

DOI: 10.17122/ntj-oil-2018-5-88-94
УДК 543.544

К.Х. Исмаилов (Национальная академия авиации, г. Баку, Азербайджанская Республика), **Р.А. Эминов, М.М. Исмаилов, А.Э. Ибрагимова** (Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика)

ФЛУОРЕСЦЕНТНО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ МОРСКИХ ВОД

Kamal Kh. Ismailov (National Academy of Aviation, Baku, Republic of Azerbaijan), **Ramiz A. Eminov, Maharram M. Ismailov, Arzu E. Ibragimova** (Azerbaijan State Oil and Industrial University, Baku, Republic of Azerbaijan)

FLUORESCENCE-PHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINING THE COMPOSITION OF PETROLEUM POLLUTANTS OF SEA WATER

Введение

В экологическом плане сырая нефть является мощным загрязнителем среды, включая почву, морские, озерные и грунтовые воды. По этой причине задача обнаружения загрязнения среды нефтью и оценки степени загрязнения имеет важность и высокую актуальность.

Цели и задачи

Разработка методики определения состава загрязнителей морских вод при их загрязнении смесью из двух различных типов нефти с использованием флуоресцентного метода.

Результаты

Особенности флуоресцентного излучения различных типов нефти при их лазерном излучении позволяют выработать методы по идентификации типов нефтяных загрязнителей морской воды при ограниченном наборе соответствующей информации.

Background

Ecologically, crude oil is a powerful pollutant of the environment, including soil, sea, lake and ground waters. That is why the task of detecting environmental pollution by oil and assessing the degree of pollution is important and highly relevant.

Aims and Objectives

To develop a methodology for determining sea pollutants composition contaminated by a mixture of two different types of oil using a fluorescent method.

Results

The peculiarities of fluorescent radiation of various types of oil during their laser radiation make it possible to develop methods for identifying types of oil pollutants of sea water with a limited set of relevant information.

Разработана методика определения типа углеводородных загрязнителей морских вод при их загрязнении двумя различными типами нефти с использованием флуоресцентного метода. При этом ставится задача определения как присутствующих в воде типов нефти, так и установления степени загрязнения вод различными типами этого загрязнителя.

A method for determining the type of hydrocarbon pollutants of sea water is developed when they are contaminated by two different types of oil using a fluorescent method. The task is to determine both the types of oil present in the water and to establish the degree of water pollution by various types of this pollutant.

Ключевые слова: морская вода, загрязнение, идентификация, флуоресценция, лазерное излучение

Key words: sea water, pollution, identification, fluorescence, laser radiation

В экологическом плане сырая нефть является мощным загрязнителем среды, включая почву, морские, озерные и грунтовые воды. По этой причине задача обнаружения загрязнения среды нефтью и оценки степени загрязнения имеет важность и высокую актуальность. Одним из методов обнаружения загрязнения среды нефтью и нефтепродуктами является флуоресцентный метод. Метод лазерно-индуцированной флуоресценции широко используется в мониторинге состояния окружающей среды. Вопросы дистанционной флуоресцентной техники измерений, такие как оценка длительности флуоресцентного излучения, исследование эмиссионного флуоресцентного спектра сырой нефти, подробно рассмотрены в работах [1-4].

Целью настоящей статьи является разработка методики определения состава загрязнителей морских вод при их загрязнении смесью из двух различных типов нефти с использованием флуоресцентного метода. Хорошо известно, что явление флуоресценции является следствием эмиссии хромофорных молекулярных соединений оптической радиации при возбуждении их световым лучом определенной длины волны. Согласно [3], диапазон длин волн возбуждающего излучения составляет 300-400 нм, а само флуоресцентное излучение происходит на длинах

волн 400-600 нм. Для спектрофотометрического исследования флуоресцентных свойств различных типов нефти в лабораторных условиях наиболее подходящим растворителем является метилен хлорид, позволяющий более достоверно определить тип нефти. Вместе с тем, в различных участках нефтеперерабатывающих производств, в морских нефтепроизводственных зонах с перекрестной морской перевозкой нефти в нефтеперерабатывающие предприятия морские воды часто загрязняются различными типами нефти, что требует разработки особой методики для определения состава загрязнения морских вод. При этом ставится задача определения как присутствующих в воде типов нефти, так и установления степени загрязнения вод различными типами этого загрязнителя.

