

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКА В МАШИНОСТРОЕНИИ

УДК 621.37

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

И.Н. Шиганов, Д.М. Мельников

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
e-mail: inshig@bmstu.ru; Daenoor@russia.ru

Рассмотрены исследования взаимодействия лазерного излучения с поверхностями технологических сред в процессе их замерзания. На основе изучения особенностей фазовых переходов предложена упрощенная модель кристаллизации парафинсодержащих технологических сред. Данная модель сопоставлена с экспериментальным исследованием по методу лазерного фазового анализа и состоит из трех ключевых этапов: аморфизации, смешанного этапа и кристаллизации. На базе описанной модели предложен метод контроля параметров фазовых переходов технологических сред лазерным излучением. Этот метод отличается универсальностью с точки зрения оптической прозрачности образцов благодаря исследованию излучения отраженного от их поверхности, а не проходящего сквозь слой. На основе проведенных исследований предложен метод экспресс-анализа технологических сред и автоматизированный лазерный комплекс для его осуществления.

Ключевые слова: лазер, анализ, технологическая среда, параметры, комплекс.

RESEARCH INTO PROCESS FLUIDS USING LASER PHASE ANALYSIS

I.N. Shiganov, D.M. Melnikov

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
e-mail: inshig@bmstu.ru; Daenoor@russia.ru

The article considers interactions between laser emission and process fluids surfaces during their solidification. Having studied the phase transition features, the authors propose a simplified model of crystallization of the process fluids containing paraffin. The model is compared with the experimental study using the laser phase analysis method. The model includes three main stages: amorphization, mixed phase, and crystallization, which are described in the article. The method of controlling the parameters of the process fluid phase transitions by means of laser emission is proposed. The method is versatile in terms of optical transparency of the samples, which became possible due to the analysis of laser emissions reflected from their surfaces, but not those penetrating the layer. Based on the experiments the authors suggest both a rapid analysis of process fluids and an automated laser set for its implementation.

Keywords: laser, analysis, process fluid, parameters, automated system.

Контроль качества нефтепродуктов и других технологических сред является необходимой операцией перед любым их использованием в двигателях, машинах и механизмах, а также в процессе эксплуатации. В производственных условиях часто возникает необходимость экспресс-анализа для сокращения времени и средств.

В промышленности используется достаточно много методов анализа сред [1, 2]. Наиболее надежными методами контроля компонентного состава сред являются спектроскопические методы [3]. Однако они не могут использоваться для экспресс-анализов по нескольким причинам: спектрофотометры достаточно дороги, высоки требования к их размещению и обслуживанию, для эксплуатации необходим специально подготовленный персонал. Решением этой проблемы может быть применение лазерного экспресс-контроля.

Для создания комплексного лазерного метода экспресс-контроля был использован показатель изменения сигнала лазерного излучения при отражении от поверхности материала, претерпевающего фазовые превращения в процессе охлаждения вплоть до замерзания [4]. Известно, что характеристики фазовых переходов — это информативный показатель состава и состояния среды [5, 6]. Для описания взаимодействия лазерного излучения с веществом, претерпевающим фазовые превращения, были рассмотрены существующие теории застывания технологических нефтепродуктов [7, 8]: классическая схема кристаллизации, мицеллярная и сольватационная теории.

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 и разных видов ромбической решеток. При разных режимах охлаждения материала кристаллы могут расти по-разному. Для парафинов также характерно мезоморфное состояние. В определенном 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 нерастворенные 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

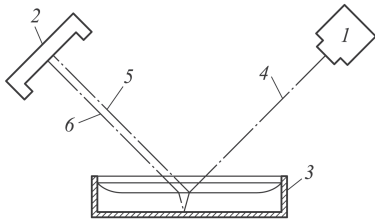


Рис. 1. Оптическая схема прибора:

1 и 2 — источник и приемник излучения; 3 — кювета с исследуемой средой; 4 — лазерный луч от источника; 5 — лазерный луч, отраженный от поверхности среды

процесса — стеклование и кристаллизацию. В зависимости от состава среды степень влияния этих процессов может меняться. Изменение состава всегда ведет к изменению механизма застывания материала. Из этого следует, что фиксация характера взаимодействия лазерного излучения с поверхностью вещества, претерпевающего фазовые превращения при застывании, может служить инструментом определения его технологических параметров.

Для реализации этого метода был создан прибор, оптическая схема которого показана на рис. 1.

