На правах рукописи

Мельников Дмитрий Михайлович

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С НЕФТЕСОДЕРЖАЩИМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СРЕДАМИ

05.02.07 – Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва 2012

Работа выполнена в Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Шиганов Игорь Николаевич

Официальные оппоненты:

ЕВСТИГНЕЕВ Андрей Рудольфович доктор технических наук, профессор, Генеральный директор ООО «Лазерная Академия Наук»

ПЕРКОВСКИЙ Роман Анатольевич кандидат технических наук, Начальник лаборатории Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана

Ведущая организация: Московский государственный индустриальный университет

Защита диссертации состоится «17» октября 2012 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета Д 212.141.06 в Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана по адресу: 105005, Москва, 2–я Бауманская ул., д. 5.

Ваш отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана.

Телефон для справок 8-499-267–09–63.

Автореферат разослан «17» сентября 2012 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
д.т.н., доцент Михайлов В.П.

НТБ МГТУ им.Н.Э.Баумана
2000614
Мельников Д.М.Разработка

-615

287

Сня УЛК

Актуальность. Применение лазерной техники в настоящее время в значительной степени сориентировано на низкоэнергетическую область излучения. Использование лазеров в электронной промышленности, медицине, а так же различные способы лазерного контроля требуют развития теоретических исследований взаимодействия лазерного излучения с аморфными материалами. Малоизученной, но востребованной областью лазерного контроля является экспресс анализ нефтесодержащих технологических сред. На сегодняшний день экспрессными способами определяются, как правило, не точные значения их характеристик, а лишь достаточно широкий диапазон. Более того, даже относительно точные экспресс методы позволяют выявлять, как правило, только один параметр. Имеющиеся сведения по исследованию взаимодействия лазерного излучения с различными материалами показывают, что оптические методы дают возможность существенно расширить количество и качество определяемых характеристик.

Наиболее надёжными методами исследования компонентного состава сред, а значит и свойств, являются спектроскопические методы. Однако они не удобны для экспресс анализов по нескольким причинам: спектрофотометры достаточно дороги, имеют высокие требования к размещению и обслуживанию, для их эксплуатации необходим специально подготовленный персонал. Решением этой проблемы может быть применение лазерного экспресс контроля, однако исследования в этой области для нефтесодержащих сред практически не проводились.

Для создания комплексного лазерного метода экспресс контроля можно использовать показатель изменения сигнала лазерного излучения при отражении от поверхности материала, претерпевающего фазовые превращения, так как характеристики фазовых переходов – информативный показатель состава и состояния среды. Возможность регистрировать эти характеристики по данным отражения лазерного излучения от поверхности нефтесодержащих сред до настоящего времени глубоко не изучалась, в связи с этим тема настоящей работы является актуальной.

Целью диссертационной работы является разработка метода, экспресс методик и автоматизированного оборудования для оценки характеристик нефтесодержащих технологических сред, основанных на их взаимодействии с лазерным излучением.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследование процесса кристаллизации различных видов нефтесодержащих технологических сред, выявление основных фракций, определяющих параметры кристаллизации.

2. Изучение оптических закономерностей взаимодействия лазерного излучения с нефтесодержащими средами на разных стадиях их застывания.

3. Изучение влияние качества состава нефтесодержащих сред на процесс их застывания.

4. Разработка метода оптического анализа кристаллизации нефтесодержащих сред.

МГТУ им. Н.Э. Баумана БИБЛИОТЕКА

5. Разработка конкретных методик лазерного экспресс контроля качества нефтепродуктов.

6. Разработка и создание аппаратного комплекса для лазерного экспресс анализа нефтесодержащих сред.

Методы исследований. Для определения оптической проницаемости нефтесодержащих технологических сред использовался спектрофотометр Lambda 950. Для проведения исследований по взаимодействию лазерного излучения с поверхностью нефтепродуктов был создан экспериментальный стенд, основанный на лазерных диодных модулях производства компании «ФТИ-Оптроник», и фоточувствительной головке OPHIR PD-300 UV. Охлаждение образцов осуществлялось при помощи элемента Пельтье FROST-72. Вычисления при теоретических исследования и статистической обработке данных проводились при помощи программной среды Maple.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1.Установлено, что эффективным критерием оценки качества нефтесодержащих технологических сред является величина сигнала отражённого от поверхности лазерного излучения, взаимодействующего с охлаждённым до температур застывания материалом.

2.На основании теоретического и экспериментального моделирования процессов кристаллизации нефтесодержащих сред предложено в качестве основного информативного показателя использовать анализ их помутнения при охлаждении. Установлено, что оптимальные скорости охлаждения для проведения лазерного анализа, находятся в диапазоне от 7 до 12 °С/мин.

3.Получены закономерности и предложен механизм изменения отражённого сигнала лазерного излучения для исследуемых сред в процессе застывания. Установлен оптимальный диапазон длин волн, в котором возможно определение их количественных характеристик: от 650 до 730 нм.

4. Установлено, что критерием определения состава нефтесодержащих сред является смещение кривых охлаждения получаемых регистрацией зеркально отражённого от их поверхности лазерного излучения длин волн от 650 до 730 нм.

