

## ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРЕДПРИЯТИЯ

**Иванилов В. В., студ.; Хламов М. Г. проф., к.т.н., доц.**

*(ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет», г.Донецк, ДНР)*

Самое привычное и самое невероятное вещество на Земле – вода. Значение воды невозможно переоценить в жизни всего живого на планете. Являясь преобладающим элементом в составе любого организма, вода руководит и его жизнедеятельностью. В настоящее время экологическая проблема загрязнения водных объектов (рек, озер, грунтовых вод и т.д.) является наиболее актуальной, т.к. всем известно – выражение «вода — это жизнь». Большие объемы воды проходят через тяжелую промышленность, после чего сбрасывается в водоемы, при этом недостаточно очищенные от загрязняющих веществ, которые могут концентрироваться в определенных местах, нанося непоправимый урон окружающей среде.

Качественное и количественное определение состава загрязнений в стоках необходимо не только для выбора технологии их очистки, но и для соблюдения норм сброса очищенных сточных вод в водоемы. Существующие нормы предельно допустимой концентрации нефтепродуктов в воде установлены для нефтепродуктов и их фракций.

Нефть - природная маслянистая горючая жидкость со специфическим запахом, состоящая в основном из сложной смеси углеводородов различной молекулярной массы и некоторых других химических соединений. В связи с тем, что нефть является чрезвычайно сложной, непостоянной по составу смесью веществ - низко- и высокомолекулярных, предельных, алифатических, ароматических углеводородов и других соединений - "нефтепродуктами" при анализе вод принято считать сумму малополярных углеводородов - алифатических, алициклических, ароматических, составляющих основную часть нефти. В соответствии с методами определения фракций в сточных водах должны включать концентрирование и выделение нефтепродуктов, отделение углеводородной части от посторонних веществ и количественный анализ выделенных веществ.

В процессе выполнения настоящей работы были оценены достоинства и недостатки методов определения нефтепродуктов в воде, с позиции разработки средств оперативного контроля. В результате анализа выбор был остановлен на «Инфракрасной (ИК) бездисперсионной спектрометрии», обеспечивающая необходимую точность и оперативность.

Определение содержания нефтепродуктов по этому методу основано на выделении нефтяных компонентов экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении углеводородов от соединений других классов в колонке с оксидом алюминия и количественном их определении по интенсивности поглощения С-Н связей метиленовых (-CH<sub>2</sub>-) и метильных (-CH<sub>3</sub>-) групп в инфракрасной области спектра ( $2930 \pm 70$ ) см<sup>-1</sup>.

Данный метод позволяет делать эффективную оценку нефтяного загрязнения, осуществлять непосредственный мониторинг загрязнений нефтяными углеводородами без потери каких-либо фракций и гарантирует достоверность, воспроизводимость и точность результатов измерений.

Основное достоинство метода - слабая зависимость аналитического сигнала от типа нефтепродукта, составляющего основу загрязнения пробы. Недостатки: невозможность регистрации слабых сигналов из-за малого отношения сигнал: шум, что имеет место при концентрации нефтепродуктов в сотые доли предельно допустимой концентрации (ПДК) и менее. Согласно статистических экологических данных об р. Кальмиус (основная водная артерия г. Донецка), загрязнения нефтепродуктами может превышать в единицы раз установленных ПДК.

Согласно методу ИК-спектроскопии вещество характеризуется: частотно-зависимым коэффициентом поглощения  $\varepsilon(\lambda)$ . Для простых веществ спектр поглощения носит характер гауссианы, для сложных веществ это набор простых составляющих, взятых в определённых пропорциях. В результате такого смешения компонентов, спектр получается сложного вида, но все спектры по виду индивидуальны, и по виду спектра можно идентифицировать вещество.