Было установлено, что для точного замера зеркальной составляющей отраженного лазерного излучения необходимо выполнение следующих условий: излучение не должно экранироваться стенками кюветы, т.е. углы падения и отражения не должны быть слишком малы; диаметр кюветы должен быть достаточным, чтобы лазерное излучение, падающее на поверхность образца, не попадало в область мениска у края кюветы; отраженное от дна кюветы и от поверхности лазерное излучение должно полностью восприниматься фоточувствительной поверхностью приемника излучения; схема расположения приборов должна обеспечивать минимальные размеры конструкции, так как зона контроля входит в термостатический блок, расширение которого снижает диапазон температур исследования. Реализация этих условий дала возможность определить оптимальные характеристики прибора:

Длина волны лазерного излучения, нм	650
Оптимальный угол расположения источника света и обратный ему угол расположения приемника отраженного света, град	27
Угол расположения приемника рассеянного света, град	90
Диаметр кюветы, мм	не менее 10
Высота кюветы, мм	от 7 до 8
Толщина исследуемого слоя материала в кювете, мм	не менее 5
Температура охлаждения образцов, °С	до -50

Для оценки погрешности измерений был разработан способ обработки экспериментальных данных по методу скользящей средней. Метод использует функцию управления (изменения) данными на основе измерений некоторого числа предыдущих точек. Оптимальная функция управления была выбрана экспериментально и может быть представлена в следующем виде:

$$U = k(X_{(i+1)cp} - X_{icp}),$$

где $X_{i\text{cp}}$ — среднее значение n элементов до текущей точки; $X_{(i+1)\text{cp}}$ — 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 на 40 % относительную погрешность измерений от исходной.

На рис. 2 приведена зависимость изменения отраженного сигнала от снижения температуры для летнего дизельного топлива, полученная по разработанному методу.

Анализ результатов исследований, представленных на рис. 2, позволил описать механизм застывания жидких нефтесодержащих технологических сред. На начальном этапе при температурах до $-6,7^\circ\text{C}$ заметной потери текучести не наблюдается, т.е. процесс кристаллизации еще не начался. Далее, при температуре $-12,3^\circ\text{C}$ происходит активный рост кристаллов парафинов, помутнение материала, снижается подвижность материала, увеличивается вязкость. Данный этап можно охарактеризовать как смешанный — кристаллизации и стеклования. Начиная от температуры $-12,3^\circ\text{C}$ доминирующую роль в процессе застывания топлива уже играют кристаллы парафинов. Парафины кристаллизуются в широком диапазоне температур и этот процесс преимущественно линейный. В течение времени снижения температуры до -16°C кристаллы парафинов полностью кристаллизуются, оптическая плотность падает, образец светлеет для используемого оптического излучения. В этот момент можно говорить о полном застывании образца.

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

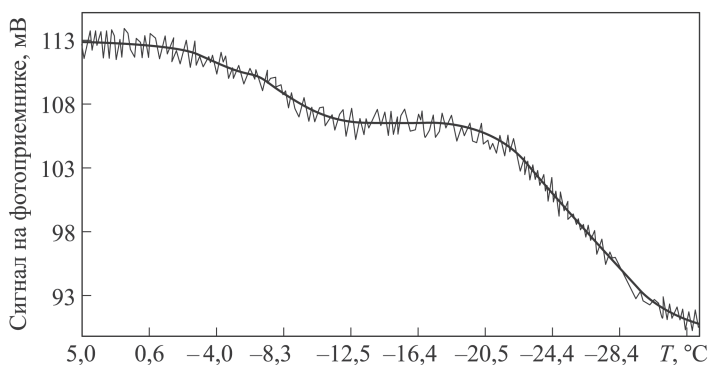


Рис. 2. Зависимость изменения отраженного сигнала от снижения температуры для летнего дизельного топлива

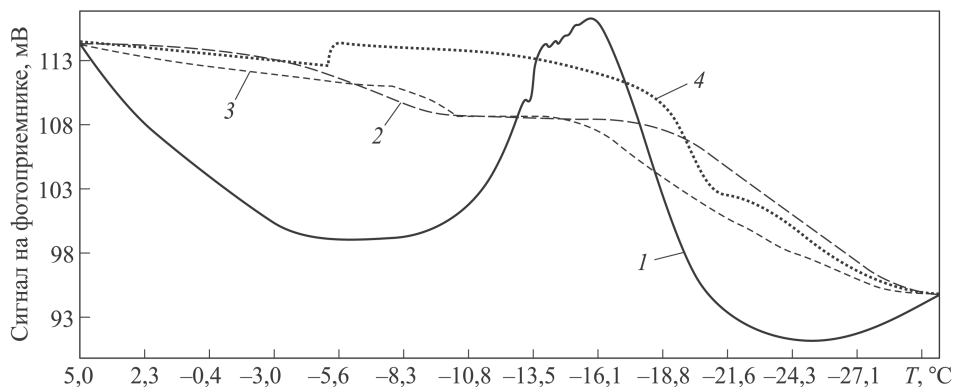


Рис. 3. Зависимости изменения отраженного сигнала при различных скоростях охлаждения для дизельного топлива:

1 — 2 °C/мин; 2 — 5 °C/мин; 3 — 10 °C/мин; 4 — 15 °C/мин

элементарных объектов в нефтепродуктах влияет на значения рассеянного оптического сигнала, вплоть до изменения типа рассеяния.

