

УДК 351.861

*Тарасова Г.В., канд. хим. наук, ст. преп.,
Тютюник В.В., канд. техн. наук, ст. науч. сотр.*

Академия гражданской защиты Украины

МОЛЕКУЛЯРНО-ОПТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ, СВЯЗАННЫХ С АВАРИЙНЫМ ИСТЕЧЕНИЕМ ВЗРЫВООПАСНЫХ ГАЗОВ

(представлено д-ром техн. наук Бодянским Е.В.)

В работе представлены результаты исследования возможности метода поляризационно-молекулярной оптики при решении задач мониторинга чрезвычайных ситуаций связанных с аварийным истечением взрывоопасных газов.

Постановка проблемы. Контроль и прогнозирование возникновения чрезвычайных ситуаций (ЧС) на промышленных объектах, которые вызваны выбросами взрывоопасных газов, является актуальной задачей как с социальной, так и с технико-экономической точки зрения.

Особая опасность промышленных объектов подтверждается неблагоприятными специфическими свойствами сырья, которое представляет собой сложную смесь, содержащую, наряду с углеводородами различного строения, растворенные газы метан-бутановой фракции [1].

Статистические данные, полученные в результате анализа причин чрезвычайных ситуаций на объектах промышленности, указывают, что возникновение ЧС связано с нарушением технологических процессов, в частности с утечкой опасных веществ [2].

Таким образом, очевидна необходимость раннего высокоточного обнаружения в реальном масштабе времени чрезвычайных ситуаций на данных объектах.

Анализ последних исследований и публикаций. Надежным способом определения аварийных утечек опасного сырья на промышленных объектах являются методы и средства качественно-количественного контроля газовоздушных сред и установление динамики их состава. Работа последних основана на определении опасных компонентов в составе воздуха производственной среды и скорости роста их концентраций относительно фонового уровня [3 ÷ 4].

Существующие методы газового анализа [5], в зависимости от принципа измерения, условно могут быть разделены на химические, биологические, физико-химические, а также физические. Наиболее распространенными являются физические методы, основанные на зависимости какой-

либо физической характеристики газоздушной смеси от концентрации определяемой компоненты. К таковым следует отнести электрическую проводимость, магнитную восприимчивость, теплопроводность, оптическую плотность, коэффициенты рассеяния и т.д.

Проведенный анализ [6 ÷ 10] методов качественно-количественного контроля многокомпонентных газовых и газоздушных сред показал, что не один из известных и технически реализованных физических методов не отвечает предъявляемым к ним требованиям по таким параметрам, как избирательность, чувствительность, быстродействие при проведении измерений в непрерывном автоматическом режиме. Например, одними из перспективных методов являются масс-спектроскопические, общим достоинством которых является прицезионность, избирательность и высокая чувствительность. Несмотря на это применение масс-спектрометрии для непрерывного контроля газоздушных сред в промышленных условиях, ограничивается технической сложностью и громоздкостью приборов, а также требованием высококвалифицированного обслуживания.

Хроматография также является одним из универсальных методов, предназначенных для определения идентификационного состава многокомпонентных газовых смесей и характеризуется сравнительно простым аппаратным решением. Основным недостатком этого метода является периодичность анализа.

Радиоспектроскопия и люминесценция, как и вышеперечисленные методы, характеризуются высокими метрологическими показателями, но наряду с этим и они предусматривают отбор и подготовку пробы, что ведет к увеличению времени проведения опыта, объему расходуемых материалов, а также к временной дискретности измерений.

Более простые методы анализа, имеющие небольшой предел обнаружения и сравнительно низкую разрешающую способность, не позволяют добиться таких высоких характеристик измерений, хотя некоторые из них и могут быть использованы для автоматического контроля. К таковым следует отнести измерение электрохимических, электрических, а также термодинамических характеристики среды. Созданные на этих принципах устройства применяются для анализа токсичных и отравляющих веществ, а также горючих газов.

Основным недостатком этих средств измерения является низкая чувствительность и разрешающая способность, большая инерционность и ограниченность диапазонов измерения.

