

## **ПОГРУЖНОЙ ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ ДАТЧИК ДЛЯ КОНТРОЛЯ ДОЛИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТАХ**

*Анатолий Иванович Пеньковский*

АО «Швабе – Технологическая лаборатория», 420075, Россия, г. Казань, ул. Липатова, 37, начальник НПО-430, e-mail: mail@shvabe-techlab.ru

*Маргарита Васильевна Фаттахова*

АО «Швабе – Технологическая лаборатория», 420075, Россия, г. Казань, ул. Липатова, 37, инженер-конструктор; Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева, 420111, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 10, аспирант, e-mail: mail@shvabe-techlab.ru

*Антон Андреевич Игнатьев*

АО «Швабе – Технологическая лаборатория», 420075, Россия, г. Казань, ул. Липатова, 37, инженер-электроник, e-mail: mail@shvabe-techlab.ru

Представлен новый способ экспрессной оценки доли ароматических углеводородов в светлых нефтепродуктах, показана конструкция погружного поляриметра и принцип его работы. Поляриметр может найти широкое применение в лабораториях нефтеперерабатывающих заводов, нефтебаз, а также в научно-исследовательских организациях.

**Ключевые слова:** линейно поляризованный свет, угол поворота плоскости поляризации света, поляриметр, продольное магнитное поле.

## **IMMERSION POLARIMETRIC DETECTOR FOR CONTROL OF THE SHARE AROMATIC HYDROCARBONS IN LIGHT OIL PRODUCTS**

*Anatoly I. Penkovsky*

JSC Shvabe – Technological Laboratory, 37, Lipatov St., Kazan, 420075, Russia, Chief of CPD-430, e-mail: mail@shvabe-techlab.ru

*Margarita V. Fattakhova*

JSC Shvabe – Technological Laboratory, 37, Lipatov St., Kazan, 420075, Russia, Engineer-Constructor; Kazan National Research Technical University A. N. Tupolev, 10, K. Marx Prospekt St., Kazan, 420111, Russia, Ph. D. Student, e-mail: mail@shvabe-techlab.ru

*Anton A. Ignatjev*

JSC Shvabe – Technological Laboratory, 37, Lipatov St., Kazan, 420075, Russia, Electronic-Engineer, e-mail: mail@shvabe-techlab.ru

New method for express estimation of the share aromatic hydrocarbons in light oil products are presented. The design of an immersion polarimeter and operational principle are shown. The polarimeter can find wide application in laboratories of oil refineries, oil depots and also in the research organizations.

**Key words:** linearly-polarized light, faraday rotation angle, polarimeter, dilatational magnetic field.

## *Введение*

Целью данной работы являются поиск и реализация нового способа оценки доли ароматических углеводородов в светлых нефтепродуктах, который отличался бы экспрессностью, а также разработка портативного устройства на основе этого метода, с малым потреблением энергии и одновременно высокой точностью измерений.

Число индивидуальных углеводородов в нефтепродуктах может достигать нескольких сотен [1]. Многокомпонентность нефтепродуктов затрудняет процесс экспрессного контроля их физико-химических свойств, например, эксплуатационных характеристик моторных топлив. Часто многокомпонентную смесь нефтепродуктов представляют в виде нескольких фракций (парафинонафтеновой, олефиновой, ароматической), объединенных близкими физико-химическими свойствами такими, как плотность  $d$ , показатель преломления  $n_\lambda$ , дисперсия ( $n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$ ), диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и т. д.

Ароматическая составляющая в углеводородных смесях во многом определяет потребительские свойства нефтепродукта. Поэтому оценка доли ароматических составляющих в таких нефтепродуктах, как моторные топлива, является актуальной задачей.

Обычно долю ароматических углеводородов, например, в бензинах, определяют газохроматографическим методом [2]. Для этого требуется много времени и дорогостоящее оборудование, не приспособленное для работы в непрерывном потоке продукта. Известны другие экспрессные физические методы. Удобным и информативным является рефрактометрический способ с использованием рефракционной дисперсии света [1, 3].

В работах д.х.н. Николаева В. Ф. [4, 5] показан способ определения суммарного содержания ароматических углеводородов в нефтяных фракциях и светлых нефтепродуктов, основанный на эффекте Коттона – Муттона, когда на исследуемый продукт воздействуют поперечным магнитным полем. Для осуществления способа требуется наличие длинных кювет и высокой напряженности магнитного поля (десятки эрстед), а также громоздких магнитов.

