приладу. Побудовано залежності, які характеризують його роботу.

The device of control change chemical composition and ambient temperature is developed, by means mathematical model the principle of his action is grounded. The value of operating parameters basic for the given device is resulted, the row dependence is built, that his work is characterized.

Вступ

На сьогодні дуже гостро постає питання екологічного й повного використання енергоносіїв – нафти, газу, вугілля, – контроль стану й зміни хімічного складу яких потребує особливої уваги.

Нафта та нафтопродукти – це багатокомпонентні середовища, які містять важкі й легкі фракції [1; 2]. Наявність у нафті смол, асфальтенів і парафіну обумовлюють її властивість змінювати в'язкість під дією різних факторів, таких, як нагрівання, введення спеціальних добавок – інгібіторів, оброблення ультразвуком або змінним електромагнітним полем, кавітаційна обробка [2].

Нині існує тенденція застосовувати експрес-контроль для визначення хімічного складу нафтопродуктів і довкілля в цілому.

Діагностику стану, або зміни хімічного складу багатьох середовищ, зокрема нафтопродуктів, проводять в лабораторних умовах шляхом відбирання проб і наступної їх доставки до приладів. Підготовка тари для відбирання проб, їх миття, сушіння та доставка до досліджуваного об'єкта, заповнення й перевезення назад у лабораторію для проведення аналізу і сам процес аналізу призводять до втрати часу робочого персоналу. І якщо врахувати, що результати вимірювань хімічного складу в лабораторних умовах дають найбільш точний результат, не маємо забувати про похибки, викликані взаємодією досліджуваного середовища з тарою з одного боку і збагаченням додатково атмосферними забрудненнями з іншого. Крім того, у випадках дослідження нафти, палив, мастильних матеріалів зміна температурних умов призводить до утворення в цих пробах емульсійної води, яка під час аналізу реєструється приладами як частинки механічних домішок [1].

Із викладеного можна відзначити таке:

– для одержання результатів вимірювань вказаних проб потрібен певний час;

– недостовірні результати вимірювань, на думку багатьох дослідників [1–3], пов'язані з недостатніми метрологічними характеристиками вимірювальних приладів, однак, на наш погляд, це не є результатом методичних похибок і похибок, пов'язаних з непостійністю властивостей вимірюваного об'єкта.

Постановка завдання

Метою цієї роботи було створення й обґрунтування принципу роботи приладу контролю вимірювання хімічного складу та температури навколишнього середовища, що з виходом на будь-який персональний комп'ютер через USB-канал дозволив би:

- визначати якість і хімічний склад контрольованого середовища (паливно-мастильних матеріалів (ПММ), нафти, газу, а також за потреби харчової й промислової рідин);
- робити експрес-аналіз ПММ;
- виключити додаткові забруднення проб випробуваного середовища;
- реєструвати об'єктивний хімічний стан випробовуваних середовищ порівняно з лабораторними методами;
- прискорити час аналізу без використання хімічного посуду, контейнерів для відбирання проб;
- визначити хімічний склад випробовуваних середовищ із достатньою точністю вимірювання за рахунок того, що зазначені похибки зводяться в ряд випадкових з наступною математичною обробкою за допомогою комп'ютерної техніки.

Аналіз досліджень

Для проведення експрес-контролю хімічного складу ПММ, нафти, газу застосовують багато сучасних приладів закордонного й вітчизняного виробництва [4]. Так, для експрес-аналізу на наявність сірки, хлору й хлористих солей використовують аналізатори, принцип дії яких ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчину

сирої нафти (нафтопродуктів) за безпечно низької напруги (низьковольтна кондуктометрія). Виміряне значення електропровідності порівнюють з поточною каліброваною кривою. Корегована величина відображається на екрані у визначених користувачем одиницях.