Для решения поставленной выше задачи воспользуемся результатами исследований флуоресцентного спектра, полученными при возбуждении различных типов нефти лазерным излучением на длине волны 266 нм.

На рисунке 1 представлены кривые флуоресцентного спектра, полученные при возбуждении смеси лазерным излучением на длине волны 405 нм.

На рисунке 2 приведена функциональная схема иллюстрация установки, использованной для экспериментальных исследований.

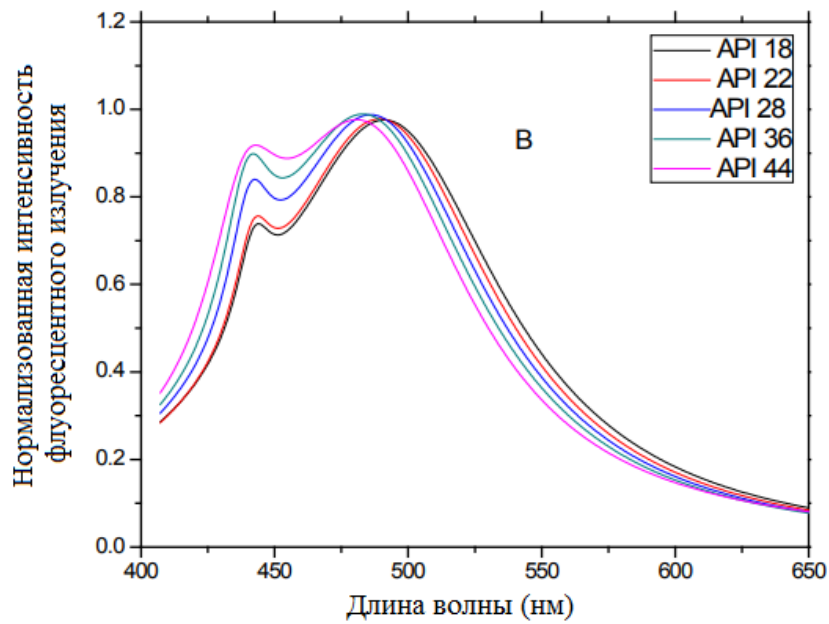
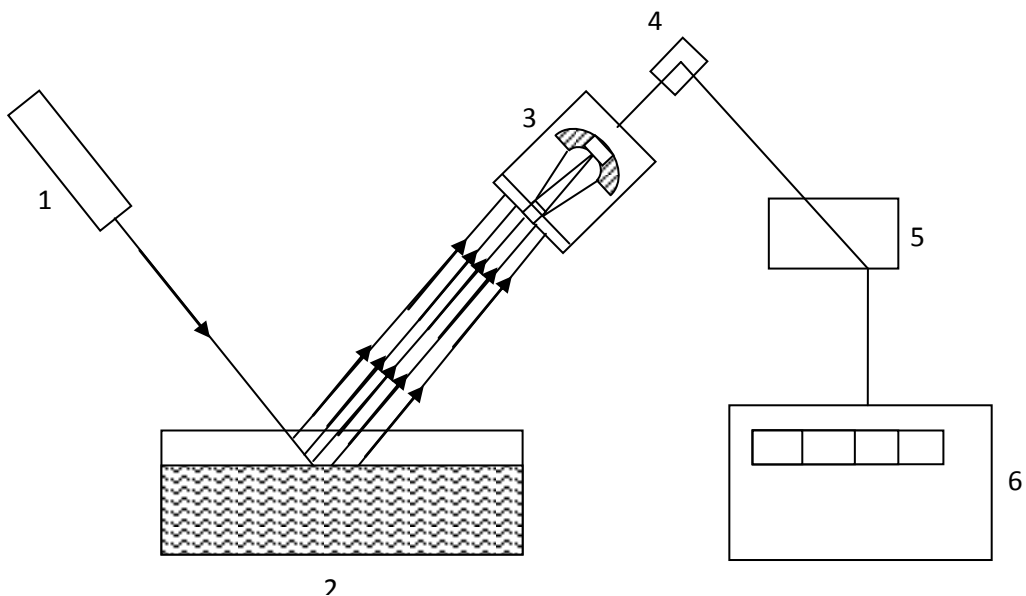