Так как процесс исследования качества светлых нефтепродуктов требует больших затрат времени и ресурсов, возникла необходимость в применении экспрессных методов оценки главных параметров качества топлива, для чего «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» разработал предварительный стандарт ПНСТ 155-2016, который был утвержден и введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 октября 2016 г.

## *Методы и материалы*

В АО «Швабе – Технологическая лаборатория» разработан новый способ экспрессной оценки доли ароматических углеводородов в светлых нефтепродуктах [6], при котором на нефтепродукт воздействуют продольным магнит-

ным полем, вектор напряженности  $\vec{H}$ , которого направлен вдоль распространения линейно поляризованного света. Свет пропускают через нефтепродукт в прямом и обратном направлениях четное число раз, регистрируют угол поворота плоскости поляризации света  $\alpha_x$  (эффект Фарадея), сравнивают его с известной величиной угла поворота плоскости поляризации химически чистого толуола  $\alpha_{\text{тол}}$ , измеренного при тех же условиях напряженности магнитного поля и длины пути света в нефтепродукте, а затем определяют долю ароматических углеводородов  $V_{ap}$  в нефтепродукте согласно уравнению

$$V_{ap} = C(\alpha_x / \alpha_{\text{тол}}) + D = CK_T + D,$$

где  $\alpha_x$ ,  $\alpha_{\text{тол}}$  – углы поворота плоскости поляризации света исследуемого нефтепродукта толуола, измеренные в одинаковых условиях;  $C$ ,  $D$  – градуировочные коэффициенты;  $K_T = \alpha_x / \alpha_{\text{тол}}$  – толуольный коэффициент.

Структурная схема датчика показана на рис. 1.

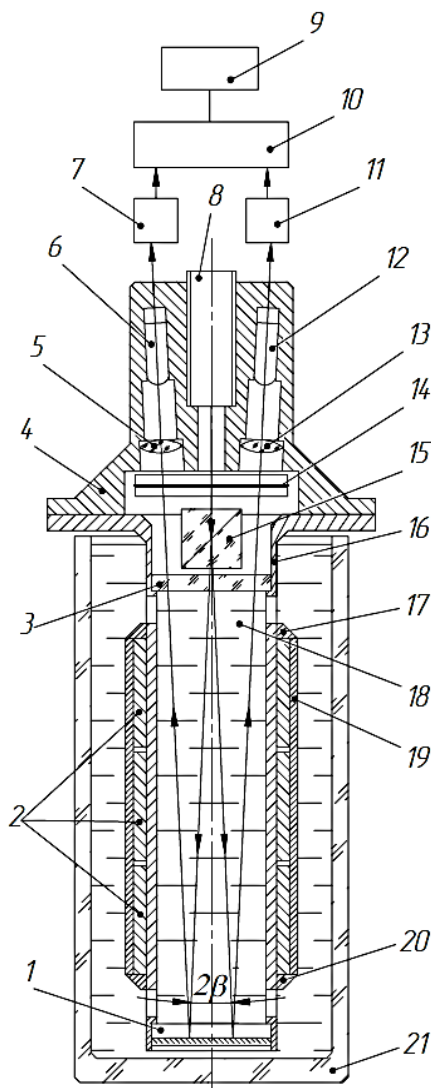


Рис. 1. Структурная схема погружного поляриметрического датчика

Монохроматический, коллимированный и частично поляризованный пучок света от лазерного модуля 8 (рис. 1) проходит поляризатор 14, становится линейно поляризованным с азимутом поляризации  $+45^\circ$  (или  $-45^\circ$ ) по отношению к плоскостям пропускания призмы Волластона 15, разделяется призмой на два одинаковые по интенсивности пучка света с взаимно ортогональными азимутами поляризации, которые проходят кювету 16 с исследуемым веществом 18, отражаются от зеркала 1, повторно проходят исследуемое вещество 18, поляризатор 14, собираются линзами 5, 13 и воспринимаются фотоприемниками 6 и 12.