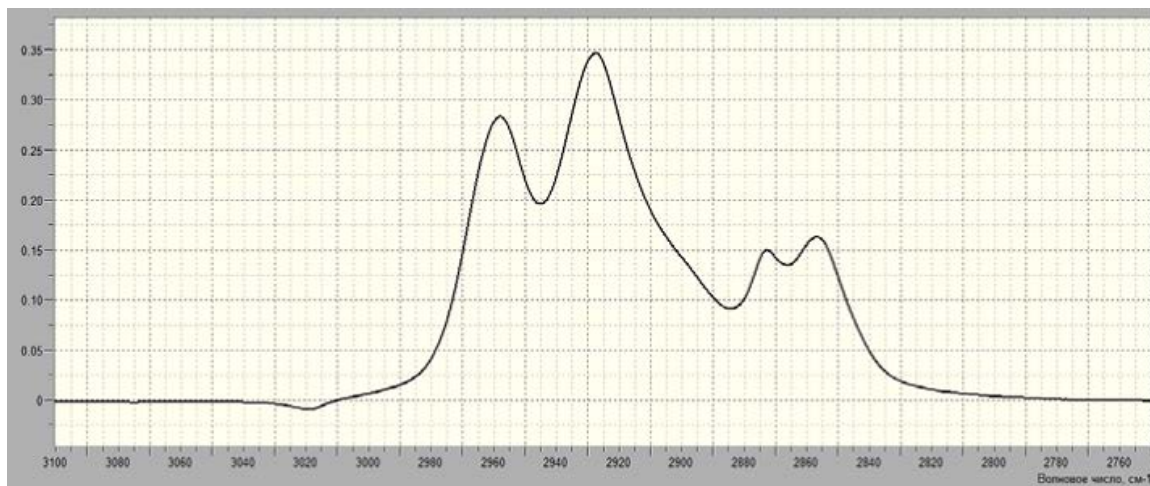


Рисунок 1 – Спектр поглощения нефтепродуктов в инфракрасной области [1]

В разработке была использованная математическая модель, выполнив синтез на базе простейших веществ. Описав следующими формулами, просуммируем их:

$$\varepsilon_{01}(\lambda) = \varepsilon_{01_{max}} \cdot k_{01} \cdot e^{\frac{-(\lambda-\lambda_{01})^2 \cdot \ln(2)}{\sigma_{01}^2}}; \quad (1)$$

$$\varepsilon_{02}(\lambda) = \varepsilon_{02_{max}} \cdot k_{02} \cdot e^{\frac{-(\lambda-\lambda_{02})^2 \cdot \ln(2)}{\sigma_{02}^2}}; \quad (2)$$

$$\varepsilon_{03}(\lambda) = \varepsilon_{03_{max}} \cdot k_{03} \cdot e^{\frac{-(\lambda-\lambda_{03})^2 \cdot \ln(3)}{\sigma_{03}^2}} + \varepsilon_{04_{max}} \cdot k_{04} \cdot e^{\frac{-(\lambda-\lambda_{04})^2 \cdot \ln(2)}{\sigma_{04}^2}}; \quad (3)$$

$$\varepsilon_{05}(\lambda) = \varepsilon_{05_{max}} \cdot e^{\frac{-(\lambda-\lambda_{05})^2 \cdot \ln(2)}{\sigma_{05}^2}} + \varepsilon_{06_{max}} \cdot e^{\frac{-(\lambda-\lambda_{06})^2 \cdot \ln(2)}{\sigma_{06}^2}} + \varepsilon_{07_{max}} \cdot e^{\frac{-(\lambda-\lambda_{07})^2 \cdot \ln(2)}{\sigma_{07}^2}} +$$

$$+ \varepsilon_{08_{max}} \cdot e^{\frac{-(\lambda-\lambda_{08})^2 \cdot \ln(2)}{\sigma_{08}^2}} + \varepsilon_{09_{max}} \cdot e^{\frac{-(\lambda-\lambda_{09})^2 \cdot \ln(2)}{\sigma_{09}^2}}; \quad (4)$$

$$\varepsilon_{00}(\lambda) = \varepsilon_{01}(\lambda) \cdot k_1 \cdot k_{01} + \varepsilon_{02}(\lambda) \cdot k_2 \cdot k_{02} + \varepsilon_{03}(\lambda) \cdot k_3 \cdot k_{03} + \varepsilon_{05}(\lambda) \cdot k_4. \quad (5)$$