Вместе с тем, известные теоретические и экспериментальные результаты исследования газовых и жидкофазных сред методами молекулярной оптики указывают на высокие эксплуатационные, метрологические характеристики этих методов [11 ÷ 12].

Основой предполагаемого решения является эффект электрического двойного лучепреломления (ЭДЛП).

Суть эффекта ЭДЛП заключается в том, что, будучи помещенное в сильное электрическое поле F , оптически изотропное и прозрачное вещество приобретает свойства, аналогичные оптическим свойствам одноосных кристаллов с плоскостью пропускания, направленной вдоль приложенного поля F . Падающий поляризованный луч света, проходя через исследуемую среду с искусственно созданной оптической анизотропией, разделяется на два луча – обыкновенный и необыкновенный, которые имеют различные скорости распространения, определяя этим различие показателей преломления в направлениях параллельном (n_{\parallel}) и перпендикулярном (n_{\perp}) полю F . Измерение разности $n_{\parallel} - n_{\perp}$ и определяет величину ЭДЛП. Очевидна также ее зависимость от состава измеряемой среды [13].

Постановка задачи и ее решение. Молярная константа Керра (${}_m K_{T_0}$) многокомпонентного ($j = \mathfrak{R}$) газовой смеси диэлектрика ($\mathfrak{R} \geq 4$) определяется в ориентационной теории Ланжевена-Борна [14] соотношением

$${}_m K_{T_0} = \sum_{j=1}^{\mathfrak{R}} x_j {}_m K_{T_j}, \text{ где } x_j \text{ и } {}_m K_{T_j} - \text{концентрация и молярная константа}$$

Керра компонент исследуемого газа.

Экспериментально наблюдаемая величина электрического двойного лучепреломления (ЭДЛП) газовой смеси $K_{\mathfrak{E}_0}$ обнаруживает, что

$$K_{\mathfrak{E}_0} \neq \sum_{j=1}^{\mathfrak{R}} x_j K_{\mathfrak{E}_j}, \text{ где } K_{\mathfrak{E}_j} - \text{величина ЭДЛП рассчитываемая по экспери-}$$

ментально определяемой в опыте константе Керра $B_{\mathfrak{E}_j}$ ($K_{\mathfrak{E}_j} = \lambda B_{\mathfrak{E}_j} n(\lambda)_j^{-1}$) компонент смеси (λ – длина волны луча света, зондирующего среду с показателем преломления $n(\lambda)_j$). Данное обстоятельство приводит к несовпадению величины ${}_m K_{T_0}$ с расчетной молярной константой Керра ${}_m K_{P_0}$ смеси:

$${}_m K_{P_0} = M_0 K_{\mathfrak{E}_0} \rho_0^{-1}, \quad (1)$$

где M_0 , ρ_0 – молярная масса и плотность газа. Причина этого, на наш взгляд, заключена в возможном проявлении заметной анизотропии ММВ молекул керровской среды [15, 16].

В этой связи целесообразно провести исследование возможности распространения модифицированной теории диэлектриков и модельного описания внутреннего поля [17] на керровские газовой смеси с целью определения электрооптических параметров (ЭОП) одной из компонент

смеси. Рассмотрим один из вариантов промышленного газа, характеристикой которого является различие концентрацией x_i его компонентов i . Определение поля индукции поляризующего электрического поля действующего в центре молекулы искомой (w -ой) компоненты и ее полной энергии выполним в рамках следующей модели: молекулу аппроксимируем онсагеровской полостью окруженной бесструктурным диэлектриком вплоть до сферы Лоренца за пределами которой – газовая смесь. Сферу Онсагера, содержащую в центре $\vec{\mu}_{0_w}$ – диполь w -ой молекулы в свободном состоянии, заполним континуумом, восприимчивость которого совпадают с восприимчивостью компоненты w и модельно описаны в [18]. Диэлькометрические параметры окружения онсагеровской сферы задаются соответствующими показателями наиболее представительной по концентрации k -ой компонентой газа ($x_k \gg x_i, i \neq k$). Индукция поляризующего внешнего электрического поля \vec{E}^e , действующего в центра шара есть векторная сумма поля полости ($\vec{G} = g_{Лорэн} g_{Онск} g_{uw} \vec{E}^e$) и реактивного поля ($\vec{R} = (f_{uw} + f_{Онск}) \vec{\mu}_0$). При этом g_{uw} и f_{uw} , $g_{Онск}$ и $f_{Онск}$, $g_{Лорэн}$ – коэффициенты поля полости и реактивного поля шара, его окружения и окружения полости Лоренца, определяемые согласно моделей внутреннего поля – [17], Онсагера и Лоренца [19], соответственно.