Под воздействием продольного (аксиального) магнитного поля постоянного магнита 18 в исследуемом веществе 7 происходит эффект поворота плоскости поляризации линейно поляризованного света в каждом пучке на угол:

$$\alpha = \vec{H}V2L, \quad (1)$$

где  $\vec{H}$  – вектор напряженности продольного магнитного поля;  $V$  – постоянная Верде исследуемого вещества 18;  $2L$  – путь, пройденный светом в исследуемом веществе в кювете 16 длиной  $L$ .

Зависимость интенсивности света  $I_1$  и  $I_2$ , воспринимаемых фотоприемниками 6, 12, от угла поворота плоскости поляризации  $\alpha$  исследуемым веществом 18 можно найти по первым параметрам векторов Стокса  $\vec{V}_{e1}$  и  $\vec{V}_{e2}$  после перемножения матриц Мюллера, характеризующих воздействие каждого элемента оптики на поляризованный свет согласно уравнению:

$$[M_n]_{45^\circ} [M_7] [M_7] [M_B]_0 [M_n]_{45^\circ} \vec{V}_i = V_{e_{1,2}}, \quad (2)$$

где  $\vec{V}_i$  – вектор Стокса, характеризующий свет от источника 8;

$$[M_n]_{45^\circ} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{– матрица поляризатора 14;}$$

$$[M_B]_{0^\circ, 90^\circ} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \pm 1 & 0 & 0 \\ \pm 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{– матрица призмы Волластона 1,}$$

(+) для лучей с горизонтальной поляризацией, а (–) для вертикальной;

$$[M_7] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\alpha & \sin 2\alpha & 0 \\ 0 & -\sin 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{– матрица исследуемого вещества 18,}$$

на которое воздействует магнитное поле магнита 2.

Частично поляризованный свет от источника 8 можно представить вектором Стокса

$$\vec{V}_i = I_0 \begin{bmatrix} 1 \\ p \sin 2\gamma \\ p \cos 2\gamma \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

где  $I_0$  – интенсивность света, излучаемая источником 1;  $p$  – степень поляризации света от источника 1;  $\gamma$  – азимут преимущественной частичной поляризации.

Азимут  $\gamma$  преимущественной поляризации света  $I_0$  от источника, выполненного в виде лазерного модуля, может изменяться при изменениях температуры и тока питания. Пропуская такой свет через линейный поляризатор 14, происходит стабилизация состояния поляризации света, падающего на призму Волластона 15.

Так, умножая матрицу  $[M_n]_{45^\circ}$  на вектор  $\vec{V}_i$  получаем новый вектор

$$0,5I_0(1 - p \cos 2\gamma) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (4)$$

который характеризуется стабильным азимутом линейной поляризации  $45^\circ$  и не зависит от изменения азимута преимущественной поляризации  $\gamma$  и степени поляризации  $p$  источника света 8, так как  $\gamma$  и  $p$  влияют только на величину интенсивности света, а не на состояние поляризации падающего на призму Волластона 15 света.

Фотоприемники 6, 12 воспринимают интенсивности пучков света  $I_1$  и  $I_2$ , которые характеризуются первыми параметрами вектора Стокса, т. е.:

$$I_1 = 0,125I_0(1 + p \cos 2\gamma)(1 - \sin 4\alpha); \quad (5)$$

$$I_2 = 0,125I_0(1 + p \cos 2\gamma)(1 + \sin 4\alpha). \quad (6)$$

Усилители 7, 11 работают в линейном режиме, поэтому на их выходах сигналы в виде потенциалов сигналов  $U_1$  и  $U_2$  пропорциональны интенсивностям света  $I_1$  и  $I_2$ .

В электронном блоке 10 вычисляются: отношение разности сигналов  $U_1$  и  $U_2$  к сумме этих сигналов

$$Q = \frac{U_1 - U_2}{U_1 + U_2} \equiv \frac{0,25I_0(1 + p \cos 2\gamma) \sin 4\alpha}{0,25I_0(1 + p \cos 2\gamma)} = \sin 4\alpha, \quad (7)$$

искомый угол поворота плоскости поляризации

$$\alpha = 0,25 \arcsin Q,$$

а также процентное содержание ароматических углеводородов в светлых нефтепродуктах

$$C \% = 100 \frac{\alpha_x - \alpha_{ПН}}{\alpha_{ар} - \alpha_{ПН}} K_m, \quad (8)$$

где  $\alpha_x$  – измеренный угол поворота плоскости поляризации света исследуемым веществом 18 при напряженности поля  $\vec{H}$  магнита 2 и длине пути  $2L$ , пройденном светом в кювете 16 длиной  $L$ ;  $\alpha_{ар}$ ,  $\alpha_{ПН}$  – априори известные усредненные значения углов поворота плоскости поляризации света ароматических и парафино-нафтеновых составляющих, измеренные при тех же значениях  $\vec{H}$  и  $2L$ ;  $\vec{H}$  – тарировочный коэффициент, зависящий от типа нефтепродукта.