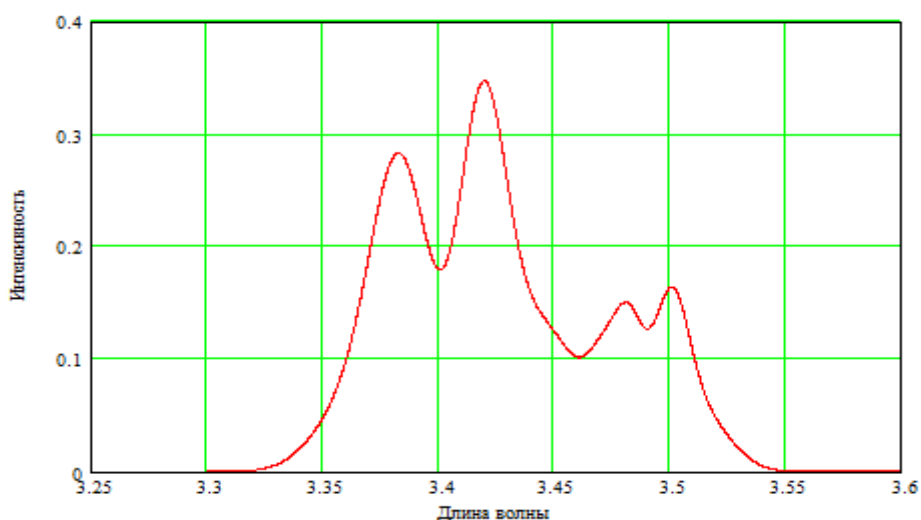


Рисунок 2 – Математическая модель спектра поглощения нефтепродуктов

На базе построенной модели, была спроектирована конструкция бездисперсионного спектрометрического первичного измерительного преобразователя, изображенного на рис. 3.

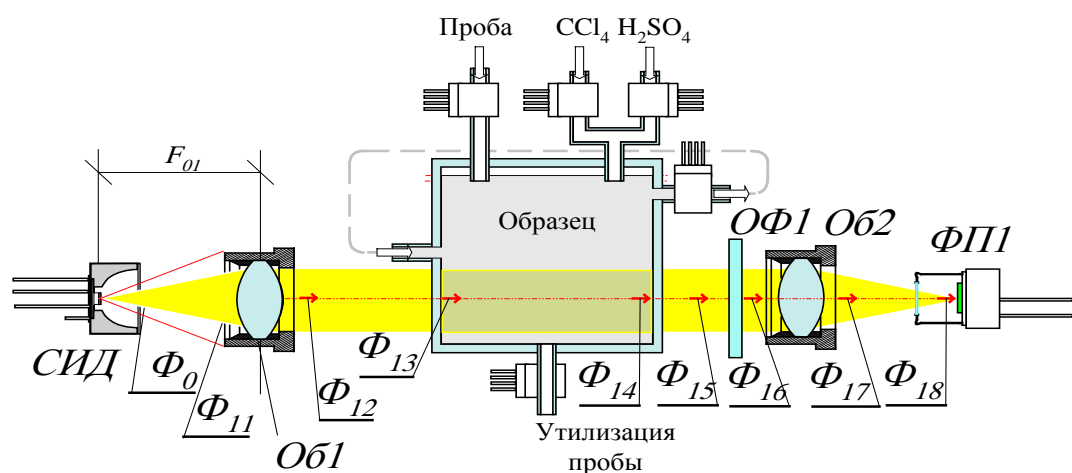


Рисунок 3 – Первично измерительный преобразователь

Конструкция содержит источник фото облучателя, направленного на собирающую линзу, которая образует поток, направленный на кювету с пробой. В кювете с пробой добавляется четыреххлористый углерод, для концентрирования нефтяные компоненты в осадке. Для эффективности процесса окрашивания раствора требуется перемешивание. После чего световой поток проходит через образец и попадает во вторую линзу, где пройденный свет собирается в одну точку на фотоприемнике.

В процессе выполнения настоящей работы, авторы пришли к выводу, что источником излучения может быть СИД типа LED 34. Прибор должен быть совмещен с устройством подготовки пробы. Так же были установлены метрологические характеристики этого преобразователя. Потеря света за счет рассеяния при работе с истинными растворами становится также ничтожно малой. Ослабление света происходит главным образом за счет поглощения (абсорбции) световой энергии  $I_p$  окрашенным раствором.

В результате такого процесса, спектр получается сложного вида, но все спектры по виду индивидуальны. По виду спектра можно идентифицировать вещество. Процесс формирования аналитического сигнала представлен на рис. 4.