Практическая ценность. Разработаны новые экспресс методики определения технологических показателей нефтесодержащих сред, в частности: методика определения температуры застывания; методика определения обводнённости нефтепродуктов; методика оценки динамики изменения вязкости моторных масел в процессе снижения температуры окружающей среды. Разработан и изготовлен компактный, автоматизированный комплекс для реализации экспресс методик оценки технологических свойств нефтесодержащих сред. Комплекс позволяет осуществлять замеры с высокой точностью за короткие промежутки времени.

Достоверность разработанных методик обеспечивается использованием положений геометрической и физической оптики и подтверждается сравнением результатов измерений с требованиями ГОСТ и измерениями, проведёнными стандартными методами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на Всероссийской научной конференции: «Машиностроительные технологии» (Москва, 2011 г.) «Студенческая Весна 2011» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011 г.). На семинарах: отраслевом семинаре «Модернизация в промышленности» Правительства г. Москвы, (Москва, 2010 г.), семинаре кафедры «Лазерные технологии в машиностроении» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012 г.). На конференциях: 7-ой международной конференции «Лучевые технологии и применение лазеров» (Санкт-Петербург, 2012 г.), XI Всероссийской выставки научно-технического творчества молодежи (Москва, 2011) и международного молодежного научного форума-олимпиады (Москва, 2010).

Публикации. Основное содержание и результаты диссертационной работы изложены в 3-х статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК, тезисах двух докладов на конференциях и 3-х отчётов по НИР.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов по работе, списка литературы (83 наименования). Изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Проведён литературный обзор традиционных методов контроля нефтесодержащих сред, выявлены их преимущества и недостатки. Установлено, что многообразие методов контроля не позволяет создать на их основе комплексный экспресс метод. Существует четыре основных группы методов – это химические, физико-химические, комбинированные и инструментальные. Химические методы основаны на химическом анализе продуктов реакции выбранной фракции с реагентом. Эти методы относительно точные, однако обладают рядом недостатков, в частности: за один подход определяется только одна фракция, необходимо использовать вредные реагенты, длительные по времени. Положение осложняется ещё тем, что компоненты одной фракции могут по-разному реагировать с веществом.

Физико-химические методы основаны на экстрагировании фракции при помощи вещества-растворителя. Они проще в реализации, но обладают низкой точностью, так как растворитель частично взаимодействует с молекулами и других компонентов.

В настоящее время достаточно важная область исследований в области определения состава нефтепродуктов строится на базе комбинированных физико-химических констант (парахор, удельная и молярная рефракция, удельная и относительная дисперсия и др.) до и после удаления выделенной фракции. Совокупность использования этих методов требует создания крупной лаборатории с многочисленным квалифицированным персоналом.

К инструментальным относятся такие методы как спектрометрия, хроматография, масс-спектрометрия. Эти методы требуют дорогостоящего оборудования и длительного времени проведения анализа. Они обладают высокой точностью и надёжностью.

Анализ патентных и литературных источников показал, что наиболее оптимальным для поставленной нами задачи является оптический метод контроля. Он отличается высоким быстродействием и точностью. Самый распространённый оптический метод – снятие спектров поглощения, однако он требует использования дорогих спектрофотометров. Более дешёвыми являются лазерные системы, такие как диодные, они широко используются в экспресс приборах. Однако эти приборы на сегодняшний день достаточно дороги и не обладают точностью сравнимой с требованиями ГОСТ.

Для повышения точности можно совместить оптический и теплофизический подходы к исследованию. В частности использовать показатель изменения отражённого сигнала в процессе фазовых превращений материала. Этот метод основан на эффекте, при котором поглощение материалом лазерного излучения изменяется при различных фазовых состояниях. В соответствии с этим, изменяются отражение и рассеяние от поверхности, которые легко регистрируются для разных типов сред.

На сегодняшний день такой подход к анализу сред не реализован при создании экспресс комплексов, однако может быть взят за основу при разработке нового метода анализа характеристик веществ, включая нефтесодержащие технологические среды.

На основании проведённого обзора сформулированы цели и задачи исследования.

Глава 2. В этой главе изложены исследования физических процессов застывания нефтепродуктов, описана разработка нового оптического метода. Выявлены основные положения и рекомендации проведения контроля качества этих сред. Создан новый метод лазерного фазового анализа.

Для описания взаимодействия лазерного излучения с веществом, претерпевающим фазовые превращения, были рассмотрены существующие теории застывания технологических нефтепродуктов. Наибольшее распространение имеют следующие теории: классическая схема кристаллизации; мицеллярная теория; сольватационная теория.

Теория кристаллизации основана на росте зародышей кристаллизации, которые существуют в любом материале. Основными компонентами, отвечающим за рост кристаллов являются парафины. Парафины – группа полиморфных веществ – их кристаллы могут существовать в виде гексагональной решётки и разных видов ромбической. При разных режимах охлаждения материала кристаллы могут расти по-разному. Так же для парафинов характерно мезоморфное состояние. В определённом интервале температур существует так называемая мезофаза, при которой молекулы парафинов утрачивают поступательные движения, но сохраняют вращательные. По оптическим свойствам и консистенции эта фаза похожа на застывающий по пути стеклования материал.