Для получения достоверных результатов измерений доли ароматических углеводородов в светлых нефтепродуктах предлагаемый поляриметр тарируется по известным эталонам. В качестве эталонов можно использовать химически чистый н-гептан – типичный представитель парафиновых углеводородов (постоянная Верде  $V_{геп} = 0,0125$  мин/э см), химически чистый толуол (постоянная Верде  $V_{тол} = 0,0269$  мин/э см) – типичный представитель ароматических углеводородов, а также 50 %-ный раствор толуола в н-гептане (постоянная Верде  $V_{гт} = 0,0197$  мин/э см).

Суть тарировки в том, что после сборки поляриметра в его кювету 16, т. е. в стакан 21 (рис. 1) заливают последовательно химически чистые н-гептан, и толуол. При этом каждый раз значения измеренных углов  $\alpha_{тол}$ ,  $\alpha_{геп}$  в качестве постоянных величин заносятся в процессор электронного блока 10. С целью проверки правильности занесения информации о  $\alpha_{тол}$  и  $\alpha_{геп}$  в кювету 16 (в стакан 21) заливают 50 % раствор толуола в н-гептане. При этом показания индикатора 9 должны быть

$$\alpha = \frac{\alpha_{геп} + \alpha_{тол}}{2}. \quad (9)$$

В дальнейшем в процессе эксплуатации поляриметра значения  $\alpha_{тол}$  и  $\alpha_{геп}$  сохраняются. Тарировочный коэффициент  $K_T$  устанавливаются экспериментально по эталонным образцам конкретной группы прозрачных нефтепродуктов. Следовательно, перед началом измерений доли ароматических углеводородов оператор с помощью меню выбирает режим работы «БЕНЗИН», «КЕРОСИН», «ДИЗТОПЛИВО» и т. д.

## *Результаты*

Основными результатами данной работы являются создание принципиально нового метода экспрессного измерения доли ароматических углеводородов в светлых нефтепродуктах, а также разработка погружного поляриметрического датчика на основе представленного метода.

## *Обсуждение*

Принцип работы предлагаемого датчика основан на эффекте взаимодействия продольного магнитного поля с нефтепродуктом (эффект Фарадея), что является дальнейшим развитием известного способа измерения ароматических углеводородов [4].

Для проявления эффекта Фарадея требуется намного меньшая напряженность магнитного поля по сравнению с напряженностью для реализации эффекта Котона-Мутона, что позволяет строить удобные малогабаритные устройства.

## *Заключение*

Согласно предварительному стандарту ПНСТ 155–2016, описанное в предыдущих разделах устройство может быть применено для экспрессного исследования качества моторных топлив. Преимуществами предлагаемого устройства являются следующие.

Во-первых, предлагаемый поляриметр погружной, т. е. его кювета 16 (рис. 1) находится в исследуемом светлом нефтепродукте 18, имеет отверстия для циркуляции продукта. Этим достигается определенная универсальность его использования. Например, поляриметр может использоваться в лабораториях, когда в качестве резервуара 21 используется обычный стакан, в магистральных трубопроводах, когда требуется непрерывный контроль технологического процесса компаундирования топлив или в резервуарах, например, в баках транспортных средств, в автоцистернах, перевозимое моторное топливо, в цистернах нефтехранилищ и т. д.

Во-вторых, малые габариты и простота конструкции предлагаемого поляриметра позволяют использовать его в качестве датчика, контролирующего долю ароматических углеводородов в прозрачных нефтепродуктах.

В-третьих, использование постоянного магнита в виде набора цилиндрических труб 18 из материала с большой коэрцитивной силой позволяет выполнять погружную часть поляриметра небольшого объема, что приводит к вытеснению малого объема исследуемого нефтепродукта 18 из резервуара (стакана) 21.