Рисунок 1. Кривые флуоресцентного спектра, полученные при возбуждении различных типов нефти лазерным излучением на длине волны 405 нм



- 1 - лазерный излучатель;
- 2 - сосуд с загрязненной морской водой (на поверхности морской воды имеется свежевылитая двухкомпонентная нефтяная смесь);
- 3 - фотометрическая головка с фильтром;
- 4 - фоточувствительный элемент;
- 5 - усилитель; 6 - вольтметр

Рисунок 2. Блок-схема установки, использованной для экспериментальных исследований

Следует отметить, что сырая нефть является комплексной смесью углеводородных соединений. Эти углеводородные соединения делятся на три основные класса: алканы, циклоалканы и ароматические соединения. Кроме этого, сырая нефть содержит такие тяжелые элементы, как железо, никель и ванадий [5, 6].

Одной из основных характеристик сырой нефти является удельный вес, определяемый как отношение массы определенного объема нефти при 15 °С к массе того же объема морской воды при той же температуре. Этот показатель изменяется от 0,8 (что соответствует 45,3 °API (Американского нефтяного института) до 1,0 (что соответствует 10 °API).

В таблице 1 приведены данные о взаимосвязи °API и удельного веса различных типов нефти, условно обозначенных как А, В, С, D, Е.

Таблица 1. Взаимосвязи количественных оценок удельного веса и °API для различных типов нефти

Условное обозначение	Удельный вес	API
А	0,9437	18,45
В	0,9212	22,10
С	0,8853	28,35
Д	0,8428	36,10
Е	0,8058	44,10

Далее рассматриваются различные ситуации, характерные при проведении экологических исследований по выявлению типов нефтяных углеводородов и их концентраций в морской воде. Считаем, что морская вода загрязнена двумя различными типами нефти.

В таблице 2 приведены характерные признаки рассматриваемых ситуаций.

Конкретно рассмотрим первую ситуацию, когда типы компонент f_1 и f_2 известны, а концентрации неизвестны.

Таблица 2. Характерные признаки рассматриваемых ситуаций

Загрязняющие нефтяные компоненты	Рассматриваемые ситуации					
	1		2		3	
	тип	концентрация	тип	концентрация	тип	концентрация
f_1	известно	неизвестно	неизвестно	известно	известно	неизвестно
f_2	известно	неизвестно	неизвестно	известно	неизвестно	известно

В первой рассматриваемой ситуации в результате проводимых двухволновых измерений можно получить следующие уравнения:

$$I_{f_1}(\lambda_1) \cdot C_{f_1} + I_{f_2}(\lambda_1) \cdot C_{f_2} = a_1, \quad (1)$$

$$I_{f_1}(\lambda_2) \cdot C_{f_1} + I_{f_2}(\lambda_2) \cdot C_{f_2} = a_2, \quad (2)$$

где $I_{f_1}(\lambda_1)$ - флуоресцентный световой поток, исходящий от компоненты f_1 единичной концентрации на длине волны λ_1 ; a_1, a_2 - показания измерительной аппаратуры; $I_{f_2}(\lambda_1)$ - флуоресцентный световой поток, исходящий от компоненты f_2 единичной концентрации на длине волны λ_1 ; C_{f_1} - концентрация компоненты f_1 ; C_{f_2} - концентрация компоненты f_2 .

