

## ПРИЛАД КОНТРОЛЮ ЗМІНИ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ І ТЕМПЕРАТУРИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

<sup>1</sup>НАУ, кафедра технологічного обладнання, e-mail: troffi@ukr.net

<sup>2</sup>НАУ, кафедра технологічного обладнання

<sup>3</sup>НАУ, кафедра систем управління

*Розроблено прилад контролю зміни хімічного складу та температури зовнішнього середовища, за допомогою математичної моделі обґрунтовано принцип його дії. Наведенні основні значення робочих параметрів приладу, побудований ряд залежностей, які характеризують його роботу.*

### Вступ

Слід зазначити, що на сьогоднішній день дуже гостро постає питання екологічного й повного використання енергоносіїв - нафти, газу, вугілля, контроль стану й зміни хімічного складу яких привертає особливу увагу. Як відомо, нафта та нафтопродукти становлять собою багатокомпонентні середовища [1, 2], які містять у собі важкі й легкі фракції. Наявність у нафті смол, асфальтенів і парафіну обумовлюють в ній властивість змінювати свою в'язкість при дії на неї різних факторів, таких як нагрівання, введення спеціальних добавок – інгібіторів, обробка ультразвуком, або змінним електромагнітним полем, кавітаційна обробка [2].

Сьогодні існує тенденція застосування експрес-контролю для визначення хімічного складу нафтопродуктів і навколишнього середовища в цілому. Однак визначення якості багатьох середовищ, зокрема нафтопродуктів, в основному проводиться в лабораторних умовах шляхом відбору проб і наступної їхньої доставки до приладів для проведення діагностики стану, або зміни хімічного складу. Підготовка тар для відбору проб, їх мийка, сушіння та доставка в досліджуваний об'єкт, заповнення й перевезення назад у лабораторію для проведення аналізу і сам аналіз призводять до втрати часу робочого персоналу. І якщо врахувати, що результати вимірювань хімічного складу в лабораторних умовах на сьогоднішній день дають найбільш точний результат, ми не повинні забувати про похибки викликані взаємодією досліджуваного середовища з ємністю з одного боку, і збагаченням додатково атмосферними забрудненнями з іншого. Крім того, у випадках дослідження нафти, палив, мастильних середовищ, зміна температурних умов призводить до утворення в цих пробах емульсійної води, що при аналізі реєструється приладами як частинки механічних домішок [1].

У зв'язку із цим можна відзначити наступне:

- для одержання результатів вимірювань вказаних проб потрібен певний час;
- недостовірні результати вимірювань, на думку багатьох дослідників, 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'єкту.

### Постановка завдання

Метою даної роботи було створення й обґрунтування принципу роботи приладу контролю вимірювання хімічного складу й 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 при необхідності харчової й промислової рідин);
- робити експрес-аналіз ПММ;
- виключити додаткові забруднення проб випробовуваного середовища;
- реєструвати об'єктивний хімічний стан випробовуваних середовищ у порівнянні з лабораторними методами;
- прискорити час аналізу без використання хімічного посуду, контейнерів для відбору 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 і публікацій

На сьогодні відомо багато сучасних приладів закордонного й вітчизняного виробництва для проведення експрес-контролю хімічного складу паливно-мастильних матеріалів, нафти й газу, відомі й методики, що застосовуються при цьому

[3]. Так, для експрес-аналізу на наявність сірки, хлору й хлористих солей застосовуються аналізатори принцип дії яких заснований на вимірюванні електропровідності розчину сирої нафти (нафтопродуктів) при безпечно низькій напрузі (низьковольтна кондуктометрія). Вимірне значення електропровідності порівнюється з поточною каліброваною кривою, і корегована величина відображається на екрані у визначених користувачем одиницях. Калібрування виконується 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 у відповідності зі стандартом ASTM D 3230. Також для прикладу можна привести автоматичну кулонометричну систему ECS3000, що призначена для точного вимірювання вмісту сірки й галогенів у твердих, рідких і газоподібних пробах. Мікрокулонометрія є швидким, надійним і простим методом визначення вище згаданих елементів. Даний метод офіційно визнаний ASTM, IP, ISO, UOP і ДЕРЖСТАНДАРТ. Система 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 в край низьких концентраціях застосована складна система багаточислового введення кисню у кварцову трубку спалювання й термостабілізація мікрокулонометричної комірки. Під замовлення елементний аналізатор комплектується установкою прободготовки сирої нафти – відгонки прямої нафти.