В-четвертых, наличие малогабаритного мощного постоянного магнита 2 позволяет снизить энергопотребление до рекордного уровня (менее 5 Вт), а в качестве источника питания использовать миниатюрные аккумуляторы или батарейки.

Предлагаемый поляриметр для контроля доли ароматических углеводородов в светлых нефтепродуктах может найти широкое применение в лабораториях нефтеперерабатывающих заводов, нефтебаз контролирующих организаций, вузов и НИИ.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. – Л. : Изд-во химической литературы, 1960. – 383 с.
2. ГОСТ Р 51941–2002. Бензины. Газохроматографический метод определения ароматических углеводородов.
3. Патент G01N21/43, RU2532638. Способ экспрессной оценки моторных топлив и устройство для его осуществления / Пеньковский А. И., Николаев В. Ф., Боровкова Н. С. – М., 2014. – 8 с.
4. Николаев В. Ф. Автореферат диссертации докт. хим. наук КГТУ. – Казань, 2004. – 38 с.
5. Патент G01N21/23, RU2308021. Устройство для измерения оптической активности и двойного лучепреломления, наведенного магнитным и электрическим полем в светлых нефтепродуктах. – М., 2007. – 10 с.
6. Патент G01N21/01, RU2660388. Способ экспрессной оценки доли ароматических углеводородов в светлых нефтепродуктах и устройство для его осуществления / Пеньковский А. И., Николаев В. Ф. – М., 2016. – 7 с.
7. Николаев В. Ф. и др., Магнитооптический метод определения суммарного содержания ароматических углеводородов в светлых нефтепродуктах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2003. – Вып. 16 (69). – С. 20–23.
8. Патент G01N21/23, RU 2163717. Способ определения суммарного содержания ароматических углеводородов в нефтяных фракциях и светлых нефтепродуктах / Николаев В. Ф., Дияров И. Н. и др. – М., 2000. – 7 с.
9. Табрисов И. И. Состав и свойства светлых нефтепродуктов и их идентификация по рефрактометрическим и магнитооптическим характеристикам : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 2013. – 21 с.
10. Шеклифф У. Поляризованный свет. – М. : Мир, 1965.
11. Волкова Е. А. Поляризационные измерения. – М. : Изд-во стандартов, 1974. – 57 с.
12. Ванюрихин А. И., Герчановская В. П. Оптико-электронные, поляризационные устройства. – Киев : Техника, 1984. – 94–108 с.
13. Бужинский А. Н., Заводчиков Г. И., Клейман В. А. и др. Метод и прибор для измерения постоянной Верде прозрачных сред // Оптико-механическая промышленность. – 1971. – Вып. 3. – С. 27–29.
14. Хейфец Е. М. Новые методы определения химического состава топлив и масел. – М. ; Л. : Гостехиздат, 1950. – 64 с.
15. Пеньковский А. И., Николаев В. Ф., Боровкова Н. С. Новые оптические способы и устройства для анализа качества моторных топлив // Оптический журнал, 2016. – Вып. 4. – С. 63.
16. Николаев В. Ф. Табрисов И. И., Султанова Р. Б. Описание физико-химических свойств трехкомпонентных моделей товарных бензинов // Вест. Казан. технолог. ун-та, 2010. – Вып. 10. – С. 342–349.
17. Табрисов И. И., Николаев В. Ф., Султанова Р. Б. Многомерная идентификация продуктов нефтехимии на основе комплекса интегральных физико-химических методов // Сб. мат. Всеросс. молодежн. конф. с элементами научной школы «Нефть и нефтехимия». – Казань. – 2011. – С. 288–291.



18. Табрисов И. И., Николаев В. Ф. Определение марок автомобильных бензинов с помощью комплекса физико-химических интегральных методов // Мат. VIII Международной конф. «Инновационные нефтехимические технологии – 2012». – Нижнекамск, 2012. – С. 183.

19. Калитеевский Н. И. Волновая оптика : учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1995. – 161 с.

20. Иродов И. Е. Волновые процессы. Основные законы : учеб. пособие. – М. : Бинум, 2006. – 263 с.

© А. И. Пеньковский, М. В. Фаттахова, А. А. Игнатъев, 2019