Мицеллярная теория основана на том, что нерастворённые в материале частицы способны образовывать надмолекулярные образования – мицеллы совместно с поверхностно-активными веществами, состоящими из лиофобного хвоста и лиофильной головы. Полидисперсные мицеллы постепенно повышают

вязкость системы, но роста зародышей парафиновых кристаллов не происходит. Это обусловлено тем, что рост кристаллов происходит скорее из-за движения дислокаций, а не нарастания центров.

Сольватационная теория дополняет сведения о надмолекулярном строении нефтесодержащих сред. Сольватные оболочки в среде (обычно на границе раздела фаз) образованы за счет адсорбции менее склонных к межмолекулярному взаимодействию соединений на частицах, образовавших ядро.

Эти механизмы разделяют застывание на два процесса – стеклование и кристаллизацию. В зависимости от состава среды степень влияния этих процессов может меняться. Изменение состава всегда ведёт к изменению механизма застывания материала. Из этого следует, что изучение взаимодействия лазерного излучения с поверхностью вещества, претерпевающего фазовые превращения, может служить инструментом определения его технологических параметров.

Для проведения экспериментальных исследований был создан экспериментальный стенд. Основной задачей при разработке конструкции стенда явилось определение оптимальной длины волны лазерного излучения, используемой для анализа. Первоначально были выбраны видимый и ближний ИК спектры. Такой диапазон обусловлен тем, что источники лазерного излучения ИК и УФ спектра на сегодняшний день не позволяют использовать их в экспресс методиках.

На рис.1 показаны спектры пропускания лазерного изучения в диапазоне длин волн от 500 до 1000 нм для нескольких исследованных материалов. Эксперименты проводились на спектрофотометре Lambda 950 с разрешением сканирования 1 нм. В качестве объектов исследования использовались дизельное топливо и трансформаторное масло. Главное отличие этих материалов – содержание парафиновой фракции, в масле они практически отсутствуют.

Так как важной составляющей настоящего исследования являются парафины, была так же просканирована смесь парафинов и дизельное топливо, искусственно обогащённое парафинами. Из рис.1 видно, что характер кривых для разных материалов совпадает, то есть сделанный выбор длины волны будет справедлив для большинства нефтепродуктов. На графике рис.1 выделяются два относительно стабильных участка поглощения: от 550 до 730 нм и от 800 до 860 нм. Эти два участка спектров и были выбраны для дальнейших исследований.

Одним из ключевых вопросов создания стенда явился выбор оптической схемы измерения. Как наиболее оптимальной для наших условий было предложено использовать регистрацию зеркально отражённого от поверхности материала лазерного излучения (рис.2).

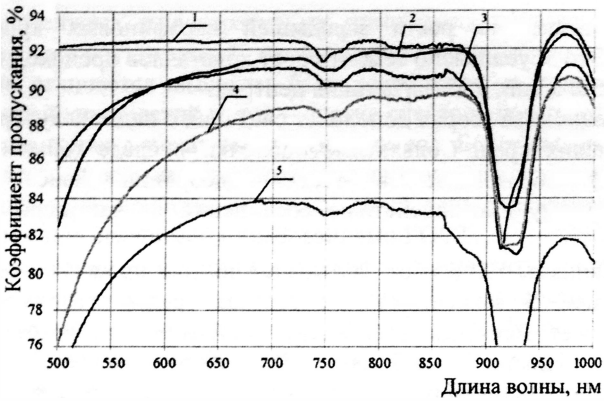

Рис. 1.

Данные спектрометрии нефтесодержащих сред, где:

1 – смесь парафинов, 2 – дизельное топливо в виде ГСО 8356-2003, 3 – масло трансформаторное, 4 – дизельное топливо в виде ГОСТ Р 52368-2005, 5 – дизельное топливо, искусственно обогащённое парафинами

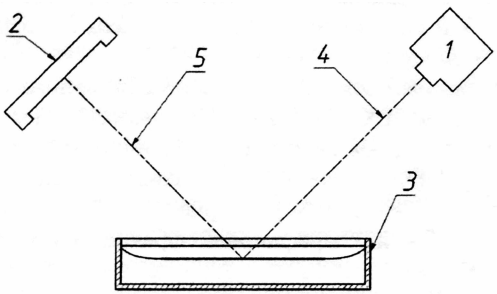

Рис. 2.

Схематическое представление способа регистрации зеркального отражения:

1 – источник излучения; 2 – приёмник излучения; 3 – кювета с образцом; 4 – лазерный луч от источника; 5 – лазерный луч, отражённый от поверхности образца

Было установлено, что для точного замера зеркальной составляющей отражённого лазерного излучения необходимо выполнение следующих условий: а) излучение не должно экранироваться стенками кюветы, то есть угол падения и отражения не должен быть слишком мал; б) диаметр кюветы должен быть достаточным, чтобы лазерное излучение, падающее на поверхность образца, не попадало в область мениска у края кюветы; в) отражённое от дна кюветы и от поверхности материала лазерное излучение должно полностью восприниматься фоточувствительной поверхностью приёмника; г) схема

расположения приборов должна обеспечивать минимальные размеры конструкции, так как зона контроля входит в термостатический блок, расширение которого снижает, максимальный диапазон температур исследования.