Для визначення в'язкості нафти й нафтопродуктів відомо багато сучасних як цифрових, так й аналогових пристроїв. Наприклад, апарат для визначення в'язкості моторних масел при високих температурах і високій швидкості зсуву визначає в'язкість моторних масел при високій швидкості зсуву при температурі +150°C. Проба масла прокачується через капіляр під тиском вуглекислого газу, азоту, або інертного газу для одержання швидкості зсуву  $10^6 \text{ сек}^{-1}$ . Тиск газу повинен бути не менш 500 psi. Випробування можна проводити при інших температурах і швидкостях зсуву. Аналізатор Canon CMRV-4300F (США) низькотемпературного прокачування, оснащений напівпровідниковим кріостатом (термоелектричними елементами Пелтьє), виключаючи необхідність закупи лі низькотем-

пературних зовнішніх кріостатів. Іншою важливою перевагою є відсутність механічних вузлів у системі охолодження, що благотворно впливає на довговічність і безшумність роботи. Для охолодження елементів Пелтьє в комплект приладу входить зовнішній теплообмінник з 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 й набір стандартних масел для калібрування.

Для визначення механічних домішок у паливах, маслах, газах відомі наступні сучасні прилади: аналізатор Setaclean загального осаду методом гарячого фільтрування, аналізатор АЗЖ-975 забруднень рідини, аналізатор ГРАН-152 забруднень рідин, дифракційний вимірювач зважених речовин ДИВ-1, комплект устаткування ДО48300 для визначення механічних домішок (Koehler, США), прилад АК-12 для визначення механічних домішок у нафтопродуктах, прилад ПКЖ-904У контролю чистоти рідин, центрифуга К61092 для визначення вмісту води й осаду в нафтопродуктах (Koehler, США), екстрактор асфальтеновий напівавтоматичний. Принцип дії більшості із зазначених приладів заснований на фотоелектричному методі контролю забруднення рідин, на вимірюванні інтенсивності розсіювання світла частками забруднень. Всі аналізатори для цих цілей складаються з первинного перетворювача (датчика) і багатоканального амплітудного аналізатора (блоку електроніки).

Сучасні аналізатори густини речовини засновані на осциляційному принципі вимірювання густини і становлять собою високоточні й надійні прилади, які можуть також вимірювати концентрацію речовини з точністю до  $1 \times 10^{-5} \text{ г/см}^3$ , мають можливість підключення автосемплеру й рефрактометру, здатність автоматичної корекції в'язкості, сертифіковані стандарти густини в комплекті поставки. Як приклад можна привести аналізатор густини DE-40 (Mettler Toledo, Швейцарія) з автоматичним контролем готовності комірки, калібруванням по двох довільно обраним стандартним зразкам. Прилад комплектується системою автоматичної подачі зразка з наступним промиванням, принтером, автоматичними податчиками зразків (до 30), а також автоподатчиками з модулем нагрівання, що дозволяє проводити вимірювання навіть мазуту.