При известных $I_{f_1}(\lambda_1), I_{f_1}(\lambda_2), I_{f_2}(\lambda_1)$ и $I_{f_2}(\lambda_2)$ концентрации C_{f_1} и C_{f_2} определяются путем решения системы уравнений (1) и (2), используя известные алгебраические методы анализа.

Во второй рассматриваемой ситуации, когда известны C_{f_1} и C_{f_2} , типы нефтяных загрязнителей определяются из следующих соображений. Как видно из кривых флуоресцентных спектров различных типов нефти, представленных на рисунках 1 и 2, каждый тип нефти в диапазоне 450-550 нм, за исключением точек пересечения спектральных линий, однозначно определяется величиной интенсивности излучения на выбранной длине волны, исходящей от загрязнителей единичной концентрации. Следовательно, для любой пары (λ_1, λ_2) , за исключением вышеуказанных длин волн пересечения спектральных линий, справедливы соотношения:

$$I_{f_1}(\lambda_1) = k_1(I_{f_1}, \lambda_1, \lambda_2) I_{f_1}(\lambda_2), \quad (3)$$

$$I_{f_2}(\lambda_1) = k_2(I_{f_2}, \lambda_1, \lambda_2) I_{f_2}(\lambda_2), \quad (4)$$

где при выбранных λ_1 и λ_2

$$k_1(I_{f_1}, \lambda_1, \lambda_2) = const, \quad (5)$$

$$k_2(I_{f_2}, \lambda_1, \lambda_2) = const. \quad (6)$$

С учетом выражений (1) - (6) получаем:

$$k_1(I_{f_1}, \lambda_1, \lambda_2) I_{f_1}(\lambda_2) C_{f_1} + k_2(I_{f_2}, \lambda_1, \lambda_2) I_{f_2}(\lambda_2) C_{f_2} = a_1, \quad (7)$$

$$I_{f_1}(\lambda_2) C_{f_1} + I_{f_2}(\lambda_2) C_{f_2} = a_2. \quad (8)$$

Сначала путем перебора всевозможных коэффициентов $k_1(I_{f_1}, \lambda_1, \lambda_2)$ и $k_2(I_{f_2}, \lambda_1, \lambda_2)$ определяются их значения, при которых обеспечивается совместимость уравнения (7) и (8).

Далее при известных C_{f_1} , C_{f_2} , $k_1(I_{f_1}, \lambda_1, \lambda_2)$ и $k_2(I_{f_2}, \lambda_1, \lambda_2)$, решая систему уравнений (7), (8) относительно $I_{f_1}(\lambda_2)$ и $I_{f_2}(\lambda_2)$, легко можно решить задачу определения типов нефти f_1 и f_2 .

Наиболее сложной ситуацией загрязнения морских вод двухкомпонентным составом нефти является случай, когда известны только показатели спектра одной компоненты и концентрация другой компоненты.

Подробно рассмотрим этот случай.

Уравнения (1) и (2) в этом случае приобретают следующий вид:

$$I_{f_{1x}}(\lambda_1) C_{f_1} + I_{f_2}(\lambda_1) C_{f_{2x}} = a_1, \quad (9)$$

$$I_{f_{1x}}(\lambda_2) C_{f_1} + I_{f_2}(\lambda_2) C_{f_{2x}} = a_2, \quad (10)$$

где $I_{f_{1x}}(\lambda_1)$ - неизвестный показатель спектра первой компоненты на длине волны λ_1 ;

$I_{f_{1x}}(\lambda_2)$ - неизвестный показатель спектра первой компоненты на длине волны λ_2 ;

$C_{f_{2x}}$ - неизвестная концентрация второй компоненты.