Калібрування виконують за допомогою програми, яка постачається в комплекті, за допомогою будь-якої IBM-сумісної ПЕОМ. За цим принципом працює аналізатор SC 960 фірми Herzog, що автоматично визначає вміст хлористих солей у сирій нафті відповідно до стандарту ASTM D 3230. Як приклад можна навести автоматичну кулонометричну систему ECS3000, що призначена для точного вимірювання вмісту сірки й галогенів у твердих, рідких і газоподібних пробах. Мікрокулонометрія – швидкий, надійний і простий метод визначення різних елементів. Цей метод офіційно визнаний ASTM, IP, ISO, UOP і Держспоживстандартом України.

Система ECS3000 також використовує аналізатор загального вмісту азоту TN3000 – високоефективний прилад для точного автоматичного визначення загального азоту в нафтохімічних продуктах з використанням принципу хемілюмінесценції. Для отримання точних результатів навіть у вкрай низьких концентраціях застосовують складну систему багатоточкового введення кисню у кварцову трубку спалювання й термостабілізацію мікрокулонометричної комірки. На замовлення елементний аналізатор комплектують установкою пробопідготовки сирої нафти – відгонки прямотечійної нафти.

Для визначення в'язкості нафти й нафтопродуктів застосовують багато сучасних цифрових і аналогових пристроїв, наприклад, апарат для визначення в'язкості моторних масел при температурі +150 °C і значній швидкості зсуву.

Проба масла прокачується через капіляр під тиском вуглекислого газу, азоту або інертного газу для одержання швидкості зсуву 10^6 c^{-1} . Тиск газу має бути не менший, ніж 500 psi. Випробування можна проводити за інших температур і швидкостей зсуву.

Аналізатор Canon CMRV-4300F (США) низькотемпературного прокачування оснащений напівпровідниковим кріостатом (термоелектричними елементами Пелтьє), виключаючи потребу закупувати низькотемпературні зовнішні кріостати. Інша важлива перевага – немає механічних вузлів у системі охолодження, що корисно впливає на довговічність і безшумність роботи. Для охолодження елементів Пелтьє в комплект приладу входить зовнішній теплообмінник із повітряним охолодженням.

Новий аналізатор Canon CCS-2500F (США) холодного прокручування працює за цим же принципом. Відмінністю є те, що для охолодження елементів Пелтьє потрібне застосування проточного охолоджувача невисокої потужності. До приладу додається спеціалізоване програмне забезпечення і набір стандартних масел для калібрування.

Для визначення механічних домішок у паливах, маслах, газах використовують такі сучасні прилади:

- аналізатори Setaclean загального осаду методом гарячого фільтрування;
- аналізатор АЗЖ-975 забруднень рідин;
- аналізатор ГРАН-152 забруднень рідин;
- дифракційний вимірювач зважених речовин ДИВ-1;
- комплект устаткування ДО48300 (Koehler, США);
- прилад АК-12 для визначення механічних домішок у нафтопродуктах;
- прилад ПКЖ-904У для контролю чистоти рідин;
- центрифугу К61092 для визначення вмісту води й осаду в нафтопродуктах (Koehler, США);
- екстрактор асфальтеновий напівавтоматичний.

Принцип дії більшості з цих приладів ґрунтується на фотоелектричному методі контролю забруднення рідин, на вимірюванні інтенсивності розсіювання світла частками забруднень. Усі аналізатори складаються з первинного перетворювача (датчика) і багатоканального амплітудного аналізатора (блока електроніки).

В основу роботи сучасних аналізаторів густини речовини покладено осциляційний принцип вимірювання густини. Ці високоточні й надійні прилади можуть вимірювати концентрацію речовини з точністю до $1 \times 10^{-5} \text{ г/см}^3$, підключати автосемплер й рефрактометр, виконувати автоматичну корекцію в'язкості, сертифіковані стандарти густини, які є в комплекті. Наприклад, аналізатор густини DE-40 (Mettler Toledo, Швейцарія) з автоматичним контролем готовності комірки, калібруванням за двома довільно обраними стандартними зразками комплектується системою автоматичного подавання зразка з наступним промиванням, принтером, автоматичними подавачами зразків (до 30), а також автоподавачами з модулем нагрівання, що дозволяє досліджувати навіть мазут.