Экспериментально был определён угол взаимного расположения источника и приемника отражённого излучения. Для этого были проведены эксперименты, в которых угол наклона источника изменялся от 30 до 80 ° с дискретностью в 1°.

Были построены индикатрисы рассеяния в полярных координатах для лазерных модулей, работающих на длинах волн 650 и 532 нм. Так же были построены индикатрисы рассеяния в полярных координатах для углов расположения источника лазерного излучения 27, 42 и 53°. Было выявлено, что наибольшее рассеяние регистрируется на углах приёмника от 80 до 120°, из них угол 90° наиболее удобен технически. При углах источника больших, чем 45° рассеянный сигнал слабеет. Наибольший сигнал от зеркально отражённого лазерного излучения регистрировался при угле в 27°.

На основании проведённых исследований были выбраны следующие технические параметры экспериментального стенда:

- длина волны лазерного излучения – 650 нм;
- оптимальный угол расположения источника света и обратный ему расположения приёмника отражённого света – 27°;
- угол расположения приёмника рассеянного света – 90°;
- диаметр кюветы – не менее 10 мм;
- высота кюветы от 7 до 8 мм;
- толщина слоя материала в кювете не менее 5 мм;
- охлаждение образцов до температуры минус 50 °С.

Для оценки погрешности измерений был разработан способ обработки экспериментальных данных по методу скользящей средней. Метод использует функцию управления (изменения) данными измерений на основе измерений некоторого количества предыдущих точек. Оптимальная функция управления была выбрана экспериментально. Её вид:

$$U=k*(X_{(i+1)cp}- X_{(i)cp}), \quad (1)$$

где $X_{(i)cp}$ – среднее значение n элементов до текущей точки,

$X_{(i+1)cp}$ – среднее значение n элементов до следующей после текущей точки.

Число точек усреднения n и коэффициент k программа перебирает до нахождения оптимальных значений. Использование такого метода для статистической обработки позволило снизить относительную погрешность измерений на уровень до 40 % от исходной.

На рис. 3 представлена зависимость изменения величины отражённого сигнала от снижения температуры для летнего дизельного топлива, полученная по разработанному методу.

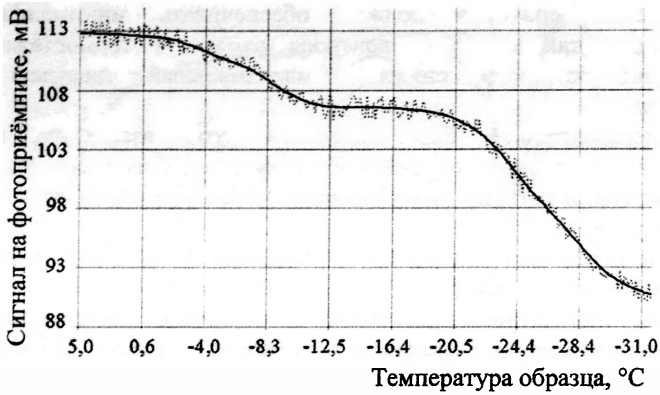

Рис. 3.

Зависимость изменения величины отражённого сигнала от снижения температуры для летнего дизельного топлива

На кривой прослеживаются несколько участков падения значений отражённого сигнала в процессе охлаждения. Для уточнения границ этих участков было проведено дифференцирование полученных значений и их обработка по методу скользящей средней. Полученная кривая скорости изменения отражённого сигнала при охлаждении показана на рис. 4.

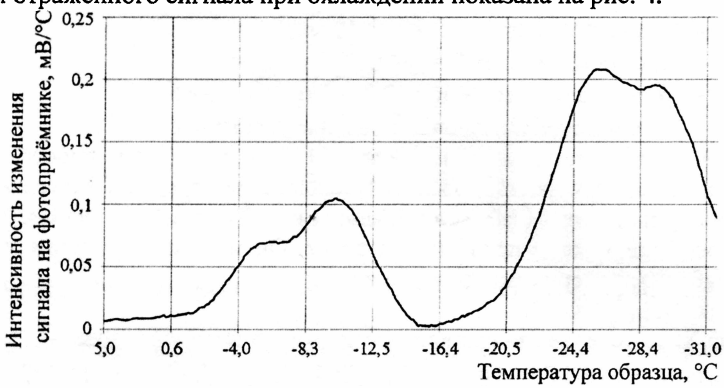

Рис. 4.

