
ПОЖАРНАЯ ТАКТИКА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ТУШЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА МЕТОДОМ АНАЛИЗА РАВНОВЕСНОГО ПАРА

М.А. Галишев, доктор технических наук, профессор;

А.В. Красильников.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России.

А.А. Решетов, кандидат технических наук.

Главное управление МЧС России по Санкт-Петербургу

Предложена конструкция установки для анализа равновесного пара циркуляционного типа. Проведены эксперименты по исследованию летучих компонентов нефтепродуктов методом анализа равновесного пара с совместным ИК-спектроскопическим и газохроматографическим определением. Предложенная методика позволяет устанавливать наличие и проводить диагностику разнообразных по составу нефтепродуктов и органических растворителей, имеющих низкие температуры кипения и высокие давления насыщенных паров.

Ключевые слова: анализ равновесного пара, нефтепродукты, инфракрасная спектроскопия, газовая хроматография

THE RESEARCH OF VOLATILE COMPONENTS OF OIL PRODUCTS ON OBJECTS OF THE OIL AND GAS COMPLEX BY HEADSPACE ANALYSIS

M.A. Galishev; A.V. Krasilnikov.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia.

A.A. Reshetov.

Main Directorate of EMERCOM of Russia for Saint-Petersburg

The installation design for the analysis of equilibrium steam of circulating type is offered. Experiments on a research of volatile components of oil products by headspace analysis with collateral IR-spectroscopical and gas-chromatographic definition are made. The offered technique allows to establish existence and to carry out diagnostics of oil products, various on structure, and the organic solvents having low boiling points and high pressure of saturated steam.

Keywords: headspace analysis, oil products, infrared spectroscopy, gas chromatography

Анализ равновесной паровой фазы (АРП) является косвенным методом обнаружения и идентификации компонентов жидких или твердых материалов, находящихся в парообразном состоянии, а также в динамическом равновесии с анализируемой пробой в какой-либо замкнутой системе.

На сегодняшний день существуют методики анализа равновесного пара в различных областях промышленности, среди которых пищевая, фармацевтическая, нефтегазовая и др. Для идентификации исследуемых веществ могут быть использованы газохроматографические и спектральные методы, при этом спектральные методы позволяют определять суммарные характеристики компонентов смеси. Метод газовой хроматографии получил широкое распространение среди методов разделения сложных смесей [1]. Под сложными смесями подразумеваются такие смеси, включающие в свой состав большое число индивидуальных соединений. Важным физическим свойством жидких смесей, таких как легковоспламеняющиеся и горючие жидкости (ЛВЖ и ГЖ), является их летучесть.

Для совершения поджога обычно применяются инициаторы горения, которые принято классифицировать на нетрадиционные и традиционные [2]. К традиционным относят светлые нефтепродукты, такие как дизельное топливо, бензин, различные растворители нефтяного ряда. Многие из перечисленных веществ состоят из подвижных и летучих компонентов, которые при определенных условиях испаряются и диффундируют с окружающей газовой средой, что влечёт к неизбежным ошибкам в результатах анализа [3–5]. Устранить вышеупомянутые ошибки позволяет исследование летучих компонентов ГЖ методом анализа равновесного пара.

Известно, что непосредственной идентификации компонентов предшествует стадия пробоподготовки. Задача пробоподготовки состоит в том, чтобы привести пробу в адекватный вид, то есть такой вид, при котором проба может быть исследована. Если аналит представляет собой ЛВЖ или ГЖ, то основная проблема заключается в концентрировании её легколетучих компонентов, которые содержатся в малых концентрациях в газовой фазе. Процедура концентрирования необходима, так как каждый метод анализа имеет предел чувствительности, недостижение которого влечёт ошибки в результатах исследования.