Новітня автоматична система МКС-500 дозволяє автоматизовано визначати за методом Карла Фішера (Kyoto, Японія) слідовий вміст вологи у вуглеводневих рідинах, газах і твердих тілах з кулонометричним генеруванням титранту.

Для всіх моделей характерні такі загальні особливості:

- автоматична реєстрація кінцевої точки титрування й розрахунок вмісту вологи в зразку;
- простота в керуванні;
- збереження в пам'яті приладу всіх параметрів титрування для конкретного типу продукту у вигляді "методу" (програми) із заданим номером;
- індикація й друк результатів;
- можливість аналізу в'язких зразків, наприклад, мастил, за допомогою випаровуваної приставки ADP-511;
- можливість аналізу зріджених газів за допомогою спеціального пробовідбирача.

Об'єктами аналізу можуть бути бензин, газ, трансформаторне масло, мастила, силіконове масло, зріджений нафтовий газ, фреони, вінілхлорид, пластики в порошку, гума, пігменти, барвники, тунери, фотоматеріали, ферити, порошки металів, вибухові речовини, осушувачі, цемент, сірка, медичні препарати, добрива, сільськогосподарські хімікати, вовна, текстиль, шкіра, целофан, мила, косметика, харчове масло, сир, жирні кислоти, цукор, шоколад, желатин.

Особливо слід відзначити спектрометри, спектрофотометри, мас-спектрометричні газоаналізатори.

Спектрометри лазерні емісійні SPECS серії LAES призначені для виконання якісного й кількісного аналізу хімічного складу різних середовищ (нафтопродуктів, газів, мінералів, сталей і сплавів, пластмас, тонких плівок і покриттів), вивчення складу їх поверхні на мікрорівні (мікроаналізу) і прошаркового елементного аналізу. За допомогою сучасних спектрометрів, спектрофотометрів і вхідного програмного забезпечення SPECS-nVisiOn, що входять до їх складу, можна:

- проводити науково-дослідні роботи й рутинні визначення елементного складу широкого кола речовин і матеріалів;
- визначати хімічний склад об'єктів більш ніж за 70 елементами періодичної системи Д.І. Менделєєва;
- контролювати домішки і вміст основних компонентів, у т. ч. в умовах цеху;
- проводити метрологічну оцінку результатів хімічного аналізу;
- здійснювати пошук спектральних ліній в інтегрованій у програмне забезпечення базі даних спектральних ліній;
- проводити математичну обробку результатів аналізу;

- одержувати мікрофотографії поверхні зразків;
- проводити пошаровий хімічний аналіз матеріалів;
- використати прилад як пристрій мережі та управляти його роботою за допомогою будь-якого комп'ютера локальної мережі.

Аналіз хімічного складу і температури

Швидкість ультразвуку детерміновано залежить від густини речовини, тому швидкість ультразвуку визначається хімічним складом речовини, в якій він поширюється [4].

Уперше Д.І. Менделєєв показав, що густина речовини та її хімічний склад тісно пов'язані між собою. Отже, якщо спочатку вимірювати швидкість ультразвуку у стандартній речовині, а потім у невідомій речовині й порівняти ці два результати, то можна зробити висновок про відповідність хімічного складу невідомої речовини хімічному складу стандартної речовини.

Проблеми методу, який запропоновано, в тому, що стандартні речовини можуть мати нестандартні домішки. Це буде впливати на точність методу ідентифікації, але основні переваги запропонованого методу – швидкість та оперативність контролю якості.

Аналіз хімічного складу й температури можна виконати за допомогою ультразвукових датчиків одночасно. Розглянемо характерні зміни хімічного складу навколишнього середовища, зокрема, у процесі розвитку пожежної ситуації (рис. 1), на початку якої спостерігається різка зміна хімічного складу (поява диму й гару), а потім підвищення температури [5].