На рис. 3 показаны зависимости изменения отраженного сигнала для дизельного топлива, полученные при разных скоростях охлаждения.

Заметно отличие характера поведения кривых, что в значительной степени влияет на точность получаемых значений. На основе 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 °C/мин. Относительная погрешность на таких скоростях охлаждения поддерживается на уровне 2,2%, и смещения границ фаз не наблюдается. При скоростях охлаждения менее 7 °C/мин происходят изменения физического процесса застывания материала, что приводит к неточности определения границ фазовых температурных превращений. На скоростях охлаждения более 12 °C/мин резко снижается точность получаемых данных.

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

Для реализации метода создан экспресс-комплекс проведения контроля качества жидких нефтепродуктов [9]. Комплекс позволяет анализировать как оптически прозрачные, так и оптически непрозрачные нефтепродукты. Время одного анализа составляет не более 3 мин. Прибор является компактным, имеет возможность автономного питания и работает в паре с нетбуком. Это дает возможность проводить анализ нефтепродуктов непосредственно на месте забора пробы. На рис. 4 показан внешний вид комплекса.



Рис. 4. Внешний вид лазерного комплекса экспресс-анализа технологических сред

Технические характеристики комплекса

Длина волны источника, на которой проводятся измерения, нм...	650
Объем исследуемой жидкости, мкл.....	от 400 до 800
Стабильность измерения температур двумя термопарами, °С.....	±0,5
Время выхода источника лазерного излучения на стабильный режим генерации, с	не более 30
Габаритные размеры прибора, мм.....	450×250×250
Масса прибора, кг.....	не более 5
Поддерживаемые скорости охлаждения/нагрева образцов с дискретностью 1 °С, °С/мин.....	от 2 до 15

Он состоит из собственно прибора и нетбука, с которого осуществляется управление. Основной узел прибора — термостатический блок (рис. 5) , в котором располагается кювета с образцом, холодильник в виде элемента Пельтье, источник и приемники излучения.

Температура измеряется двумя термопарами — одной на поверхности элемента Пельтье, другой — внутри образца. Первая термопара нужна как элемент контроля скорости охлаждения, вторая измеряет температуру образца. Такое разделение необходимо для нивелирования таких эффектов, как скрытая теплота плавления (при плавлении кристаллов температура образца в какой-то момент перестает расти), чтобы не искажались данные исследования.

В настоящее время для данного комплекса разработаны методики оценки оводненности масел и дизельного топлива, вязкости масел и механических примесей в бензинах и дизельных топливах [10].

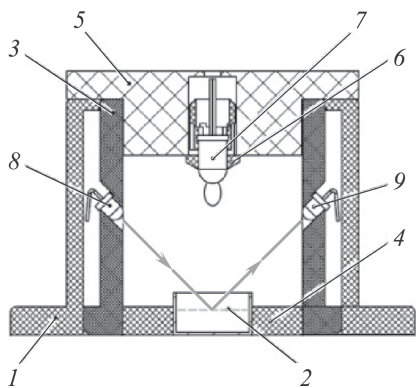


Рис. 5. Схема устройства оптического узла комплекса:

1 — обойма; 2 — тигель; 3 — внутренняя обойма; 4 — изолятор; 5 — крышка обоймы; 6 — держатель PIN-фотодиода; 7 — PIN-фотодиод; 8 — фототранзистор; 9 — лазерный источник

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

3. Разработан экспресс-метод и автоматизированный лазерный комплекс для анализа качества нефтесодержащих технологических сред.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 14-19-01216.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левин А.Я. Новые лабораторные методы оценки качества моторных масел // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 2. С. 50–51.
2. Кузьмин Н.А., Пачурин Г.В., Кузьмин А.Н. Анализ отложений в автомобильных двигателях // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 1. 226 с.
3. Шарифуллин А.В., Хамидуллин Р.Ф., Байбекова Л.Р. Исследование структуры компонентов АСПО методом ИК-спектроскопии // Исследовано в России. Электронный журнал. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/006.pdf>, 2005. № 6. С. 22–24.
4. Шишкин Ю.Л. Прибор “Фазафот” для определения низкотемпературных свойств нефтепродуктов // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. С. 48–52.
5. Lenise C. Vieira, Maria B. Buchuid, Elizabete F. Lucas. Evaluation of pressure on the crystallization of waxes using microcalorimetry // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. Vol. 111. Iss. 1. P. 583–588.
6. Слюняева Р.З. Взаимосвязь строения молекул и физико-химических свойств *n*-алканов // Химия и технология топлив и масел. 1981. № 3. С. 53–55.
7. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. М.: Техника, 2000. 336 с.
8. Mal'tseva E.V., Bogoslovskii A.V., Yudina N.V. Application of the low-frequency vibratory method for determining the paraffin crystallization onset in dispersed petroleum systems // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. Vol. 85. Issue 5. P. 751–754.