На практике аналитического исследования применяются различные методы отбора газовой фазы над зеркалом жидкого аналита или над объектом-носителем, содержащим в своём объеме жидкий аналит. Разнообразие методов обусловлено отсутствием универсального аппаратного исполнения, режимом отбора пробы (статическим или динамическим), сорбентов для улавливания пробы. Одним из самых простых способов отбора легкокипящих компонентов является помещение объекта-носителя, содержащего данные компоненты, в объем тары (стеклянной, металлической). Объем самой тары необходимо выбирать относительно размеров объекта-носителя, а также из материала, который не будет сорбировать компоненты паровой фазы. В некоторых случаях после доставки объекта-носителя на лабораторное исследование пробу прокачивают компрессором через сорбент. В настоящее время существует большое количество разнообразных сорбентов, отличающихся друг от друга своей природой, эффективностью и селективностью. Широкое распространение получил тенакс, также применяют порапаки, силикагели, активированный уголь и графитированную сажу. Эффективность сорбента обладает двойственностью относительно целей исследования. С одной стороны, чем выше эффективность сорбента, тем соответственно лучше он сорбирует в своих порах компоненты ЛВЖ, ГЖ, однако, с другой стороны, необходима более высокая температура для извлечения компонента из сорбента. Применение высоких температур в процессе извлечения неизбежно приводит к распаду, разложению и рекомбинации нативных компонентов исследуемого аналита. Следует помнить, что использование полимерных сорбентов может привести к ложным результатам вследствие термического разложения полимеров, являющихся составными частями сорбента. Говоря о селективности необходимо отметить, что не существует универсального единого сорбента, каждый сорбент избирателен по отношению к компонентам.

Предложена конструкция установки циркуляционного типа для анализа равновесного пара с использованием ИК-спектрометрического и газохроматографического анализа (рис. 1). Экспериментально изучена динамика извлечения летучих компонентов ГЖ из объектов носителей.

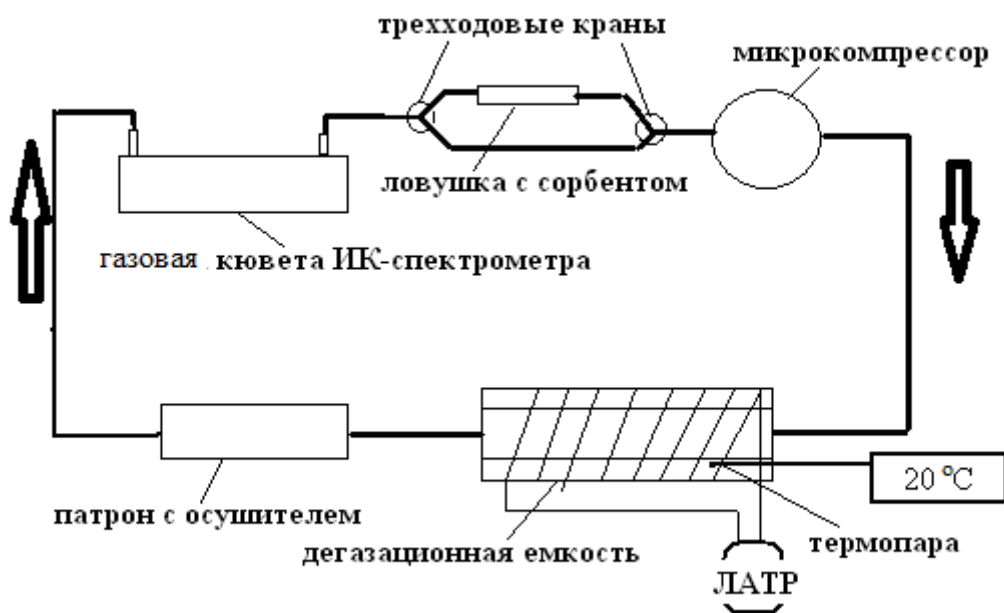


Рис. 1. Схема циркуляционной установки для АРП

Алгоритм работы установки состоит в следующем. Объект-носитель, содержащий жидкий анализ или непосредственно сам жидкий анализ помещается в дегазационную ёмкость. Дегазационная емкость помещается на нагревательный элемент, при помощи терморегулятора устанавливается необходимая температура. При помощи микрокомпрессора воздух циркулирует внутри газовой линии и захватывает компоненты паровоздушной фазы. Эмпирически установлено, что через две минуты продувки можно начинать анализ данной фазы.