Хотілося б також відзначити й новітню автоматичну систему МКС-500 для визначення води по Карлу Фішеру (Kyoto, Японія), що дозволяє автоматизовано виконувати визначення слідового вмісту вологи у вуглеводневих рідинах, газах і твердих зразках за методом Карла Фішера з кулонометричним генеруванням титранту. Особливості, загальні для всіх моделей: автоматична реєстрація кінцевої крапки титрування й розрахунок вмісту вологи в зразку; простота в керуванні; всі параметри титрування для конкретного типу продукту зберігаються в пам'яті приладу 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 пробовідбірника. Можливі об'єкти аналізу: бензин, газ, трансформаторне масло, мастила, силіконове масло, зріджений нафтовий газ, фреони, вінілхлорид, пластики в порошку, гума, пігменти, барвники, тонери, 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. Особливою увагою слід відзначити спектрометри, спектрофотомери, масспектрометричні 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 мікро рівні (мікроаналізу) і прошаркового елементного аналізу. За допомогою сучасних спектрометрів, спектрофотомерів і вхідного програмного забезпечення, що входить в їх склад, SPECS-nVisiOn можливо:

- проводити науково-дослідні роботи й рутинні визначення елементного складу широкого кола речовин і матеріалів, як провідних, так і непровідних;
- проводити визначення хімічного складу об'єктів більш ніж за 70 елементами періодичної системи Д.І. Менделєєва;
- здійснювати контроль домішок і вмісту 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 і управляти його роботою за допомогою будь-якого комп'ютера локальної мережі.

### Основна частина

Відомо, що швидкість ультразвуку детерміновано залежить від густини речовини, тому, швидкість ультразвуку визначається хімічним складом речовини, у якій він розповсюджується [4].

Вперше Д.І.Менделєєв показав, що густина речовини і її хімічний склад тісно пов'язані між собою. Отже, якщо спочатку вимірювати швидкість ультразвуку в стандартній речовині, а потім вимірювати швидкість ультразвуку в невідомій речовині й порівняти ці дві швидкості, 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 й оперативність контролю якості.

Аналіз хімічного складу й температури можна проводити за допомогою ультразвукових датчиків одночасно. Як приклад, розглянемо характерні зміни хімічного складу навколишнього середовища, зокрема в процесі розвитку пожежної ситуації. На рис. 1 приведена типова ілюстрація виникнення пожежної ситуації, на початку якої спостерігається різка зміна хімічного складу (поява диму й гару), а потім спостерігається підвищення температури.

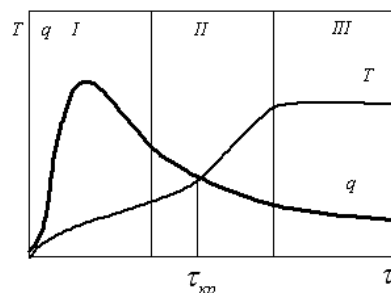


Рис. 1. Характеристики швидкостей зміни хімічного складу ( $q$ ) і температури ( $T$ ) в процесі розвитку пожежної ситуації: I – початковий етап; II -перехідна область; III – кінцевий етап;  $\tau_{кр}$  - час прогару обшивки [5].

Швидкості  $\mathcal{Q}$  зг,  $\mathcal{Q}$  зр,  $\mathcal{Q}$  зт розповсюдження ультразвуку в газах, рідинах і твердих тілах відповідно визначаються відомими [4] залежностями:

$$\begin{aligned} g_{z3} &= \sqrt{\chi RT^0} \\ g_{zжс} &= \sqrt{\frac{1}{\mu\rho}} \\ g_{zт} &= \sqrt{\frac{E}{\rho}} \end{aligned} \quad (1)$$

де:  $\chi$  - показник адиабати [4], безрозмірна величина;  $R$  - газова стала, вимірюється в [Дж/кг\*К°];  $T^0$  - абсолютна температура в [К°];  $\mu$  - коефіцієнт стискання в [м²/Н];  $\rho$  - густина рідини або твердого матеріалу в [кг/м³];  $E$  - модуль пружності твердих матеріалів в Н/м².