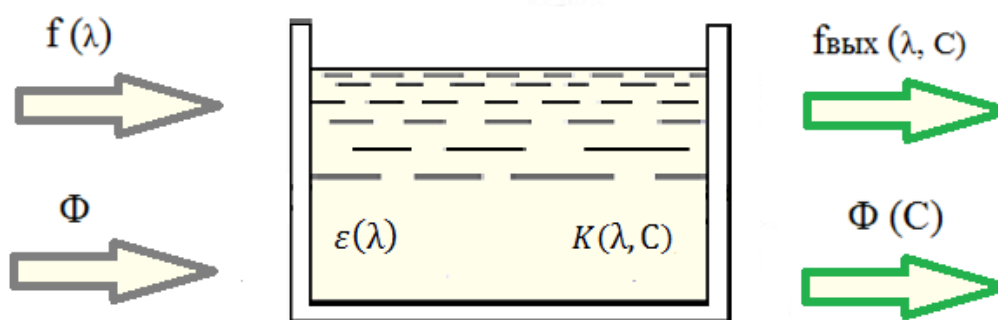


Рисунок 4 – Процесс формирования аналитического сигнала

Взаимодействие анализируемого вещества с потоком излучения описываются в спектральной области:

$$D(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C, \quad (6)$$

где  $C$  - концентрация,  $l$  - длина оптического пути в веществе (этот параметр должен быть const).

Оптическая плотность  $D$  является функцией двух переменных  $\lambda$  и  $C$ .

Поток излучения, проходя через слой вещества, частично поглощается. Это может быть описано следующим образом:

$$f_{\text{вых}}(\lambda, C) = f(\lambda) \cdot T(\lambda, C), \quad (7)$$

где  $T(\lambda, C) = e^{-D(\lambda, C)}$ .

В выходном потоке оптического излучения присутствует информация об анализируемой компоненте. Количественно это изменение можно определить следующим образом:

$$\Phi(C) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f_{\text{вых}}(\lambda, C) d\lambda, \quad (8)$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  - границы полосы поглощения анализируемого вещества или спектра излучения.

Преобразование должно быть завершено путём преобразования оптического сигнала, что собой представляет излучение, содержащее информацию об анализируемой компоненте, в величину фототока выходного электрического сигнала фотодиода:

$$I(C) = \Phi(C) \cdot S_{\text{сиг. инт}}, \quad (9)$$

где  $S_{\text{сиг. инт}}$  – интегральная чувствительность фотодиода.

На базе разработанного процесса получена характеристика оптоэлектронного измерительного преобразователя нефтепродуктов, приведенная на рис.5.

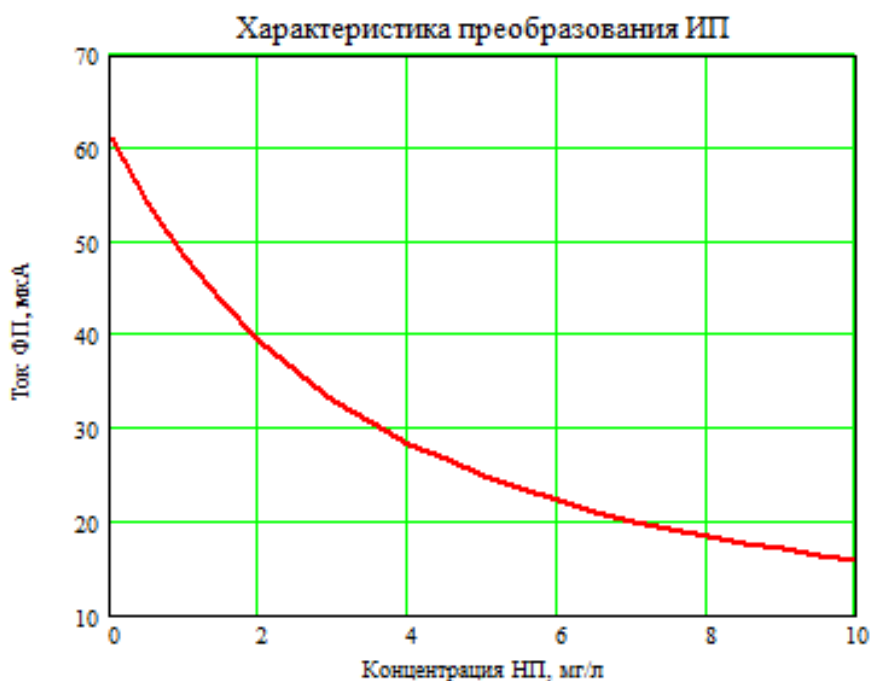


Рисунок 5 – Зависимость величины фототока от концентрации

Дальнейшая обработка аналитического сигнала  $I(C)$  и получение результата измерения обеспечивается устройством измерения концентрации нефтепродуктов.

