

УДК 504.064

Метрологическое обеспечение инфракрасного детектора выбросов углеводородов в атмосферу

А.О. Васильев, аспирант

П.В. Чартий, доцент, канд. физ.-мат. наук

В.Г. Шеманин, заведующий кафедрой, д-р физ.-мат. наук

Новороссийский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО Кубанский государственный технологический университет

e-mail: vshemanin@nbkstu.org.ru

Ключевые слова:

мониторинг,
углеводороды,
контроль выбросов,
инфракрасный детектор

Получены результаты калибровки инфракрасного (ИК) детектора по одному гомологу предельных углеводородов нефти, величина сечения поглощения которого близка к среднему сечению поглощения молекул предельных углеводородов для нефти различных месторождений. Экспериментальная проверка допустимости такого подхода проверена по интегральному сечению поглощения молекулы n-гексана. Показано, что предложенный метод градуировки ИК-детектора по одному компоненту допустимый для измерения суммарных потерь легких фракций нефти в пределах установленной погрешности 25%.

1. Метод калибровки инфракрасного детектора

В [1] было предложено для мониторинга выбросов углеводородов при хранении и транспортировке нефти и нефтепродуктов использовать инфракрасный детектор, который измеряет суммарную концентрацию предельных углеводородов нефти в газовой среде. Это прибор позволяет выполнять измерение концентрации углеводородов в реальном времени с целью сокращения экологического ущерба, а также осуществлять мониторинг инженерно-технических средств, применяемых для со-

кращения таких выбросов [1, 2]. Принцип работы детектора основан на измерении оптической плотности газовой среды, которая определяется сечением поглощения исследуемых молекул углеводородов и их концентрацией [2].

Чтобы подтвердить допустимость использования величины интегрального сечения поглощения таких молекул для калибровки ИК-детектора, был выполнен расчет зависимости среднего сечения поглощения молекул предельных углеводородов от температуры для нефти различных месторождений [3–6].

Таблица 1

Результаты расчетов для нефти различных месторождений

Регион	Республика Башкортостан		Западная Сибирь			Куйбышевская область	о. Сахалин	Оренбургская область		Среднее значение
	Марка нефти	Арланская товарная	Игровская	Салымская	Усть-Балыкская	Североварьганская	Виннобанковская	Коленидская	Никольская	
№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T, K	Среднее интегральное сечение поглощения (от этана до октана), σ , 10–18 см ²									
273	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,1	1,4	1,3	1,4	1,2
283	1,2	1,3	1,2	1,2	1,3	1,2	1,4	1,3	1,4	1,3
293	1,2	1,3	1,2	1,2	1,3	1,2	1,4	1,3	1,4	1,3
303	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,4	1,3	1,4	1,3
< σ >*	1,2	1,3	1,3	1,2	1,3	1,2	1,4	1,3	1,4	1,3

* Среднее сечение.

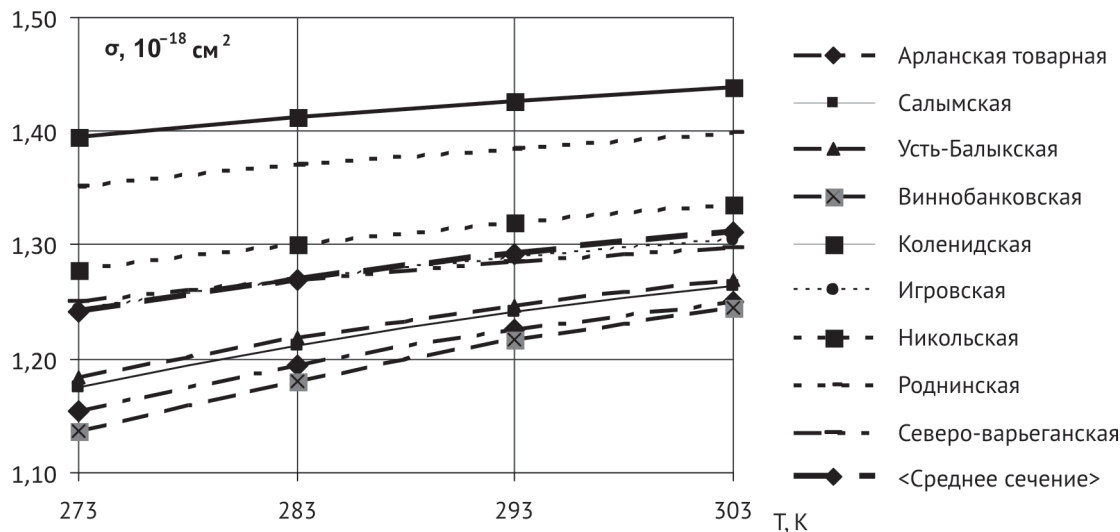


Рис. 1. Зависимость величины интегрального сечения молекул предельных углеводородов от температуры в различной нефти