На практиці вимірювання швидкості ультразвуку відбувається наступним чином. На відповідній відстані  $L$  від акустичного випромінювача встановлюється акустичний приймач-перетворювач і за допомогою електронного лічильника вимірюється час затримки  $t_3$  прийнятого сигналу відносно випромінюючого, які можна визначити за формулою:

$$t_3 = \frac{L}{g_3} \quad (2)$$

З іншого боку, визначення  $t_3$  за допомогою лічильника, виражається формулою:

$$t_3 = n_c \times T_u \quad (3)$$

где:  $n_c$  - число імпульсів, записане в лічильнику за час  $t_3$  затримки;  $T_u$  - період імпульсів заповнення лічильника.

На основі (2) і (3) нескладно отримати:

$$g_3 = \frac{L}{n_c \times T_u} \quad (4)$$

Після підстановки значення швидкості  $g_3$  з ультразвуку з (4) в (1) і нескладних перетворень можна записати:

$$\chi \times R = \frac{L^2}{(n_c^2 \times T_u^2 \times T^0)} \quad (5)$$

$$\mu\rho = \frac{n_c^2 \times T_u^2}{L^2}$$

$$\frac{E}{\rho} = \frac{L^2}{(n_c^2 \times T_u^2)}$$

Відомо [4], що параметри  $\chi \times R$  газоподібного середовища,  $\mu\rho$  рідинного середовища і  $\frac{E}{\rho}$  середовища твердих тіл визначаються хімічним

складом зазначених середовищ. Як наслідок із (5), їх можна виміряти на підставі показань лічильника.

На жаль, вказані параметри  $\chi \times R$  залежать від температури, а  $\frac{E}{\rho}$  і  $\mu\rho$  залежать неявно, оскільки

густина  $\rho$  залежить від температури. Температурну залежність вказаних параметрів можна виключити, застосувавши принцип порівняння при вимірюванні. Для цього поруч із ультразвуковим вимірювачем середовища встановлюють вимірювач еталонного середовища в замкнутому просторі. Для еталонних середовищ відповідні параметри  $\frac{\chi_3 R_3 E_3}{\rho_3}$  і  $\mu_3 \rho_3$  визначаються аналогічно (5) наступними формулами:

$$\chi_3 \times R_3 = \frac{L^2}{(n_{c3}^2 \times T_u^2 \times T^0)} \quad (6)$$

$$\mu_3 \rho_3 = \frac{n_{c3}^2 \times T_u^2}{L^2}$$

$$\frac{E_3}{\rho_3} = \frac{L^2}{(n_{c3}^2 \times T_u^2)}$$

Розділивши вирази (5) на (6) після нескладних перетворень можна отримати:

$$\chi \times R = \chi_3 R_3 \left( \frac{n_{c3}}{n_c} \right)^2$$

$$\mu \times \rho = \mu_3 \rho_3 \left( \frac{n_c}{n_{c3}} \right)^2 \quad (7)$$

$$\frac{E}{\rho} = \frac{E_3}{\rho_3} \times \left( \frac{n_{c3}}{n_c} \right)^2$$

Якщо в якості еталонних матеріалів застосувати повітря  $\chi_3 R_3 = 401,8 M^2 / C^2$ , алюміній  $E_3 / \rho_3 = 2,62 M^2 / c^2$ , гліцерин  $E_3 \rho_3 = 0,2772 M^2 / C^2$  то із (4, 7) можна отримати розрахункові залежності:

$$\chi \times R = 401,8 \times \left( \frac{n_{c3}}{n_c} \right)^2$$

$$\mu \times \rho = 0,2772 \times \left( \frac{n_c}{n_{c3}} \right)^2 \quad (8)$$

$$\frac{E}{\rho} = 2,62 \times \left( \frac{n_{c3}}{n_c} \right)^2$$

Вимірянні параметри  $\chi \times R$ ,  $\mu\rho$ ,  $\frac{E}{\rho}$  на основі

(8) за допомогою порівняльних показників 2-х лічильників, що встановлюються до вимірювачів, розташованим відповідно в еталонному й контрольованому середовищах, ідентифікують хімічний склад контрольованих середовищ. У таблицях 1, 2, 3 наведені значення цих параметрів для ряду матеріалів. За залежностями (8) побудовані графіки (рис. 2, 3). Квадратичні залежності (8) від відхилень показників лічильників вказують на те, що виконаний у відповідності з описаним способом ультразвуковий аналізатор буде досить чутливим до вимірювання хімічного складу навколишнього середовища.