Структурная схема устройства приведена на рис.5. При проектировании использован источник [3]. Так же возможны введения дополнительных каналов измерения, для большей точности измерения и ускорения процесса идентификации.

В результате выполнения работы разработан и математически описан бездисперсионный спектрометрический измерительный преобразователь нефти и ее фракций, так же и нефтепродуктов. Были установлены метрологические характеристики математической модели и первичного преобразователя. На базе этой модели установлена характеристика преобразования ИП выходного фототока от концентрации НП.

Предложена структурная схема (рис.6) устройства измерения нефти и ее фракции с использованием разработанного первичного измерительного преобразователя.

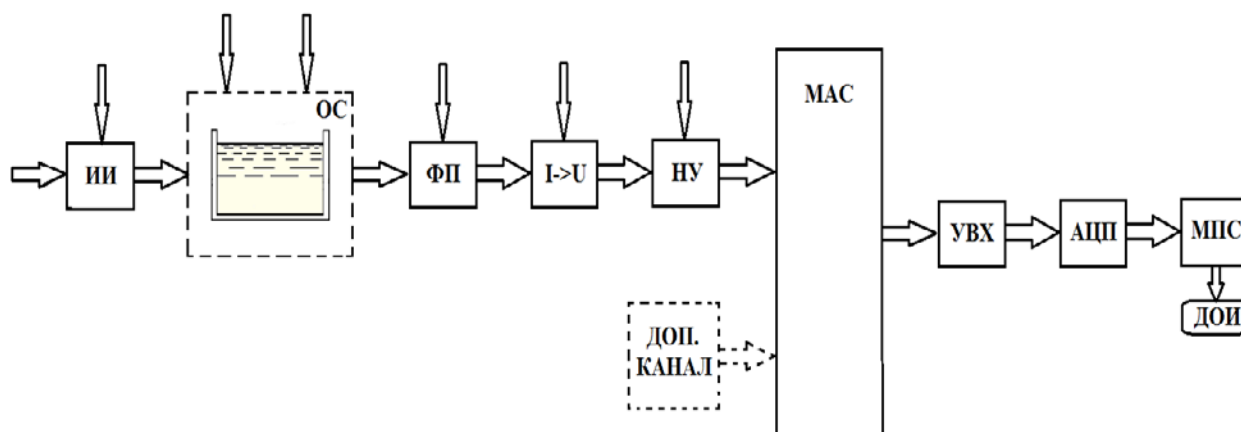


Рисунок 6 – Обобщенная структурная схема системы контроля

На схеме обозначены устройства:

ИИ - источник излучения;

ОС – Оптическая система;

ФП – фотоприемник;

I->U – преобразователь тока в напряжение;

НУ - нормирующий усилитель;

МАС – мультиплексор аналоговых сигналов;

УВХ – устройство выборки-хранения;

АЦП – аналого-цифровой преобразователь;

МПС - микропроцессорная система;

ДОИ – дисплей отображения информации.

Разработанная математическая модель на последующих этапах проектирования, должна быть доработана, путём учёта на измерительный процесс дестабилизирующих неблагоприятных факторов, таких как: температура окружающей среды, влияющая как на процесс формирования аналитического сигнала, так и на аналоговые компоненты электронных узлов измерительного прибора, кислотно-щелочной баланс пробы, нестабильность питающих напряжений прибор.

Для микропроцессорного устройства необходима разработка алгоритмов выполнения автоматического измерений и программного сопровождения, обеспечивающего уровень интеллекта средства измерения. Погрешности измерения прибора могут быть сведены к аддитивной и мультипликативной составляющим и в процессе анализа автоматически устраняться средствами микропроцессорной системы.

#### Перечень ссылок

1. Другов, Ю. С. Экологический анализ при разливах нефти и нефтепродуктов / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – Санкт-Петербург, 2000. – 250 с.

2. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых и сточных вод с использованием инфракрасных спектрометров серии ИнфраЛЮМ® ФТ. – Санкт-Петербург, 2006. – 2 с.

3. Родин, В. В. Теория и расчёт измерительных преобразователей и приборов : методические указания к выполнению лабораторных работ / В. В. Родин. – Саранск: Изд-во «Референт», 2007. – 52 с.