Зависимость скорости изменения мутности от температуры стандартного летнего дизельного топлива

Анализ результатов исследований, представленных на рис. 3 и 4, позволил описать механизм застывания жидких нефтесодержащих технологических сред. На начальном этапе в интервале температур до минус 1,1 °С заметной потери текучести не наблюдается, то есть процесс фазовых превращений ещё не наступил. В диапазоне от минус 1,1 до минус 6,7 °С проходит процесс стеклования (за счёт роста надмолекулярных образований). До температуры

минус 12,3 °С происходит активный рост кристаллов парафинов, происходит помутнение материала подвижность материала снижается, увеличивается вязкость. Данный этап можно охарактеризовать как смешанный – кристаллизации и стеклования. Начиная с температуры минус 12,3 °С доминирующую роль в процессе застывания топлива начинают играть уже кристаллы парафинов. Парафины кристаллизуются в широком диапазоне температур и этот процесс преимущественно линейный. Ко времени достижения температуры минус 16 °С кристаллы парафинов полностью кристаллизуются, оптическая плотность падает, образец светлеет для используемого оптического излучения. В этот момент можно говорить о полном застывании образца.

Существенное влияние на результаты измерений оказывает термическая история анализируемого материала. Если ранее материал был охлажден до температур начала фазовых превращений, то в нём могут оставаться не до конца растворённые компоненты. Существование таких надмолекулярных образований приводит к тому, что процесс построения кривой охлаждения происходит нестабильно. На рис. 5 показаны зависимости изменения величины отражённого сигнала от снижения температуры для дизельного топлива при разных типах предварительной подготовки образцов: без подготовки, предварительное охлаждение до минус 8 °С, и предварительный нагрев до 40 °С. Было установлено, что наилучшие значения достигаются на материалах, которые перед проведением анализов были нагреты до температуры 40 °С.

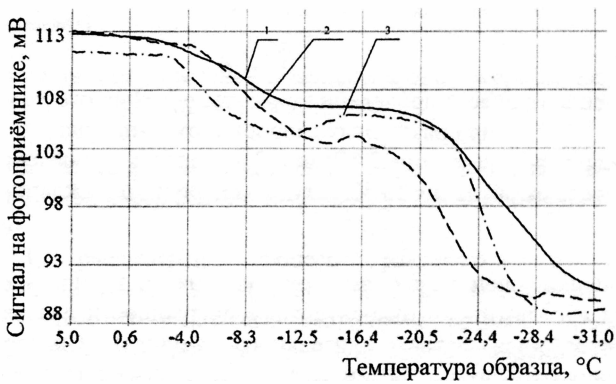

Рис. 5.

Сравнение зависимостей сигналов отражённого лазерного излучения от изменения температуры при охлаждении для дизельного топлива при разных типах предварительной подготовки образцов:

1 – образец, предварительно подогретый до 45 °С; 2 – образец с предварительным охлаждением до минус 8 °С; 3 – образец в состоянии поставки

Были проведены исследования влияния скорости замерзания на эффективность процесса контроля параметров нефтепродуктов. От скорости замерзания в значительной степени зависит получаемая структура

охлаждённого материала. При высоких скоростях охлаждения наблюдается значительно более мелкодисперсная структура (и это характерно для большинства материалов от металлов до жидких углеводородных продуктов), чем при низких скоростях. Соответственно, величина размеров элементарных объектов в нефтепродуктах влияет на значения рассеянного оптического сигнала, вплоть до изменения типа рассеяния.

На рис. 6 показаны зависимости изменения величины отражённого сигнала для дизельного топлива, сделанных при разных скоростях охлаждения. Наглядно видно отличие характера поведения кривых, что в значительной степени повлияет на точность получаемых значений.

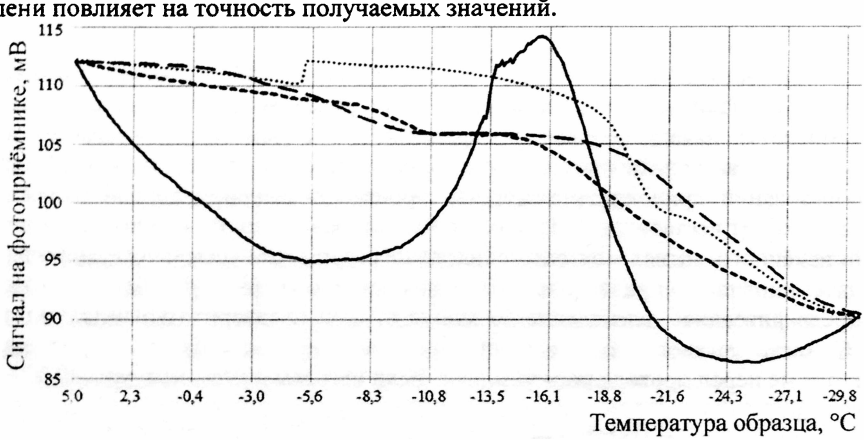

Рис. 6.

Сравнение процесса проведения низкотемпературного лазерного контроля при различных скоростях охлаждения:

1 – скорость охлаждения 2 °С/мин; 2 – скорость охлаждения 5 °С/мин; 3 – скорость охлаждения 10 °С/мин; 4 – скорость охлаждения 15 °С/мин

Для оценки влияния скорости охлаждения на точность измерений были рассчитаны абсолютные и относительные погрешности для нескольких серий экспериментов (для летнего дизельного топлива). Скорость охлаждения варьировалась от 8 до 20 °С/мин, каждая серия насчитывала 15 независимых измерений. На рис. 7 представлена зависимость изменения относительной погрешности измерения при различных скоростей охлаждения измеряемого материала.