Таблиця 1

Значення показників  $\chi R$  хімічного складу деяких газів

Речовина	R	$\chi$	$\chi R$
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 (IV)	189	1,3	245,7

Таблиця 2

Значення показників  $\mu\rho$  хімічного складу деяких рідин

Рідина	$\rho$	$\mu$	$\mu\rho$
Ацетон	0,88	1,27	1,016
Бензол	0,88	0,97	0,08536
Гліцерин	1,26	0,22	0,2772
Керосин	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  $\frac{E}{\rho}$  хімічного складу деяких твердих тіл

Речовина	E	$\rho$	$E/\rho$
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

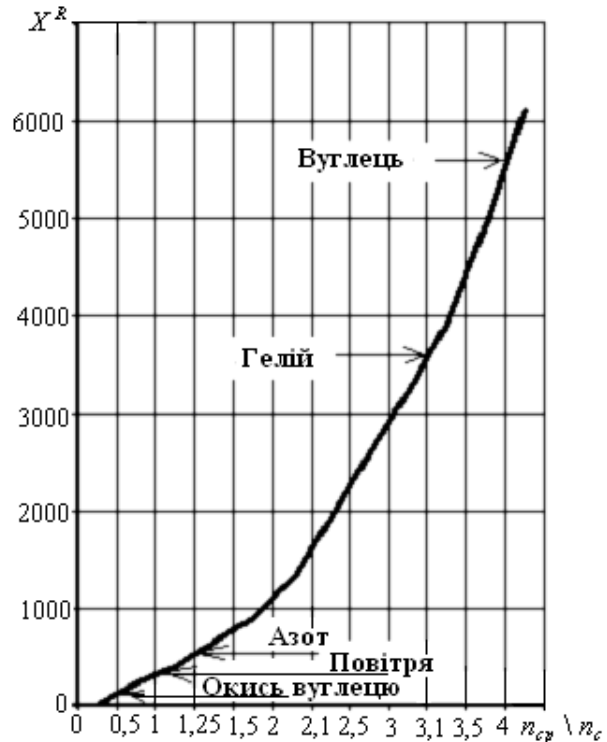


Рис. 2. Залежність хімічного складу газоподібного середовища від співвідношення показників лічильників.

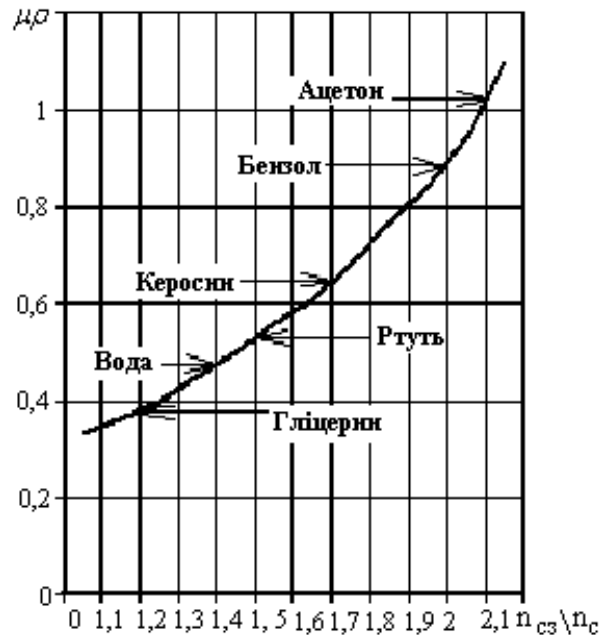


Рис. 3. Залежність хімічного складу рідини від співвідношення показників лічильників

Вимірювач швидкості ультразвуку (рис. 4) складається з високочастотного генератора електричних імпульсів DD1, що одночасно видає ультразвукові імпульсні коливання у випромінювачі імпульсів ультразвуку DD2 й DD3. Випромінені ультразвукові імпульси, проходячи контрольоване середовище, надходять відповідно на приймачі - перетворювачі імпульсів ультразвуку DD4 й DD5 в електричні імпульси [5].