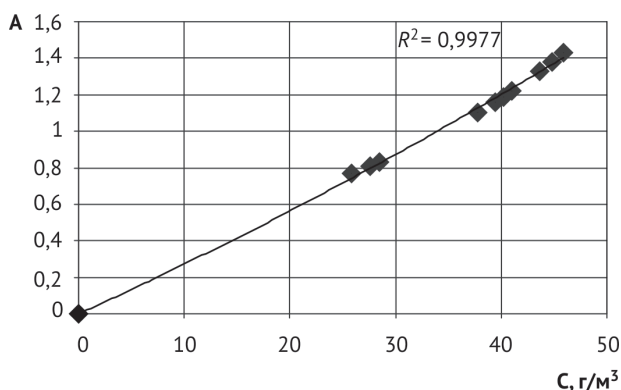


Рис. 2. Зависимость измеряемого сигнала А в относительных единицах от концентрации насыщенных паров предельных углеводородов нефти С. R^2 – коэффициент корреляции

Результаты расчетов для разной нефти представлены в табл. 1 и на рис. 1. По измеренному интегральному сечению поглощения молекулы n-гексана [2] на длине волны $3,4 \pm 0,25$ мкм и величинам интегрального поглощения были рассчитаны интегральные сечения для остальных гомологов предельных углеводородов ряда этан — октан.

В результате было установлено, что среднее сечение поглощения молекул предельных углеводородов гомологического ряда этан — октан лежит в диапазоне $(1,14 \dots 1,40) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$. Среднее значение интегрального сечения поглощения по всей нефти составило $(1,27 \pm 0,13) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$. Полученные результаты позволяют сделать вывод: для калибровки детектора можно использовать один гомолог нефти, величина сечения поглощения которого близка к расчетной величине.

2. Экспериментальная проверка метода

В настоящей работе в качестве калибровочного значения было выбрано интегральное сечение поглощения молекулы n-гексана. Выбор n-гексана для проверки обусловлен удобством его использования и стабильностью агрегатного состояния при колебаниях условий хранения. Для концентрации 38 г/м^3 и газовой кюветы экспериментального ИК-детектора длиной 3 см было измерено интегральное сечение поглощения молекулы n-гексана $\sigma = (1,72 \pm 0,05) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$.

Далее, для выбранного диапазона температур от 0 до 30 °С была измерена концентрация предельных углеводородов для трех видов нефти на этом же

Таблица 2

Результаты измерений концентрации предельных углеводородов нефти ИК детектором (С) и газовым хроматографом (Сх)

Т, К	273			283			293			303		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
А, отн. ед.	0,77	0,83	0,81	1,19	1,38	1,33	1,22	1,43	1,38	1,1	1,22	1,16
С, г/м³	25,9	40,2	41,0	37,7	28,5	44,8	45,8	41,0	27,6	43,7	44,8	39,4
Сх, г/м³	21,3	48,8	49,0	45,8	27,5	56,2	58,2	51,1	24,7	52,0	52,2	46,3

Примечание. Концентрация предельных углеводородов нефти, измеренная ИК детектором (С) и газовым хроматографом (Сх). Величина А определяется как отношение напряжения с фотодиода измерительного канала к напряжению с фотодиода опорного канала.

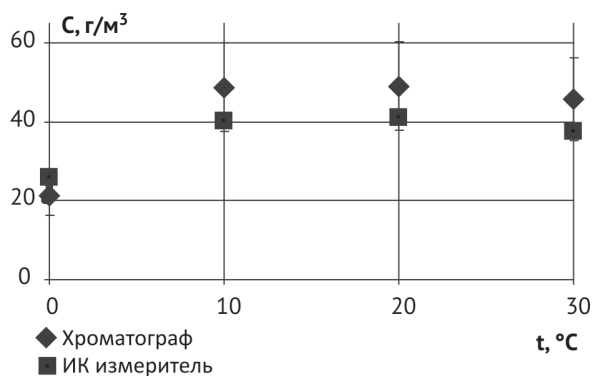


Рис. 3. Зависимость концентрации насыщенных паров нефти от температуры. Нефть – образец №1 (см. табл. 1)