Изучены светлые нефтепродукты: дизельное топливо, растворитель № 646. Для проверки работоспособности и целесообразности дальнейшего использования установки в практической деятельности была проведена серия экспериментов, в которых жидкий анализ наносился в количестве от 20 до 100 мкл на чистую хлопчатобумажную ткань и подвергался дегазации при различных температурах. Диапазон температур составил от комнатной (20 °C) до 150 °C без соблюдения определенной дискретности шага нагрева.

После достижения необходимой температуры проба поступала в газовую кювету ИК Фурье-спектрометра для получения информации о групповом составе углеводородов, находящихся в состоянии равновесного пара. Для более полного анализа необходимо проведение газохроматографического анализа. При помощи трехходового крана проба направлялась в параллельную газовую линию для улавливания на сорбенте и повышения концентрации, затем при помощи пиролизера сдувалась в капиллярную колонку газового хроматографа. Длина колонки составляла 25 м.

В циркуляционной установке обеспечивается возможность последовательного, ступенчатого выхода компонентов, так как в ней дегазируются сначала компоненты с наибольшим давлением насыщенных паров, которые улавливаются сорбентом, тем самым пространство над анализом становится свободным для выхода более тяжелых компонентов. Таким образом, почти все компоненты анализа переходят в парообразное состояние и могут быть детектированы.

Распределение компонентов равновесной паровой фазы дизельного топлива по данным газовой хроматографии представлено на рис. 2, 3. На рис. 2, который отображает хроматограмму исходного дизельного топлива, видно, что состав дизельного топлива включает нормальные насыщенные алифатические углеводороды: ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, гептадекан, октадекан. На рис. 3 хроматограмма равновесной паровой фазы, дегазированной при 150 °C.