Ориентационную и индуцированную энергию молекулы (с электрической поляризуемостью – α_w^e) w -той компоненты газовой смеси запишем в виде:

$$\begin{aligned} U_{op} &= -\mu_{0_w}^* Z_1 G^* \\ U_{ind} &= -\alpha_w^e Z_2 G^* / 2 \end{aligned} \quad (2)$$

где:

$$\begin{aligned} G^* &= G / [1 - \alpha_w^e (f_{uw} + f_{Онск})]; \quad \mu_{0_w}^* = \mu_{0_m} / [1 - \alpha_w^e (f_{uw} + f_{Онск})]; \\ Z_1 &= 1 + \alpha_w^e (f_{uw} + f_{Онск}) - \alpha_w^{e^2} f_{Онск} (f_{uw} + f_{Онск}) + \alpha_w^{e^3} f_{Онск} (f_{uw}^2 + f_{Онск}^2); \\ Z_2 &= (1 + \alpha_w^{e^2} f_{Онск}^2). \end{aligned}$$

Молярную константу (${}_m K_{P_w}$) w -ой компоненты газовой смеси, в рамках следующего модельного описания (невзаимодействующие молекулы компоненты w окружены газом гипотетических молекул с концентрацией x_{gr-w}) определим как

$${}_m K_{P_0} = x_w {}_m K_{P_w} + x_{gr-w} {}_m K_{P_{gr-w}}. \quad (3)$$

Отметим, что ЭОП и диэлькометрические показатели газа гипотетических молекул: $B_{\varepsilon_{\text{г-в}}}$, $n_{\text{г-в}}$, $\varepsilon_{\text{г-в}}$, $\rho_{\text{г-в}}$ и $M_{\text{г-в}}$ – величина ЭДЛП, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость, плотность и молярная масса, – определяются соответствующими характеристиками исходной газовой смеси не содержащей исследуемую компоненту. Величина ${}_m K_{P_0}$ (3) рассчитывается по опытной величине (B_{ε_0}) константы Керра смеси; ${}_m K_{P_{\text{г-в}}}$ определяется как ${}_m K_{P_{\text{г-в}}} = \lambda M_{\text{г-в}} B_{\text{г-в}} \rho_{\text{г-в}}^{-1} n(\lambda)_{\text{г-в}}^{-1} F_{\text{Л}}^{o-1} F_{\text{H}}^{e-1}$ с $B_{\text{г-в}}$ – величина ЭДЛП газа гипотетических молекул, $\vec{F}_{\text{Л}}^o$ и \vec{F}_{H}^e – эффективные величины оптического (заданного в виде поля Лоренца) и поляризующего электрического (определяемого предложенной выше моделью) полей.

В [20] задача восстановления ЭОП вещества в бинарной смеси была решена в приближении его конечного разбавления. Данный подход распространим и на наш случай при условии выполнения линейных зависимостей ЭОП (B_{ε_0} – опытно наблюдаемая константа Керра) и диэлькометрических характеристик раствора от концентрации x_w вещества: $B_{\varepsilon_0} = B_{\varepsilon_{\text{г-в}}} (1 + \xi_{\text{г-в}} x_w)$, $\rho_0 = \rho_{\text{г-в}} (1 + \beta_{\text{г-в}} x_w)$, $n(\lambda)_0 = n(\lambda)_{\text{г-в}} (1 + \gamma_{\text{г-в}} x_w)$, $\varepsilon_0 = \varepsilon_{\text{г-в}} (1 + \delta_{\text{г-в}} x_w)$, где ε_0 и $n(\lambda)_0$ – диэлектрическая проницаемость и показатель преломления анализируемой газовой смеси. Молярную константа ${}_m K_{P_w}$ как результат дифференцирования (3) по x_w запишем в виде:

$$\begin{aligned}
 \infty ({}_m K_w) = A \frac{3\lambda n(\lambda)_{\text{г-в}}^2 B_{\text{г-в}} M_{\text{г-в}}}{(g_{u_w} g_{\text{Онк}} g_{\text{Лор}})^2 (n_{\text{г-в}}^2 + 2) \rho_{\text{г-в}}} & \left\{ 1 + \xi_{\text{г-в}}^* + \gamma_{\text{г-в}}^* \frac{2 - n_{\text{г-в}}^2}{n_{\text{г-в}}^2 + 2} - \right. \\
 - \beta_{\text{г-в}}^* - 2 \left[(g_{u_{\text{г-в}}} g_{\text{Онк}_{\text{г-в}}})^2 - (g_{u_w} g_{\text{Онк}})^2 \right] & \left. \left(\frac{d}{dx_2} \ln g_{\text{Лор}} \right)_{x_w \rightarrow 0} \right\} \quad (5)
 \end{aligned}$$

где $\xi_{\text{г-в}}^*$, $\beta_{\text{г-в}}^*$, $\gamma_{\text{г-в}}^*$, $\delta_{\text{г-в}}^*$ – экстраполяционные значения (при $x_w = 0$) коэффициентов $\xi_{\text{г-в}}$, $\beta_{\text{г-в}}$, $\gamma_{\text{г-в}}$, $\delta_{\text{г-в}}$ измеренных в диапазоне концентраций x_w ; $A = \left[1 - \alpha_w^e (f_{u_w} + f_{\text{Онк}_w}) \right]^3 / Z_{1_w}^2$.

Методика опытной проверки, приведенной выше теории, включала два этапа – исследование возможностей метода ЭДЛП в контроле опасной компоненты в модельной газовой смеси и промышленного газа в составе воздуха. Первый этап исследований состоял в следующем. Составленный четырехкомпонентный растворитель включал следующие органические соединения: $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$, спектральная чистота которых контролировалась спектральной аппаратурой фирмы Perkin Elmer: "Lambda-9" (УФ и видимый диапазон) и " FTJR 170X " (ИК-диапазон). Концентрация

растворенной компоненты (CH_4) контролировалась ХМС фирмы Finnigan – "Finnigan MAT B-461". Диэлькометрические характеристики "растворителя" – ($\mathfrak{R} - w$), растворенной компоненты – (w) и раствора в диапазоне концентраций растворенной компоненты определялись на стандартной аппаратуре физико-химического и аналитического анализа. Величина ЭДЛП – $B_{\mathfrak{O}}$ измерялась методом двулучевой компенсации (при $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ зондирующего излучения) на установке с фотоэлектрической регистрацией в диапазоне ($1 \div 0,3$ кВ) низкочастотного поляризующего синусоидальной формы напряжения [21]. Коэффициенты $\xi_{\mathfrak{R}-w}^*$, $\beta_{\mathfrak{R}-w}^*$, $\gamma_{\mathfrak{R}-w}^*$, $\delta_{\mathfrak{R}-w}^*$, входящие в (5) определялись по данным измерений соответствующих показателей "раствора" в диапазоне $5 \div 10$ концентраций вещества CH_4 , обнаруживающего линейные зависимости $B_{\mathfrak{O}}$, ε_0 , $n(\lambda)_0$ и ρ_0 от x_w . Результаты определения минимальной концентрации регистрируемой компоненты при условии ее определения молярной константы Керра в диапазоне амплитуд поляризующего напряжения представлены в табл. 1.