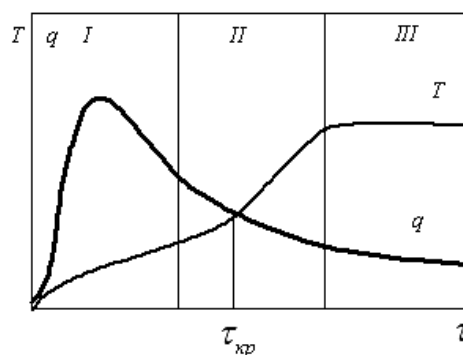


Рис. 1. Характеристики швидкостей зміни хімічного складу q і температури T у процесі розвитку пожежної ситуації:

I – початковий етап;

II – перехідна зона;

III – кінцевий етап;

$\tau_{кр}$ – час прогорання обшивки

Швидкості поширення ультразвуку в газах $\mathcal{Q}_{\text{пр}}$, рідинах $\mathcal{Q}_{\text{рр}}$ і твердих тілах $\mathcal{Q}_{\text{тт}}$ відповідно визначаються відомими залежностями [4]:

$$\begin{aligned}\mathcal{Q}_{\text{пр}} &= \sqrt{\chi RT^0}; \\ \mathcal{Q}_{\text{рр}} &= \sqrt{1/\mu\rho}; \\ \mathcal{Q}_{\text{тт}} &= \sqrt{E/\rho},\end{aligned}\quad (1)$$

де χ – показник адіабати;

R – газова стала, Дж/(кг·К);

T^0 – абсолютна температура, К;

μ – коефіцієнт стискання, м²/Н;

ρ – густина рідини або твердого матеріалу, кг/м³;

E – модуль пружності твердих матеріалів, Н/м².

На практиці швидкість ультразвуку вимірюють так. На відповідній відстані L від акустичного випромінювача встановлюють акустичний приймач-перетворювач і за допомогою електронного лічильника вимірюють час затримки t_3 прийнятого сигналу відносно випромінювального, які можна визначити за формулою

$$t_3 = L / \mathcal{Q}_3. \quad (2)$$

Визначення t_3 за допомогою лічильника можна виразити формулою

$$t_3 = n_{\text{л}} T_1, \quad (3)$$

де $n_{\text{л}}$ – число імпульсів, записане в лічильнику за час t_3 затримки;

T_1 – період імпульсів заповнення лічильника.

На основі формул (2) і (3) можна отримати

$$\mathcal{Q}_3 = L / n_{\text{л}} T_1. \quad (4)$$

Після підстановки значення швидкості ультразвуку \mathcal{Q}_3 із формули (4) в рівняння (1) і нескладних перетворень можна записати:

$$\begin{aligned}\chi R &= L^2 / (n_{\text{л}}^2 T_1^2 T^0); \\ \mu\rho &= n_{\text{л}}^2 T_1^2 / L^2; \\ E/\rho &= L^2 / (n_{\text{л}}^2 T_1^2).\end{aligned}\quad (5)$$

Параметри газоподібного середовища χR , рідинного середовища $\mu\rho$ і середовища твердих тіл E/ρ визначаються хімічним складом зазначених середовищ [4]. Як випливає з формули (5), параметри можна виміряти на підставі показань лічильника. Температурну залежність параметрів χR , E/ρ , $\mu\rho$ можна виключити, застосувавши принцип порівняння під час вимірювання. Для цього поруч з ультразвуковим вимірювачем середовища встановлюють вимірювач еталонного середовища в замкнутому просторі.

Для еталонних середовищ відповідні параметри $\chi_e R_e E_e / \rho_e$ та $\mu_e \rho_e$ визначаються аналогічно формулам (5). Після нескладних перетворень можна отримати:

$$\begin{aligned}\chi R &= \chi_e R_e \left(\frac{n_{\text{л},e}}{n_{\text{л}}} \right)^2; \\ \mu\rho &= \mu_e \rho_e \left(\frac{n_{\text{л}}}{n_{\text{л},e}} \right)^2; \\ \frac{E}{\rho} &= \frac{E_e}{\rho_e} \left(\frac{n_{\text{л},e}}{n_{\text{л}}} \right)^2.\end{aligned}\quad (6)$$