По характеру зависимости можно видеть, что погрешность возрастает нелинейно. При скоростях от 8 до 13 °С/мин данные регистрируются относительно стабильно. Однако затем наблюдается значительное снижение точности измерений. Ближе к значению скорости 18 °С/мин кривая несколько выравнивается. При снижении скорости охлаждения ниже 10 °С/мин погрешность измерений не уменьшается, при этом наблюдаются определённые искажения кривых. Особенно это становится заметно на скоростях охлаждения

ниже 4 °С/мин. Так при скорости 2 °С/мин рост мутности наблюдался уже при 5 °С. Тогда как при этой температуре никаких превращений быть не должно.

Таким образом оптимальный диапазон скоростей охлаждения при проведении измерений должен находится в диапазоне от 7 °С/мин до 12 °С/мин. Относительная погрешность на таких скоростях охлаждения поддерживается на уровне 2,2 %, и не наблюдается смещения границ фаз.

При скоростях охлаждения ниже 7 °С/мин происходят изменения физического процесса застывания материала, что приводит к неточности определения границ фазовых температурных превращений. На скоростях охлаждения свыше 12 °С/мин резко снижается точность получаемых данных.

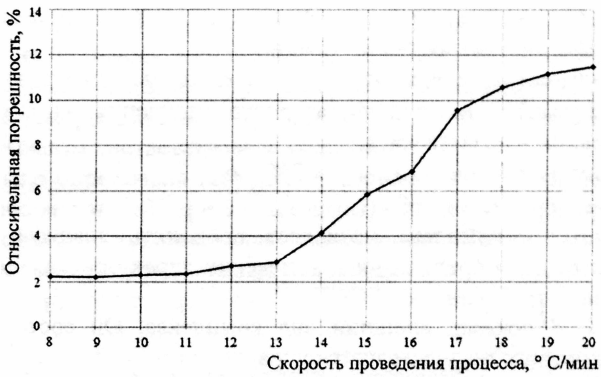

Рис. 7.

Изменение погрешности измерений в зависимости от скорости охлаждения измеряемого материала.

Разработанный метод фазового лазерного анализа позволяет определять любые отклонения от исходного состава нефтепродуктов достаточно быстро и с высокой точностью.

В главе 3 рассмотрен процесс разработки и создания автоматизированного комплекса для проведения экспресс контроля качества жидких нефтепродуктов. В комплексе реализован разработанный метод лазерного фазового анализа, дающий ряд преимуществ по сравнению с другими способами контроля указанных веществ. Метод является экспрессным, его реализация в созданном комплексе позволила применить простые и надёжные управляющие схемы, что существенно снизило стоимость комплекса и сократило время одного анализа до 3 минут. Созданный комплекс позволяет анализировать как оптически прозрачные, так и оптически непрозрачные нефтепродукты.

Созданный прибор компактен, имеет возможность автономного питания и работает совместно с мини компьютером. Это позволяет проводить анализ нефтепродуктов непосредственно на месте забора пробы.

Комплекс имеет следующие технические характеристики:

- длина волны источника, на которой проводятся измерения – 650 нм,
- объём исследуемой жидкости – от 400 до 800 мкл,
- электропитание должно осуществляться от аккумуляторной батареи, заряд которой происходит от сети переменного тока 220 + 20 В с частотой 50 Гц,
- стабильность приёма отражённого лазерного сигнала от пустой кюветы ± 100 мкВт,
- стабильность приёма рассеянного лазерного сигнала от пустой кюветы ± 300 мкВт,
- стабильность измерения температур от обоих термопар ± 0,5 °С,
- поддерживаемые скорости охлаждения/нагрева образцов от 2 до 15 °С/мин с дискретностью 1 °С/мин,
- стабильность поддержания скорости охлаждения/нагрева ± 0,25 °С/мин,
- время выхода источника лазерного излучения на стабильный режим генерации – не более 30 с.
- габариты прибора (450 х 250 х 250) мм,
- вес прибора не более 5 кг.

Созданный комплекс позволяет проводить анализы с параметрами, достаточными для определения технических характеристик нефтепродуктов в соответствии с требованиями ГОСТ.

На рис. 8 показан внешний вид комплекса. Он состоит из прибора и нетбука, с которого осуществляется управление.

Рис. 8. Внешний вид комплекса экспресс-анализа жидких нефтепродуктов

Основной узел прибора – термостатический блок, в котором располагается кювета с образцом, лазерный модуль, PIN фотодиод, батарея Пельтье.

Измерения температур производятся при помощи двух термопар: одна на поверхности элемента Пельтье, другая – внутри образца. Первая термопара нужна как элемент контроля скорости охлаждения, во второй производится измерение температуры образца. Разделение термопар необходимо для нивелирования таких эффектов как скрытая теплота плавления (при плавлении кристаллов температура образца в какой-то момент перестаёт расти), чтобы не искажались данные исследования.