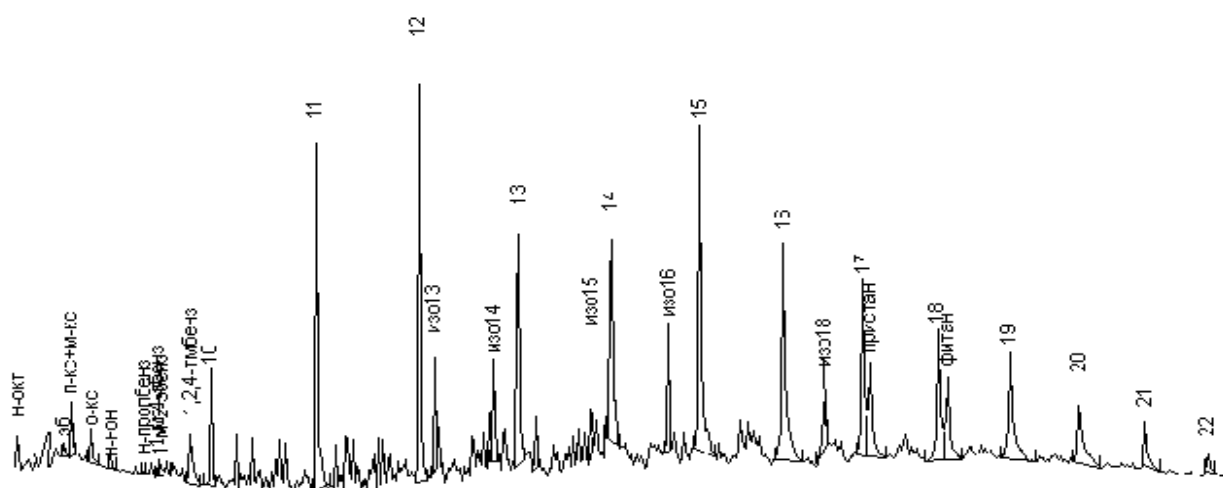


Рис. 2. Хроматограмма исходного дизельного топлива

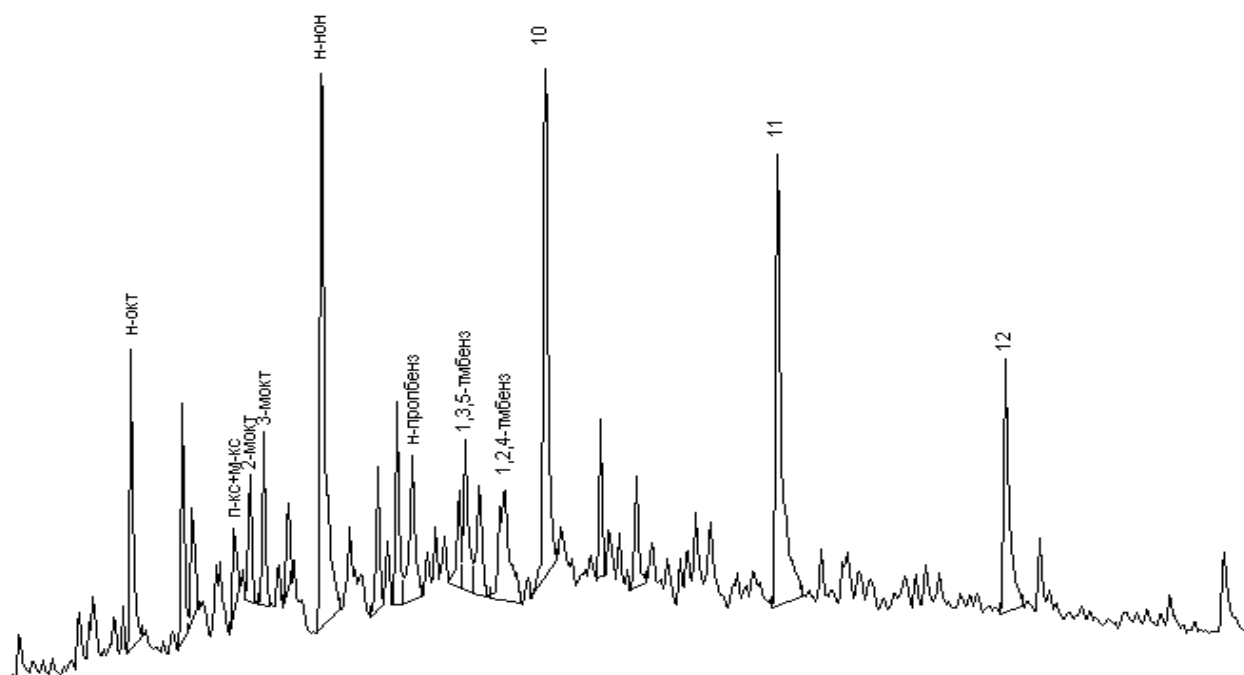


Рис. 3. Хроматограмма равновесной паровой фазы дизельного топлива при температуре 150 °С

Количественная интерпретация результатов исследования обусловлена множеством различных, но взаимосвязанных термодинамических функций, среди которых можно выделить давление насыщенных паров компонентов, парциальные давления компонентов, активность. Поэтому на практике калибровочный коэффициент определяется путем прямых измерений. Для относительно несложной смеси компонентов (растворитель № 646) в настоящей работе был сделан примерный расчет концентрации компонентов в паровой фазе с допущением равенства их коэффициентов активности.

На рис. 4 представлена хроматограмма растворителя № 646. Состав растворителя включает в себя такие компоненты, как ацетон, изобутанол, толуол, параксилол.