Якщо як еталонні матеріали застосувати повітря ($\chi_e R_e = 401,8^2 \text{ м}^2/\text{с}^2$), алюміній ($E_e / \rho_e = 2,62 \text{ м}^2/\text{с}^2$), гліцерин ($E_3 \rho_3 = 0,2772 \text{ м}^2/\text{с}^2$), то із формул (4), (6) можна отримати розрахункові залежності:

$$\begin{aligned}\chi R &= 401,8 \left(\frac{n_{\text{л},e}}{n_{\text{л}}} \right)^2; \\ \mu\rho &= 0,2772 \left(\frac{n_{\text{л}}}{n_{\text{л},e}} \right)^2; \\ \frac{E}{\rho} &= 2,62 \left(\frac{n_{\text{л},e}}{n_{\text{л}}} \right)^2.\end{aligned}\quad (7)$$

Виміряні параметри χR , E/ρ , $\mu\rho$ на основі залежності (7) за допомогою порівнянних показників двох лічильників, що встановлюються до вимірювачів, розміщених відповідно в еталонному й контрольованому середовищах, ідентифікують хімічний склад контрольованих середовищ. У табл. 1–3 наведено значення цих параметрів для ряду матеріалів.

За залежностями (7) побудовано графіки (рис. 2). Квадратичні залежності (7) від відхилень показників лічильників вказують на те, що сконструйований відповідно до описаного способу ультразвуковий аналізатор буде досить чутливим до вимірювання хімічного складу навколишнього середовища.

Вимірювач швидкості ультразвуку складається з високочастотного генератора електричних імпульсів DD1, який одночасно посиляє ультразвукові імпульсні коливання у випромінювачі імпульсів ультразвуку DD2 й DD3 (рис. 3).

Випромінені ультразвукові імпульси, проходячи контрольоване середовище, надходять відповідно на приймачі-перетворювачі імпульсів ультразвуку DD4 й DD5 в електричні імпульси [5].

Таблиця 1

Значення показників χR хімічного складу газів

Речовина	R	χ	χR
Азот	297	1,4	415,8
Гелій	2078	1,66	3449,48
Водень	4125	1,41	5816,25
Повітря	278	1,4	401,8
Оксид вуглецю	189	1,3	245,7

Таблиця 2

Значення показників $\mu\rho$ хімічного складу рідин

Рідина	ρ	μ	$\mu\rho$
Ацетон	0,88	1,27	1,016
Бензол	0,88	0,97	0,08536
Гліцерин	1,26	0,22	0,2772
Гас	0,8	0,82	0,656
Ртуть	13,5	0,038	0,513
Вода	1,02	0,47	0,4794
Спирт етиловий	0,79	1,17	0,9243
Ефір етиловий	0,72	1,43	1,0296

Таблиця 3

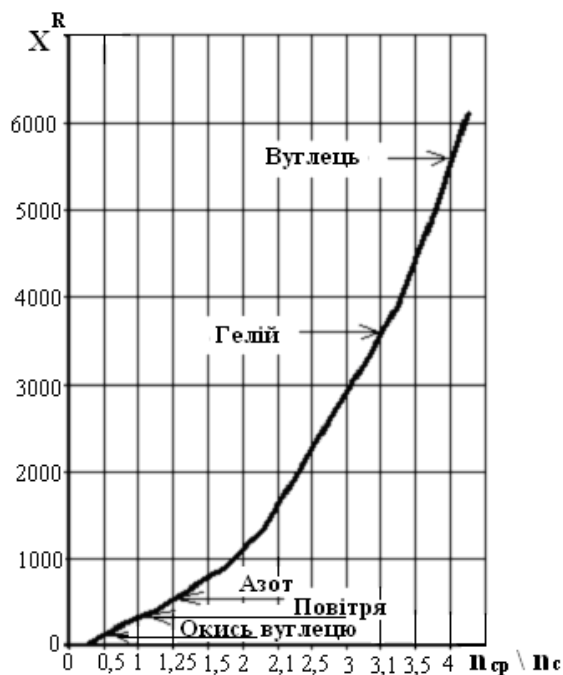
Значення показників E/ρ хімічного складу твердих тіл