Причому пара: випромінювач імпульсів DD2 і приймач - перетворювач DD4 розташовуються в

замкнутому просторі з еталонним  $\chi_3 R_3$  - газоподібним середовищем.

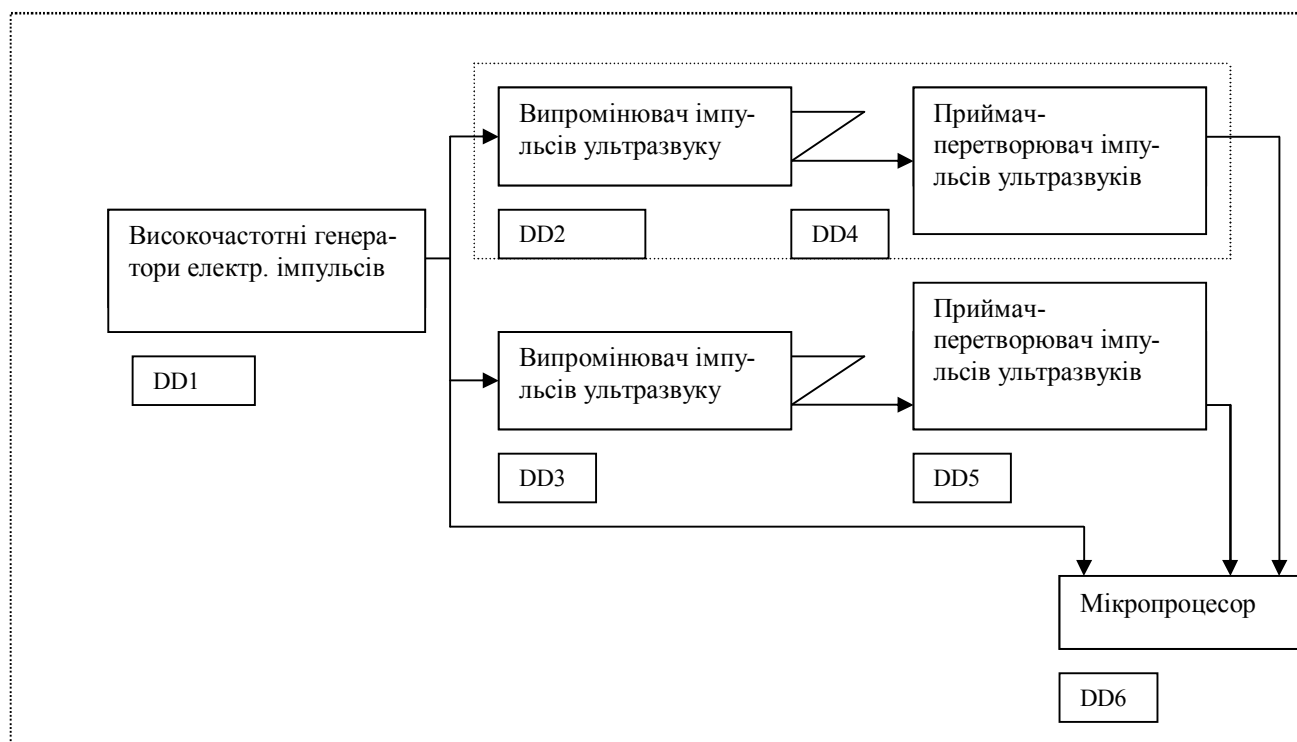


Рис. 4. Функціональна схема ультразвукового вимірювача хімічного складу навколишнього середовища і її температури.