Управление комплексом и обработка результатов осуществляется автоматически по специально написанной программе, позволяющей оператору

вводить условия исследования, обрабатывать результаты и выводить их на экран.

В главе 4 описаны разработанные методики определение температуры застывания, температуры потери текучести, степени обводнённости.

Методики по определению температуры застывания была разработана для анализа летнего дизельного топлива и трансформаторного масла ТК ОКП 02 5376 0101. Значение данной методики заключается не только в подтверждении параметров ГОСТ или как предложение нового способа. В условиях северных территорий при использовании техники важной задачей является определение точного значения замерзания дизельного топлива. По ГОСТ 982-80 его температура застывания составляет минус 45 °С. Определение точного значения температуры застывания основывалось на дифференцировании кривой охлаждения и поиску минимального её значения. Инструментальная погрешность определения температуры застывания на приборе составляет 0,1 °С. Проведённые замеры показали, что определённая по созданной методике температура застывания соответствовала указанной в ГОСТ.

Методика было опробована на топливе, взятом с АЗС (и предварительно испытанном в лаборатории). На рис. 9 показаны кривые скоростей помутнения этого и контрольного топлива при охлаждении. Точки этих кривых, характеризующие температуру застывания, совпадают.

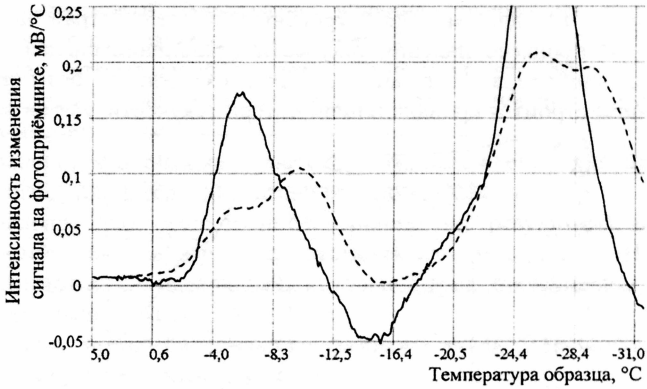

Рис. 9.
Зависимость скорости изменения мутности:
1 – летнего дизельного топлива с АЗС; 2 – стандартного летнего дизельного топлива

Также, была разработана методика определения степени обводнённости летнего дизельного топлива на созданном комплексе. Целью методики является контроль состояния топлив и масел в процессе хранения, при котором с течением времени продукт может насыщаться водой. Методика несёт в своей основе сравнительный принцип. На первом этапе осуществляется построение калибровочных данных. Данная зависимость должна быть получена заранее, так как требует значительной серии экспериментов (от 10 до 16) для получения

точности 100 мг/кг. Для этого проводится снятие кривых охлаждения для чистого образца и обводнённого с разной степенью. Были подготовлены образцы с содержанием воды 10, 20 и 30 г/кг (1, 2 и 3 %). Следующий этап после построения кривых охлаждения – введение сравнения полученных данных. Разница данных между эталонной и калибровочными кривыми определялась численно. Наибольшую эффективность показало именно сравнение по площадям. В результате измерений на экран выводится значение содержания воды в процентном отношении, например, в дизельном топливе. Построение калибровочных зависимостей не является экспрессным, однако непосредственное испытание занимает 3 минуты.

Третья методика, которая была разработанная для созданного комплекса – определение характера роста вязкости материала при охлаждении. Для нефтепродуктов она не является регламентируемой по ГОСТ, однако в случае смазочных материалов она важна с технологических позиций, так как падение текучести происходит не только в момент застывания, а с самого начала фазовых превращений. Методика осуществляется в два этапа. На первом строится типичная кривая охлаждения образца для определения характера изменения отражённого от поверхности материала сигнала при застывании. Далее проводится операция аналогичная построению кривой охлаждения, но вводится покачивание прибора. При изменении угла наклона прибора на фотоприёмник попадает меньший уровень сигнала от отражённого лазерного излучения. В процессе падения текучести отклонение сигнала уменьшается. После численной обработки данных кривой охлаждения без покачивания и с покачиванием строится кривая степени потери текучести, как на рис. 10.

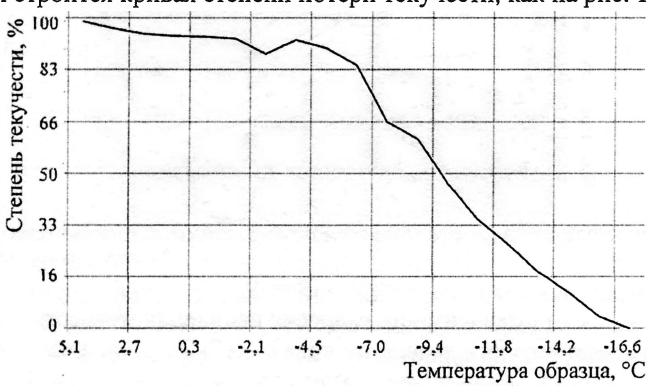

Рис. 10.