Методика опытной проверки возможностей метода, основанного на использовании эффекта Керра, при решении задач концентрационного контроля газовых и газоздушных сред идентична описанной выше. Анализ проводился для реального промышленного газа растворенного в воздушной смеси. Результаты представлены (рис. 1) в виде графических зависимостей нормированной величины ЭДЛП газа ($\Delta B = \left| \frac{B_{\text{газ}} - B_{\text{возд}}}{B_{\text{возд}}} \right|$) от концентрации газа и величин поляризующего напряжения U .

Таблица 1 – Минимальная концентрация C исследуемого CH_4 в газовой смеси при которой возможна ее идентификация от величины поляризующего напряжения U

U, кВ	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
C, об. %	0,5	0,6	1,1	1,9	2,4	3,5	4,7	5,7

Минимальные концентрационные пределы обнаружения газа в газоздушной среде определяются: электрооптическими характеристиками молекул исследуемой среды, величинами приложенных поляризующих полей и оптических промежутков, а так же разрешающей способностью установки [21]. Как видно из графика, в нашем случае они составили следующие величины – таблица 2.

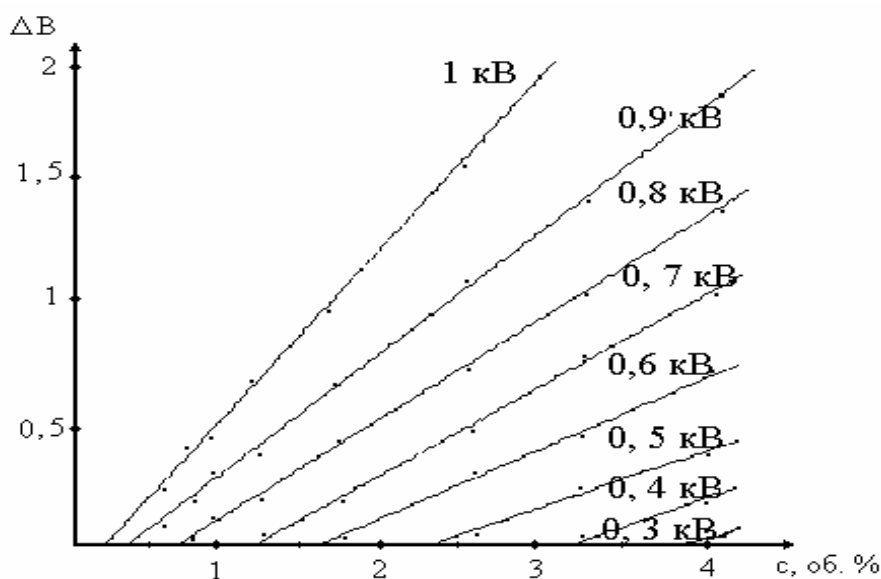


Рис. 1 – Залежність ΔB газу від його концентрації і величини поляризуючого напруги

Таблиця 2 – Минимальная концентрация C исследуемого промышленного газа в воздухе при условии его концентрационного обнаружения от величины поляризующего напруги U

U , кВ	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
C , об. %	0,3	0,4	0,7	1,3	1,6	2,3	3,1	3,8

Выводы. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о возможности и практической значимости метода, основанного на использовании эффекта Керра, в решении задач обнаружения процессов зарождения и развития чрезвычайных ситуаций на объектах нефтегазовой промышленности, а именно контроль начальной стадии утечки взрывоопасных жидкостей и их паров в схемах транспортировки (наземной, воздушной и морской), хранения и переработки. Вместе с тем, достаточно актуальны и задачи экологического мониторинга атмосферы и гидросферы: обнаружение методами молекулярной оптики источников залповых сбросов и выбросов высокотоксичных веществ по данным их следовых концентраций, в том числе и их идентификацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маршалл В. Основные опасности химических производств: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 672 с.
2. Черняховский Э.Р., Шкидченко А.Н., Юматова О.А., Чушкина З.Ю. Применение различных технологий при ликвидации последствий ава-