Час затримки  $t_{31}$  і  $t_{32}$ , прийнятих приймачами DD4 і DD5, відносно випромінювальних сигналів будуть 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  $T^0$  в обох середовищах (еталонного і контрольованого) буде однаковою.

Згідно [4, 6] швидкість поширення ультразвуку в газоподібних сферах від атмосферного тиску залежить мало. Втім, тиск можна вимірювати додатково відповідним датчиком і для підвищення точності вимірювання вносити корективи алгоритмічним способом.

Таким чином, дві ультразвукові системи (рис. 4), що представляють комбінації випромінювача-приймача, розташовані поруч, причому, одні з них перебувають у замкнутому просторі, дозволяють алгоритмічним способом за допомогою персонального або переносного комп'ютера одночасно вимірювати хімічний склад і температуру.

Швидкість зміни хімічного складу визначається комп'ютером, шляхом порівняння часу  $t_{31}/t_{32}$  затримок ультразвуку в еталонному і контрольованому середовищах відповідно.

Швидкість зміни температури також визначається комп'ютером шляхом вимірювання часу затримки  $t_{31}$  в еталонному середовищі й урахування впливу  $\chi_3 R_3$  хімічного складу еталонного середовища, тобто :

$$T^0 = f(t_{31}, \chi_3, R_3)$$

#### Висновки

Розроблено прилад контролю зміни хімічного складу й температури навколишнього середовища, за допомогою наведених розрахунків обґрунтовано принцип його дії. Наведено таблиці значення еталонних (робочих для даного приладу) параметрів для ряду матеріалів. За залежностями (8) побудовані графіки (рис. 2, 3). Передбачається, що виконаний у відповідності з описаним способом ультразвуковий аналізатор буде досить чутливим до зміни хімічного складу навколишнього середовища.

Прогнозовано, даний прилад повинен мати: портативність, бути дешевим, простим у виготовленні, мобільним. Його використання передбачається на АЗС, нафтопереробних й інших галузях промисловості, функціонування яких пов'язане з нафтою, паливами, маслами й газами для експрес-контролю їх хімічного складу.

Запропонована ідея створення приладу неодноразово перевірялася експериментально й запатентована в Україні

#### Список літератури

1. *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. -Л.: Изд-во ЛГУ, 1980, -172 с.
2. *Коваль А.Д., Петроченков В.Г.* Исследование реологических свойств нефти до и после кавитационной обработки. Промислова гідраліка і пневматика, 2 (8), 2005. с. 29-32.
3. [www.labteh.com.ua](http://www.labteh.com.ua)
4. *Банкер Ф.* Симметрия молекул и спектроскопия: Пер. с англ. / Ф. Банкер, П. Йенсен; Под ред.

Н.Ф. Степанова.- 2-е изд., пере раб.- М.: Мир, Научный мир, 2004.- 763 с.- ( Теоретические основы химии).

5. *Безопасность* жизнедеятельности: Учебник / Под ред. проф. Э.А. Арустамова. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Изд. дом "Дашков и К", 2000. – 678 с.

6. *Пат. 33870А Україна. МПК (2006) В04С 5/00* Спосіб ультразвукового контролю хімічного складу навколишнього середовища та пристрій для його здійснення / Зеленков О.А., Соченко П.С., Зубченко О.М.– Чинний від 17.07.2006.



И.Л. Трофимов П.С. Соченко, А.Н. Зубченко

Прибор контроля изменения химического состава и температуры окружающей среды

Разработан прибор контроля изменения химического состава и температуры внешней среды, с помощью математической модели обосновано принцип его действия. Приведены значения основных для данного прибора рабочих параметров, построено ряд зависимостей, которые характеризуют его работу.

I.L. Trofimov, P.S. Sochenko, O.M. Zybchenko

Device of control change of chemical composition and ambient temperature

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.