Зависимость потери текучести (в процентах, где 100 % - текучесть при нормальных условиях) от температуры для летнего дизельного топлива

Данная методика является уникальной и позволяет определять характер роста вязкости (с относительной погрешностью определения каждой точки в пределах 5 %) за достаточно короткое время – от 10 мин. Для повышения точности можно увеличивать серию экспериментов и регулировать режим

покачивания. Более того при помощи данного метода возможно моделировать реальные эксплуатационные параметры роста вязкости образца при сложных условиях охлаждения, так как прибор позволяет задавать уникальный закон охлаждения.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. На основании исследования взаимодействия лазерного излучения с нефтесодержащими технологическими средами определены механизмы основных стадий застывания жидких нефтепродуктов, а именно: а) начальной стадии снижения растворимости коллоидного раствора, рост мицелл и, соответственно рост мутности; б) промежуточной стадии – смешанного этапа кристаллизации и аморфизации; в) заключительной стадии дальнейшей кристаллизация до застывания.

2. Установлено, что критерием фазовых превращений в нефтепродуктах может служить помутнение материала при охлаждении. Анализ помутнения лазерным способом позволил разработать новую экспресс методику лазерного фазового анализа контроля качества, позволяющую определять характеристики исследуемых материалов с высокой точностью.

3. Показано, что изменения технологических параметров нефтесодержащих сред влияют на степень помутнения материала при застывании. В частности, определено влияние содержания парафиновых фракций, наличия воды и различных загрязнений.

4. Определён оптимальный диапазон длин волн от 650 до 730 нм, в котором необходимо проводить измерения для получения качественных характеристик нефтепродуктов.

5. Установлено, что оптимальные скорости охлаждения для проведения лазерного анализа, находятся в диапазоне от 7 до 12 °С/мин.

6. Установлено, что существенное влияние на результаты измерений оказывает термическая история анализируемого материала. Наилучшие значения достигаются на материалах, которые перед проведением анализов были нагреты до температуры 40 °С.

7. Разработаны методики лазерного фазового анализа эксплуатационных свойств жидких нефтепродуктов, а именно:

- определение температуры застывания нефтепродуктов с точностью 0,1 °С,
- определение концентрации воды в дизельных топливах с точностью до 0,05 %,
- выявление степени роста вязкости дизельных топлив и моторных масел в процессе снижения температуры.

8. Предложенный метод обработки данных эксперимента позволил снизить относительную погрешность измерений на уровень до 40 % от исходной.

9. Для реализации методик лазерного фазового экспресс анализа создан компактный, автоматизированный комплекс, позволяющий выполнять

контроль качества нефтепродуктов непосредственно на месте взятия проб за время от 5 до 15 минут.

РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Мельников Д.М., Шиганов И.Н. Лазерный комплекс для экспресс-анализа эксплуатационных свойств жидких нефтепродуктов // Технология Машиностроения. 2011. №11. С. 68-71.

2. Определение низкотемпературных свойств дизельных топлив при помощи комплекса для экспресс-анализа жидких нефтепродуктов / Д.М. Мельников [и др.] // Технология Машиностроения. 2011. №11. С. 71-74.

3. Мельников Д.М., Шиганов И.Н. Оборудование и методики лазерного фазового анализа для определения эксплуатационных характеристик дизельного топлива // Специальный выпуск Вестник МГТУ 2012 г. Мельниковым Д.М. разработан метода лазерного фазового анализа и методики для определения свойств нефтепродуктов.

4. Мельников Д.М., Шиганов И.Н. Лазерный комплекс для экспресс анализа дизельных топлив // Лучевые технологии и применение лазеров 2012: Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. Санкт-Петербург, 2012. С. 65-67.

5. Мельников Д.М., Коротаева М.А. Куликов И.В. Лазерный способ определения свойств жидких нефтепродуктов // Студенческая Весна 2011: Тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. Москва, 2011. С. 43-44.

6. Исследование работы Разработка систем управления и регистрации данных автоматизированного лазерного комплекса: Отчёт по теме «Разработка и создание лазерного автоматизированного комплекса экспресс-анализа жидких нефтепродуктов» / МГТУ. Руководитель темы А.Г. Григорьянц. ГР №0000000. Инв №0000. М., 2010. 84 с.

7. Исследование работы Разработка конструкторской документации и изготовление узлов автоматизированного лазерного комплекса экспресс-анализа жидких нефтепродуктов: Отчёт по теме «Разработка и создание лазерного автоматизированного комплекса экспресс-анализа жидких нефтепродуктов» / МГТУ. Руководитель темы А.Г. Григорьянц. ГР №0000000. Инв №0000. М., 2010. 108 с.

8. Исследование работы Изготовление опытного образца автоматизироавнного лазерного комплекса экспресс-анализа жидких нефтепродуктов. Проведение пусконаладочных испытаний: Отчёт по теме «Разработка и создание лазерного автоматизированного комплекса экспресс-анализа жидких нефтепродуктов» / МГТУ. Руководитель темы А.Г. Григорьянц. ГР №0000000. Инв №0000. М., 2011. 145 с.

М Г Т У
им. Н.Э. Баумана
Библиотека