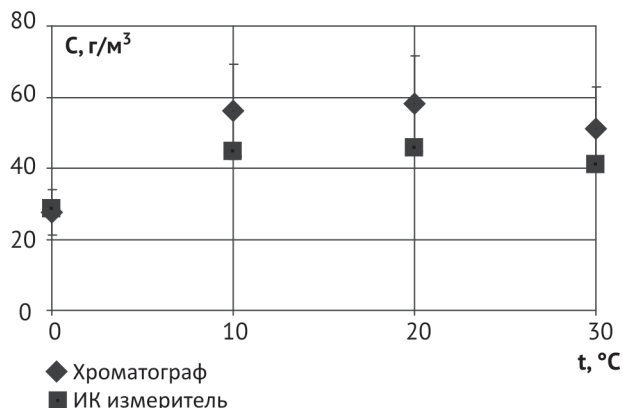


Рис. 4. Зависимость концентрации насыщенных паров нефти от температуры. Нефть – образец №2 (см. табл. 1)

детекторе. В качестве образцового метода для оценки метрологических характеристик и погрешности измерения ИК детектора был выбран метод газовой хроматографии по методике, изложенной в [7]. Согласно [7], погрешность измерения составляет $\pm 23\%$. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Зависимость измеряемого сигнала A в относительных единицах от концентрации насыщенных паров предельных углеводородов нефти C представлена на рис. 2.

Результаты расчетов концентрации по интегральному сечению поглощения молекулы n -гексана для трех сортов нефти с указанием пределов относительной погрешности хроматографа $\pm 23\%$ представлены на рис. 3–5.

Анализ графиков на рис. 3–5 позволяет сделать вывод о том, что при калибровке детектора по сечению поглощения n -гексана измеренные значения концентрации находятся в пределах погрешности методики газохроматографического анализа с погрешностью $\pm 23\%$. Таким образом, суммарная по-

грешность многократного измерения с учетом систематической погрешности результатов измерений суммарной концентрации предельных углеводородов трех сортов нефти при разных температурных условиях на инфракрасном детекторе и хроматографе (11 г/м^3) составила 3%. Присутствие систематической погрешности, обусловлено тем, что для градуировки прибора взят n -гексан с величиной интегрального сечения поглощения $1,72 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ при среднем расчетном сечении для разных сортов нефти $1,27 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$. В итоге суммарная погрешность измерений с учетом погрешности образцовой методики газохроматографического анализа (23%) составила 25%, что удовлетворяет требованиям, установленным для газоаналитического оборудования в ГОСТе 12.1.005-88 [8].

График зависимости средних значений результатов измерений суммарной концентрации предельных углеводородов нефти при разной температуре на инфракрасном детекторе от суммарной концентрации, полученной на хроматографе, представлен на рис. 6.

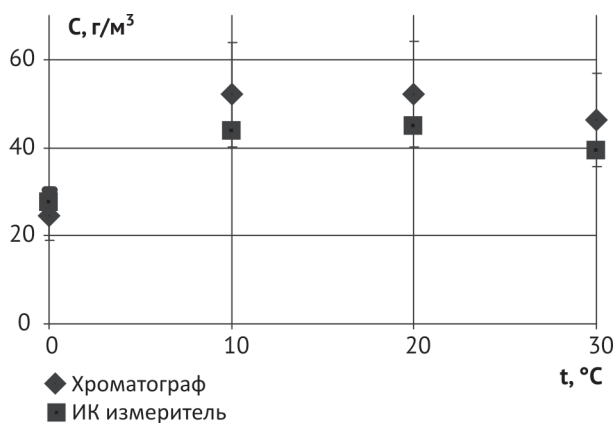


Рис. 5. Зависимость концентрации насыщенных паров нефти от температуры. Нефть – образец №3 (см. табл. 1)

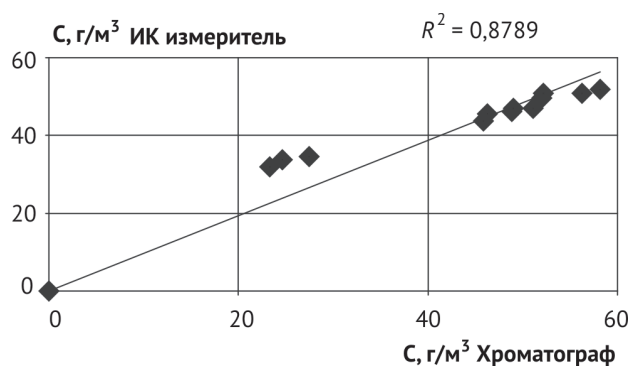


Рис. 6. Зависимость результатов измерений суммарной концентрации предельных углеводородов двумя методами. Линейная аппроксимация выполнена с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,8789$

На графике рис. 6 видно, что три точки, соответствующие суммарным концентрациям, измеренным при 0°C, отклоняются от теоретической прямой. Это вызвано сложностью приготовления пробы насыщенных паров нефти при указанной температуре из-за неоднородности консистенции самой нефти.