По мере необходимости могут быть разработаны и другие методики экспресс-анализа нефтесодержащих сред.

Заключение. 1. Показано, что эффективным критерием оценки качества нефтесодержащих технологических сред является значение сигнала отраженного лазерного излучения, взаимодействующего с охлажденным до температур застывания материалом.

2. На основе моделирования процессов кристаллизации нефтесодержащих сред предложено в качестве основного информативного показателя использовать анализ их помут-

9. Шиганов И.Н., Григорьянц А.Г., Мельников Д.М., Шишкин Ю.Л. Программно-аппаратный комплекс для определения эксплуатационных свойств жидких и твердых нефтепродуктов // *Технология машиностроения*. № 11. 2011. С. 68–71.
10. Шиганов И.Н., Мельников Д.М. Определение вязкости моторного топлива методом лазерного фазового анализа // *Технология машиностроения*. 2013. № 10. С. 47–50.

REFERENCES

- [1] Levin A.Ya. New laboratory methods for assessing motor oil quality. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 2006, no. 2, pp. 50–51 (in Russ.).
- [2] Kuz'min N.A., Pachurin G.V., Kuz'min A.N. Analysis of Deposits in Automobile Engines. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2014, no. 1. 226 p. (in Russ.).
- [3] Sharifullin A.V., Khamidullin R.F., Baybekova L.R. Investigation of the Structure of the ARPS Components by IR Spectroscopy. *Jelekt. Nauchn. Izd. Issledovano v Rossii* [El. Sc. Publ. Investigated in Russia]. 2005, no. 6, pp. 22–24. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/006.pdf>
- [4] Shishkin Yu.L. The Phazaphot instrument for determination of the low-temperature properties of petroleum products. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 2006, no. 1, pp. 48–52 (in Russ.).
- [5] Lenise C. Vieira, Maria B. Buchuid, Elizabete F. Lucas. Evaluation of pressure on the crystallization of waxes using microcalorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, vol. 111, iss. 1, pp. 583–588.
- [6] Slyunyaeva R.Z. Relationship between molecular structure and physicochemical properties of *n*-alkanes. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 1981, no. 3, pp. 53–55 (in Russ.).
- [7] Tumanyan B.P. Nauchnye i prikladnye aspekty teorii neftnyanikh dispersnykh system [Scientific and Applied Aspects of the Theory of Oil Disperse Systems]. Moscow, Tekhnika Publ., 2000. 336 p.
- [8] Mal'tseva E.V., Bogoslovskii A.V., Yudina N.V. Application of the low-frequency vibratory method for determining the paraffin crystallization onset in dispersed petroleum systems. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, iss. 5, pp. 751–754 (in Russ.).
- [9] Shiganov I.N., Grigor'yants A.G., Mel'nikov D.M., Shishkin Yu.L. The Fazafot hardware-software complex for end-use test of hydrocarbon oils and solid petroleum products. *Tekhnologiya mashinostroeniya*, 2011, no. 11, pp. 68–71 (in Russ.).
- [10] Shiganov I.N., Mel'nikov D.M. Motor fuel viscosity test by the method of laser phase analysis. *Tekhnologiya mashinostroeniya*, 2013, no. 10, pp. 47–50 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 19.03.2015

Шиганов Игорь Николаевич — д-р техн. наук, профессор МГТУ им. Н.Э. Баумана, автор около 200 научных работ в области лазерной обработки, взаимодействия лазерного излучения с веществом.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, Москва, 105005, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Shiganov I.N. — D.Sc. (Eng.), Professor of Engineering, Bauman Moscow State University, author of over 200 research publications in the fields of laser treatment, laser ray and substance interaction.

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumannskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Мельников Дмитрий Михайлович — ассистент кафедры “Лазерные технологии в машиностроении” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор семи научных работ в области лазерной обработки, взаимодействия лазерного излучения с веществом, лазерного анализа жидкостей.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, Москва, 105005, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Melnikov D.M. — Assistant Lecturer, Department of Laser Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University, author of seven research publications in the fields of laser treatment, laser ray and substance interaction, laser analysis of liquids.

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Шиганов И.Н., Мельников Д.М. Исследование технологических сред методом лазерного фазового анализа // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2015. № 4. С. 100–108.

Please cite this article in English as:

Shiganov I.N., Melnikov D.M. Research into process fluids using laser phase analysis. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Mech. Eng.], 2015, no. 4, pp. 100–108.