- рийных разливов нефти, нефтепродуктов и продуктов нефтесодержащих отходов // Пробл. безо. при ЧС. ВИНТИ. – 2005. – вып. 2. – С. 34 – 41.
3. Тютюник В.В. Молекулярно-оптический мониторинг среды возгорания 1. Анализ газов и проблемы пожарной безопасности. Проблемы пожарной безопасности. Сб. научн. тр.– Вып.5.– Харьков: ХИПБ МВС Украины, 1999.– С. 196 –203.
 4. Кириленко В. Обнаружение очагов зарождения пожаров // Охрана труда.-1996.-№10.- С. 32-34.
 5. Примак А.В., Щербань А.Н. Методы и средства контроля загрязнения атмосферы- Киев: Наукова думка, 1980.- С. 95-103.
 6. Васильев В.П. Аналитическая химия- М.: Высшая школа, 1989.- Ч.2.- С. 50-366.
 7. Злотин А.М., Ольхов Е.Н. Определение сверхмалых концентраций химических элементов в многокомпонентных средах // Экология промышленного производства.-1994.-№4.- С. 20-27.
 8. Кузнецов С.О., Ольхов Е.Н., Дугина Л.Е. Современные средства экологического контроля и мониторинга // Экология промышленного производства.-1994.-№2.- С. 18-23.
 9. Сушкевич Е.М., Талов А.В. Особенности технической диагностики взрывоопасных систем // Наука-производству.-1997.-№1.- С. 13-16.
 10. Бейерман К. Определение следовых количеств органических веществ- М.: Мир, 1987.- С. 267-337.
 11. Mantegassa F., Ciardini M., Piazza R., Degiorgio V. The Kerr effect in aqueous dispersions of anisotropic and electrically charged latex particles // J.Phys.: Condens.Matter.- 1992.-v.4.-N.45.- P. 8683-8696.
 12. Huang J.Y., Wu M.H. Nonlinear optical studies of binary mixtures of hydrogen bonded liquids // Phys.Rev.E.-1994.-v.50.-N.5.- P. 3737-3746.
 13. Преждо В.В., Хащина М.В., Замков В.А. Электрооптические исследования в физике и химии. – Харьков: Вища школа. Изд. при ХГУ, 1982. – 152 с.
 14. Langevin P. Sur les birefringences electrique et magnetique // Le Radium. – 1910. – v.7. – P.249 – 260.
 15. Blaszcak Z., Farhoud M. Solute-solvent interaction in aqueous solutions studied by optical Kerr effect // Acta phys. pol. Ser. A. – 1997. – v.91. – N.3. – P. 531 – 542.
 16. Basilevsky M.V., Parsons D.F. An advanced continuum medium model for treating solvation effects: nonlocal electrostatics with a cavity // J. Chem. Phys. – 1996. – v.105. – N.9. – P. 3734 – 3746.

17. Тютюник В.В., Светличная С.Д., Тарасова Г.В., Тюрин С.А. Явление Керра в жидкофазных диэлектриках. Вестник ХГПУ. – Вып. 128. – Харьков: ХГПУ, 2000. – С. 134 – 142.
18. Тютюник В.В., Тарасова Г.В., Тюрин С.А. Молекулярно-оптический мониторинг среды возгорания 2.2. Модификация модели внутреннего поля Онсагера. Проблемы пожарной безопасности. Сб. научн. тр.– Вып.8.– Харьков: АПБУ МВС Украины, 2000.– С. 150 –157.
19. Я.И. Френкель, А.И. Губанов Современное состояние теории поляризации диэлектриков // УФН – 1940. – т.24. – вып.1. – С. 68 – 108.
20. Тютюник В.В., Светличная С.Д., Тарасова Г.В., Тюрин С.А. Явление Керра в бинарных жидкофазных органических соединениях// Системи обробки інформації. – Харків: НАНУ, ПАНМ, ХВУ. – 2001. – Вип. 3 (13). – С. 92 – 101.
21. Тютюник В.В., Говаленков С.В., Тарасова Г.В., Тюрин С.А., Иванов Н.И. Установка Керра – первичный оптоэлектронный преобразователь // Системи обробки інформації. – Харків: НАНУ, ПАНМ, ХВУ. – 2001. – Вип. 2 (12). – С. 172 – 181.