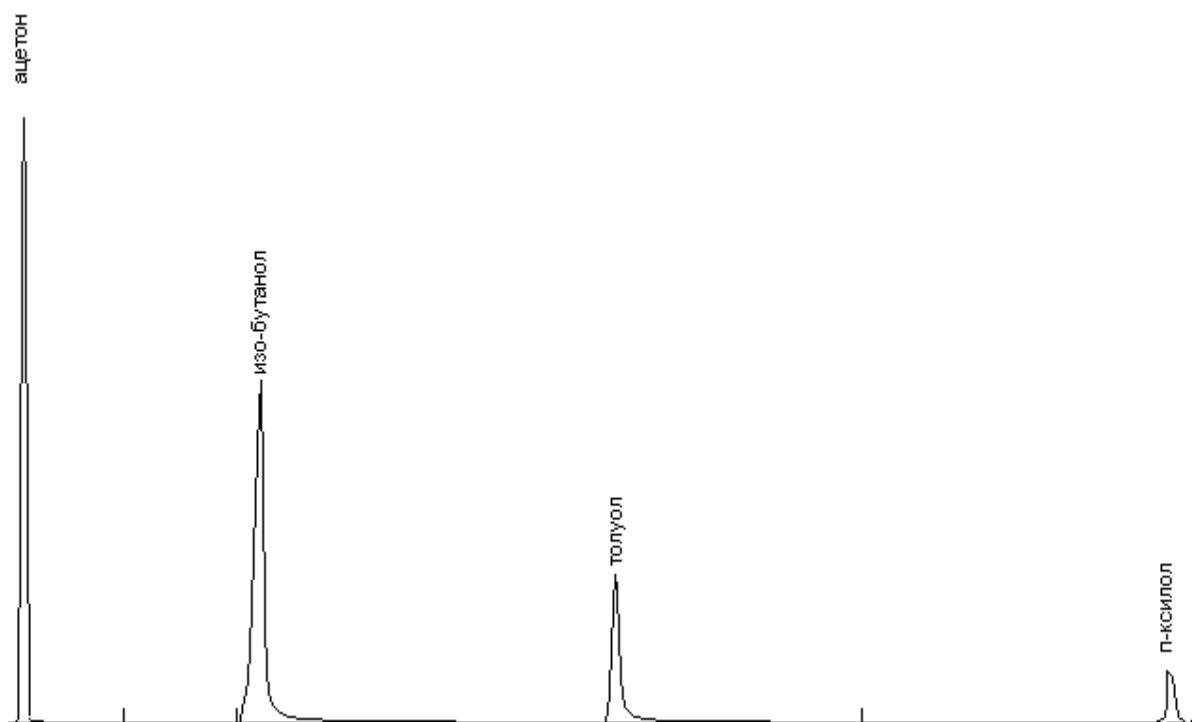


Рис. 4. Хроматограмма равновесного пара растворителя № 646

При прокачивании равновесной паровой фазы растворителя через ловушку с сорбентом при температуре дегазации 80 °С относительная концентрация ацетона существенно изменяется, что подтверждается результатами газохроматографического анализа (рис. 5).