Речовина	E	ρ	E/ρ
Алюміній	7,1	2,71	2,62
Дюралюміній	7,3	2,79	2,6165
Мідь	12,3	8,9	1,382
Свинець	1,6	11,34	0,1411
Срібло	7,9	10,5	0,7524
Плексиглас	0,32	1,2	0,2667
Скло	7,5	2,5	3
Латунь	9,8	8,6	1,1395
Вольфрам	39	19,1	2,0419

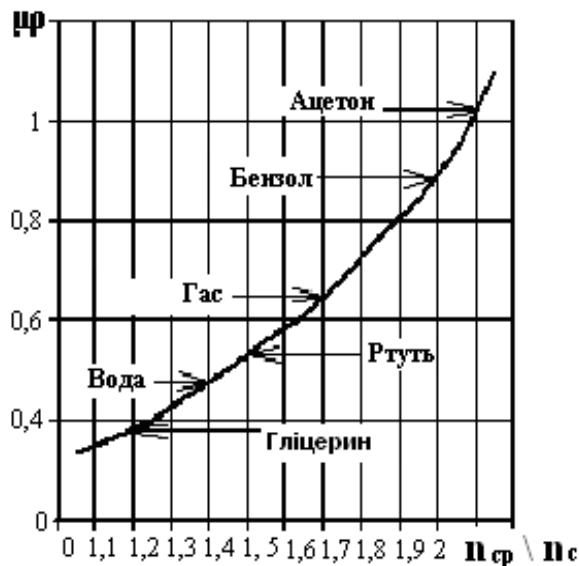
Причому пара випромінювач імпульсів DD2 і приймач-перетворювач DD4 розміщуються в замкнутому просторі з еталонним $\chi_e R_e$ - газоподібним середовищем.

Час затримки t_{31} і t_{32} , що прийняті приймачами DD4 і DD5, відносно випромінювальних сигналів буде залежати від швидкості поширення ультразвуку в еталонному і контрольованому середовищах відповідно. Відношення часу t_{31}/t_{32} , обчислене в мікропроцесорі, визначає хімічний склад вимірюваного середовища, оскільки температура T в обох середовищах (еталонному і контрольованому) буде однаковою.

Швидкість поширення ультразвуку в газоподібних сферах від атмосферного тиску залежить мало [3; 6]. Втім, тиск можна вимірювати додатково відповідним датчиком і для підвищення точності вимірювання вносити корективи алгоритмічним способом.



a



б

Рис. 2. Залежність хімічного складу газоподібного середовища (а) та рідини (б) від співвідношення показників лічильників