3. Выводы

Метрологическая оценка погрешности ИК детектора при градуировке по н-гексану и экспериментальные измерения суммарной концентрации предельных углеводородов различной нефти при разной температуре позволяют сделать вывод о том, что предложенный метод измерения и градуировка детектора по одному компоненту допустимы для из-

мерения суммарных потерь легких фракций нефти в пределах установленной погрешности 25%.

Полученные в работе результаты позволяют использовать инфракрасный детектор в системе мониторинга воздушных выбросов при хранении и транспортировке нефти и нефтепродуктов для измерения суммарной концентрации предельных углеводородов нефти с относительной погрешностью $\pm 25\%$. Предложенный ИК детектор с такими характеристиками можно применять для контроля состояния окружающей природной среды и снижения экономических убытков, контроля взрывоопасных концентраций в рабочей зоне, а также мониторинга эксплуатации средств по сокращению потерь за счет испарения в емкостях хранения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А.О., Шеманин В.Г., Чартий П.В. Мониторинг выбросов углеводородов при хранении и транспортировке нефти и нефтепродуктов // Безопасность в технике. 2011. №5. С. 3–7.
2. Vasilyev A.O., Shemanin V.G., Chartiy P.V. IR detector for hydrocarbons concentration measurement in emissions during petroleum and oil products storage and transportation. // Proc. of SPIE Vol. 8155. P. 81550T-1 — 81550T-10
3. Васильев А.О. Метод измерения суммарной концентрации предельных углеводородов в газовой среде по поглощению инфракрасного излучения: Автореферат дисс. канд. тех. наук. — СПб., 2012. — 18 с.
4. Дриацкая З.В., Мхчиан М.А., Жмыхова Н.М. Нефти СССР (справочник). Том 1. Нефти северных районов европейской части СССР и Урала. — М.: «Химия», 1971. — 504 с.
5. Дриацкая З.В., Мхчиан М.А., Жмыхова Н.М. Нефти СССР (справочник). Том 2. Нефти Среднего и Нижнего Поволжья. — М.: «Химия», 1972. — 392 с.
6. Дриацкая З.В., Мхчиан М.А., Жмыхова Н.М. Нефти СССР (справочник). Том 3. Нефти Кавказа и западных районов Европейской части СССР. — М.: «Химия», 1972. — 616 с.
7. Дриацкая З.В., Мхчиан М.А., Жмыхова Н.М. Нефти СССР (справочник). Том 4. Нефти Средней Азии, Казахстана, Сибири и о. Сахалин. — М.: «Химия», 1974. — 788 с.
8. ПНД Ф 13.1:2:3.25-99 Методика выполнения измерений массовых концентраций предельных углеводородов C_1-C_{10} (суммарно в пересчете на углерод), непредельных углеводородов C_2-C_5 (суммарно в пересчете на углерод) и ароматических углеводородов (бензола, толуола, этилбензола, ксилолов, стирола) при их совместном присутствии в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом газовой хроматографии. / Издание 2005 г/. — Москва, 1999. — 25 с.
9. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. — Введ. 1989-01-01. — М.: Издательство стандартов, 1988.

Metrological Providing for Infra-Red Detector of Hydrocarbon Emissions in Atmosphere

A.O. Vasilyev, graduate student, Novorossiysk polytechnic institute, branch of FSBHEI «Kuban state technological university»

P.V. Chartiy, Ph.D. of Physical and Mathematical sciences, Associate Professor, Novorossiysk polytechnic institute, branch of FSBHEI «Kuban state technological university»

V.G. Shemanin, Doctor of Physical and Mathematical sciences, Head of chair, Novorossiysk polytechnic institute, branch of FSBHEI «Kuban state technological university»

Results of infra-red (IR) detector calibration on one homolog of oil saturated hydrocarbons are received. Absorption cross-section amount of this homolog is close to average absorption cross-section of saturated hydrocarbons molecules for oil of various fields. Experimental check of such approach acceptability was validated on integral absorption cross-section of n-hexane molecule. It is shown that the offered method of IR detector calibration on one component is admissible for total loss measurement of oil light fractions within the established error of 25%.

Keywords: metrology; monitoring; hydrocarbons; control of emissions; infra-red detector.