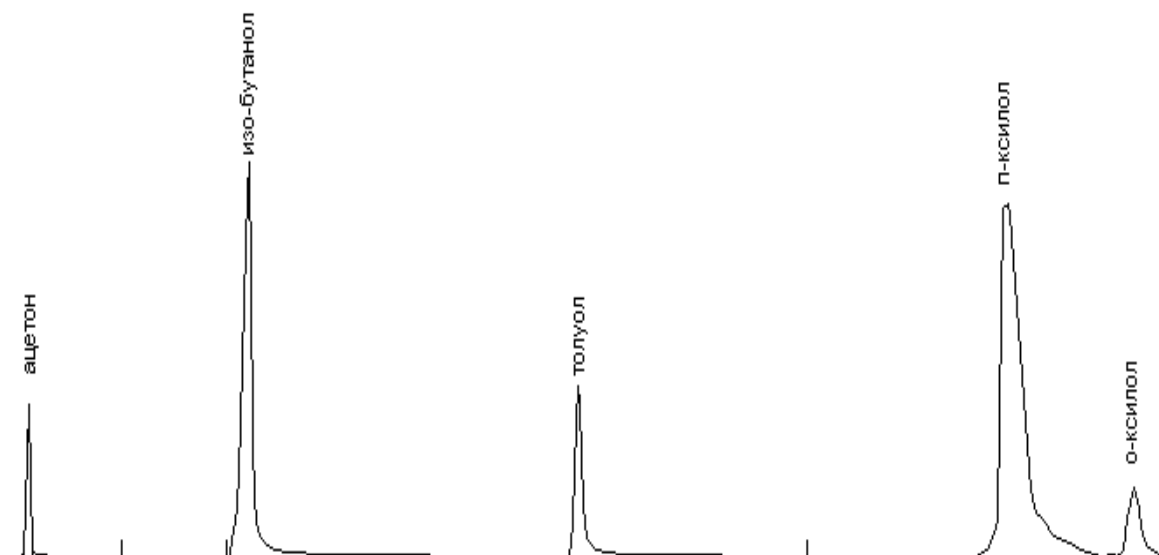


Рис. 5. Хроматограмма равновесного пара растворителя № 646 при температуре дегазации 80 °С после повторного прохождения ловушки с сорбентом

Происходит и изменение группового состава углеводородов, о чём свидетельствует ИК-спектр равновесного пара (рис. 6). Из рис. 6 видно, что существует увеличение областей поглощения, соответствующих 1 230 и 1 730 см^{-1} , и практически отсутствует поглощение гидроксильных групп в области 3 200–3 700 см^{-1} .

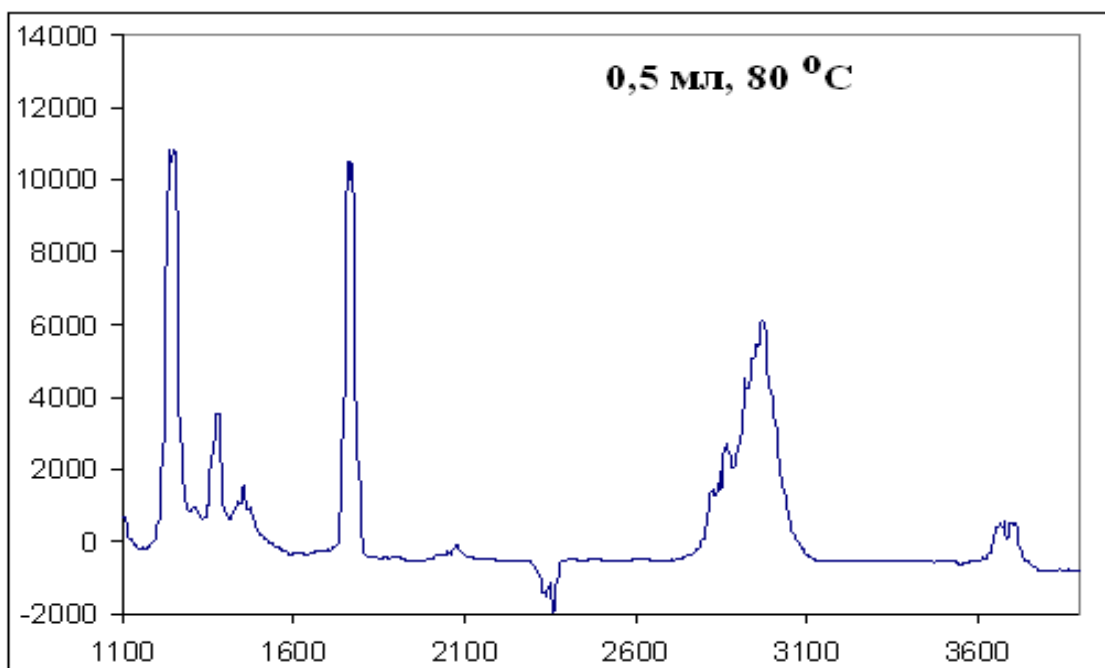


Рис. 6. ИК-спектр равновесного пара растворителя № 646

При анализе растворителя № 646 с применением силикагелевого сорбента происходит значительное уменьшение интенсивности поглощения и 1730 см^{-1} . Одновременно с этим происходит повышение концентрации веществ, соответствующих полосам поглощения 2800 , 2940 , 2960 см^{-1} , и появление максимума в диапазоне $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, соответствующих гидроксильной группе (рис. 7). Паровоздушное пространство было освобождено от компонентов с низкими температурами кипения и заполнено компонентами с более высокими температурами кипения.