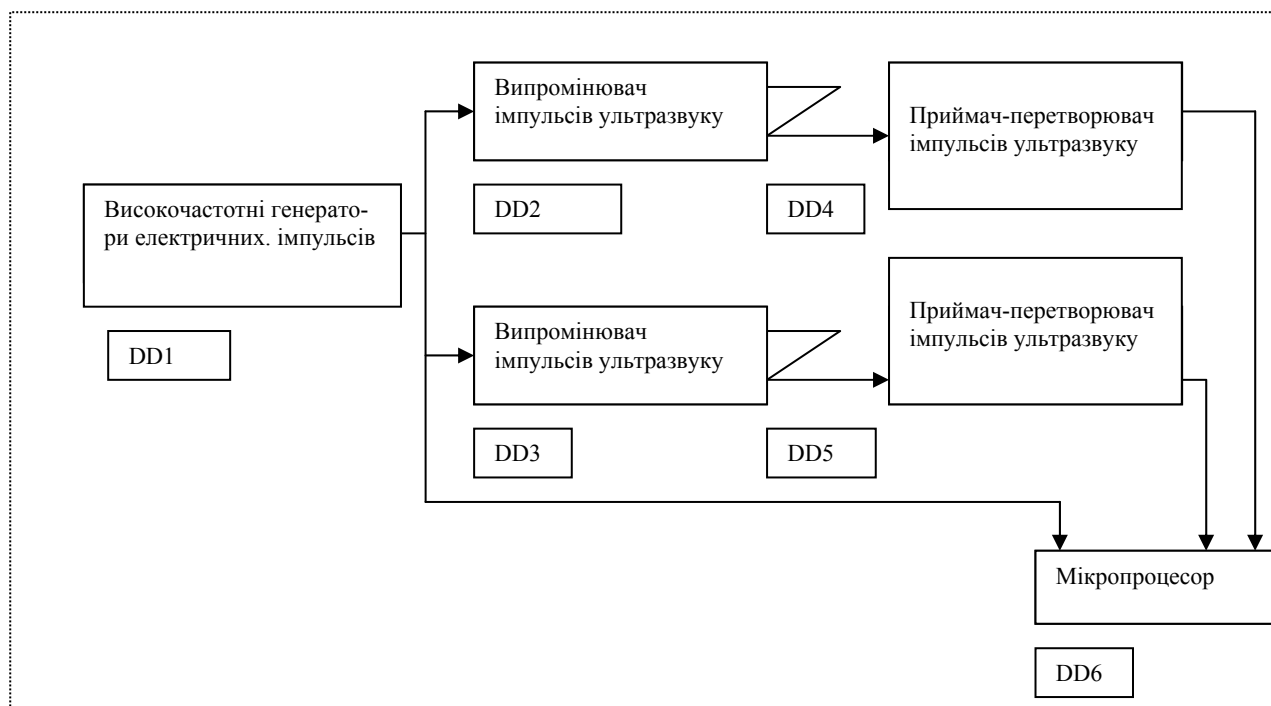


Рис. 3. Функціональна схема ультразвукового вимірювача хімічного складу навколишнього середовища і його температури

Отже, дві ультразвукові системи (рис. 3), що являють собою комбінації випромінювача-приймача, розміщені поруч, причому одні з них перебувають у замкнутому просторі, та дозволяють алгоритмічним способом за допомогою персонального або переносного комп'ютера одночасно вимірювати хімічний склад і температуру.

Швидкість зміни хімічного складу визначають на комп'ютері, порівнюючи час t_{31}/t_{32} затримок ультразвуків в еталонному і контрольованому середовищах відповідно.

Швидкість зміни температури також визначається комп'ютером вимірюванням часу затримки t_{31} в еталонному середовищі з урахуванням впливу $\chi_e R_e$ хімічного складу еталонного середовища:

$$T^\circ = f(t_{31}, \chi_e, R_e).$$

Висновки

Виконаний відповідно до описаного способу ультразвуковий аналізатор буде досить чутливим до зміни хімічного складу зовнішнього середовища. Прогнозовано, що прилад контролю зміни хімічного складу й температури зовнішнього середовища повинен бути портативним, дешевим, простим у виготовленні, мобільним.

Його передбачається використовувати на АЗС, нафтопереробних заводах та в інших галузях промисловості, функціонування яких пов'язане з нафтою, паливами, маслами й газами для експрес-контролю їх хімічного складу. Запропонована ідея створення приладу неодноразово була перевірена експериментально й запатентована в Україні.

Література

1. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: ЛГУ, 1980. – 172 с.
2. Коваль А.Д., Петроченков В.Г. Исследование реологических свойств нефти до и после кавитационной обработки // Промислова гідравліка і пневматика. – 2005. – 2 (8). – С. 29–32.
3. Банкер Ф. Симметрия молекул и спектроскопия: учеб. – 2-е изд., перераб. / пер. с англ. Ф. Банкер, П. Йенсен / под ред. Н.Ф. Степанова. – М.: Мир; Науч. мир, 2004. – 763 с.
4. www.labteh.com.ua
5. Безопасность жизнедеятельности: учеб. – 2-е изд., перераб. и доп. / под ред. проф. Э.А. Арустамова. – М.: Изд. дом “Дашков и К”, 2000. – 678 с.
6. Пат. 33870А Україна. МПК (2006) B04C 5/00. Спосіб ультразвукового контролю хімічного складу навколишнього середовища та пристрій для його здійснення / О.А. Зеленков, П.С. Соченко, О.М. Зубченко. – Опубл. 17.07.06.