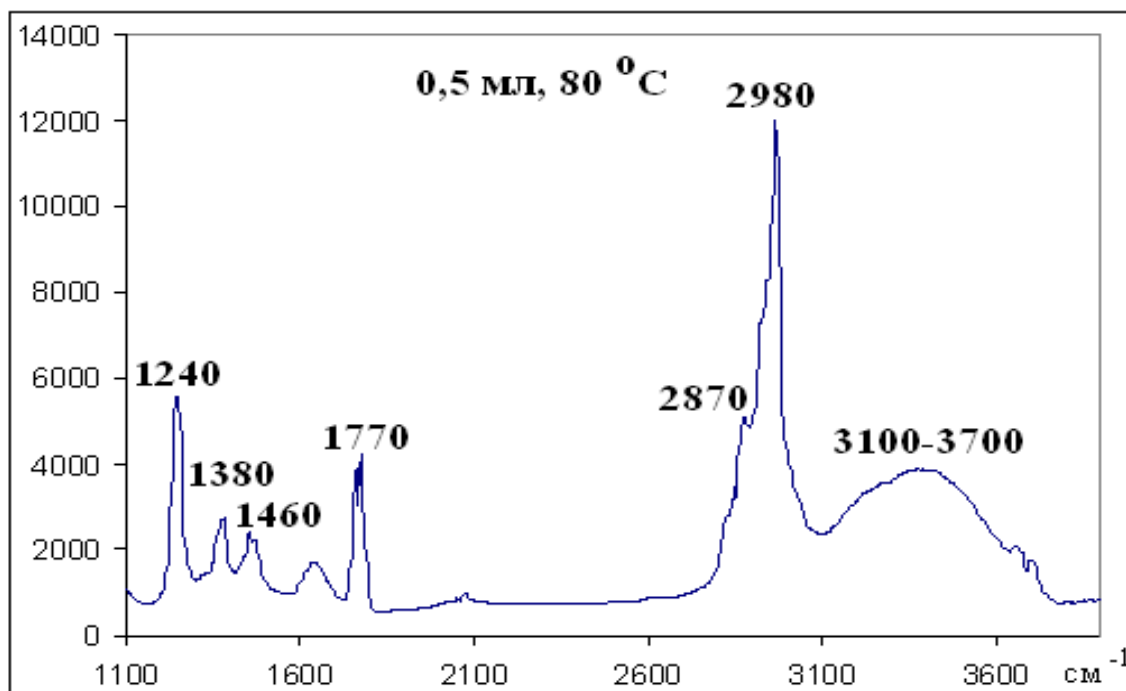


Рис. 7. ИК-спектр равновесного пара растворителя № 646 после включения ловушки с сорбентом

Результаты, полученные посредством применения сконструированной установки, демонстрируют возможность её применения для обнаружения, идентификации, а также оценки динамики перераспределения углеводородных компонентов между жидкой и равновесной паровой фазами одного и того же анализа, при различных температурах дегазации. Применение последовательного ступенчатого концентрирования позволяет выделять первичные компоненты паровой фазы, имеющие наибольшее давление насыщенных паров, при этом их улавливание и последующее повышение температуры дегазации способствует выделению более тяжелых компонентов, что, в свою очередь, приводит к их лучшей сепарации и, следовательно, к более полному анализу.

Применение жидкостной экстракции неразрывно связано с применением растворителя, который, в свою очередь, перекрывает полосы поглощения в случае с ИК-спектроскопией и пики в случае с газожидкостной хроматографией, что в итоге может привести к ошибкам в результатах исследования.

Совместный газохроматографический и ИК-спектрометрический анализ равновесного пара различных инициаторов горения в циркуляционной установке АРП позволяет решать диагностические и идентификационные задачи. Ступенчатая дегазация компонентов многокомпонентных смесей значительно увеличивает возможность их экспертной диагностики. Такая диагностика при использовании для извлечения анализируемых компонентов с поверхности или объема объектов-носителей процедуры жидкостной экстракции невозможна. Важное значение имеет выбор температуры, при которой будет проводиться дегазация, которая зависит от природы и состава анализа. Было установлено, что наиболее приемлемое значение температуры дегазации для растворителя – 80 °С, для дизельного топлива – 150 °С.

Для целей данного исследования, на стадии пробоподготовки необходимо применять термическую десорбцию, а не жидкостную экстракцию, это связано с тем, что уменьшение количества операций приводит к уменьшению вероятности потери легколетучих компонентов. Также следует учитывать, что компоненты растворителя могут создавать фон на хроматограмме или спектре, тем самым затрудняя идентификацию легкокипящих компонентов.

Следует заметить тот факт, что зачастую потенциальный анализ находится в очень малых или следовых количествах, поэтому невозможно получить какую-либо информацию о них, кроме констатации их присутствия на месте отбора. Установка АРП, согласно проведенным ранее расчетам, способна определять нефтепродукты, концентрация которых составляет 8,15 мг/м³. Такая чувствительность позволяет практически вплотную приблизиться к определению предельно допустимой концентрации многих загрязняющих веществ в атмосфере воздуха, что, безусловно, является хорошим результатом.

Опираясь на полученные результаты проведенных экспериментов, можно сделать вывод о том, что установка циркуляционного АРП фазы может быть использована в практической деятельности, связанной с диагностикой и идентификацией компонентов ЛВЖ и ГЖ, которые применяются для совершения поджогов.

Литература

1. Витенберг А.Г. Равновесная модель в описании процессов газовой экстракции и парофазного анализа // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58. № 1. С. 6–12.
2. Пожарно-техническая экспертиза: учеб. / М.А. Галишев [и др.]. СПб.: С.-Петербург. ун-т ГПС МЧС России, 2014. 352 с.
3. Диагностика инициаторов горения, использующихся для поджогов, на основании исследования летучих компонентов горючих жидкостей / М.А. Галишев [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2005. № 3.
4. Ожегов Э.А., Дементьев Ф.А., Ловчиков В.А. Люминесцентные характеристики экстрактов полиядерных ароматических углеводородов для идентификации нефти // Технологии техносферной безопасности. 2013. № 5.

5. Мартынов В.Ф., Бельшина Ю.Н. Разработка способа фракционного разделения нефти для решения задач диагностики и идентификации загрязнений // Проблемы управления рисками в техносфере. 2013. № 1 (25). С. 7–12.

References

1. Vitenberg A.G. Ravnovesnaya model' v opisani processov gazovoj ehkstrakcii i parofaznogo analiza // Zhurnal analiticheskoy himii. 2003. T. 58. № 1. S. 6–12.

2. Pozharno-tekhnicheskaya ehkspertiza: ucheb. / M.A. Galishev [i dr.]. SPb.: S.-Peterb. un-t GPS MCHS Rossii, 2014. 352 s.

3. Diagnostika iniciatorov goreniya, ispol'zuyushchihsya dlya podzhogov, na osnovanii issledovaniya letuchih komponentov goryuchih zhidkostej / M.A. Galishev [i dr.] // Pozharovzryvobezопасnost'. 2005. № 3.

4. Ozhegov Eh.A., Dement'ev F.A., Lovchikov V.A. Lyuminescentnye harakteristiki ehkstraktov poliyadernyh aromaticeskikh uglevodorodov dlya identifikacii nefi // Tekhnologii tekhnosfernoj bezопасnosti. 2013. № 5.

5. Martynov V.F., Bel'shina Yu.N. Razrabotka sposoba frakcionnogo razdeleniya nefi dlya resheniya zadach diagnostiki i identifikacii zagryaznenij // Problemy upravleniya riskami v tekhnosfere. 2013. № 1 (25). S. 7–12.