В результате суммирования уравнений (9), (10) получим:

$$\frac{[I_{f_{1x}}(\lambda_1) + I_{f_{1x}}(\lambda_2)]}{2} \cdot C_{f_1} + \frac{[I_{f_2}(\lambda_1) + I_{f_2}(\lambda_2)]}{2} \cdot C_{f_{2x}} = \frac{a_1 + a_2}{2}. \quad (11)$$

Если известная компонента f_2 в диапазоне λ_1 - λ_2 имеет линейную характеристику флуоресцентного излучения, то получим:

$$\frac{I_{f_2}(\lambda_1) + I_{f_2}(\lambda_2)}{2} = I_{f_2} \left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} \right). \quad (12)$$

Для обеспечения линейной независимости уравнения (11) в отношении уравнений (9) и (10) длины волны λ_1 и λ_2 должны быть выбраны таким образом, чтобы удовлетворилось неравенство

$$\frac{I_{f_{1x}}(\lambda_1) + I_{f_{1x}}(\lambda_2)}{2} \neq I_{f_{1x}} \left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} \right). \quad (13)$$

Пример такого выбора длин волн λ_1 и λ_2 показан на рисунке 3. Как видно из рисунка 3, при выбранных λ_1 и λ_2 только характеристика I_{f_2} является линейной, в то время как остальные характеристики нелинейны.

При выполнении условий (12) и (13) уравнения (9)-(11) представляют собой систему линейно зависимых уравнений относительно неизвестных $I_{f_{1x}}(\lambda_1)$, $I_{f_{1x}}(\lambda_2)$ и $C_{f_{2x}}$. Решая указанную систему уравнений известными методами, можно вычислить значения искоемых неизвестных.

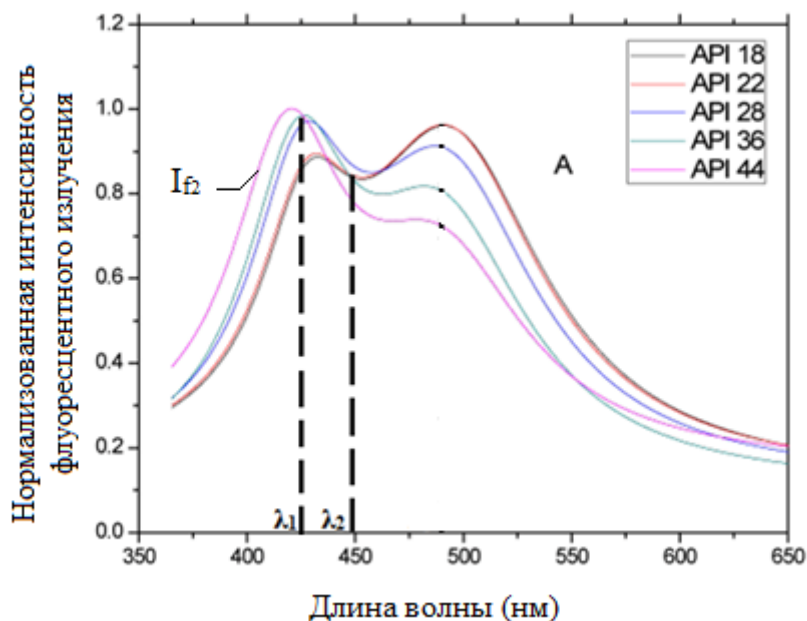


Рисунок 3. Порядок выбора длин волн λ_1 и λ_2 при известной компоненте f_2 (указанный выбор λ_1 и λ_2 обеспечивает линейность I_{f_2} и нелинейность остальных характеристик в этом диапазоне длин волн)

Вывод

Таким образом, показано, что специфика флуоресцентного излучения различных типов нефти при их лазерном излучении по-

зволяет выработать методы по идентификации типов нефтяных загрязнителей морской воды при ограниченном объеме соответствующей информации.

Список литературы

1. Mathew M. A Comparison Study of Gravimetric and Ultraviolet Fluorescence Methods for the Analysis of Total Petroleum Hydrocarbons in Surface Water: Master Thesis. M.S., Northeastern University, 2009. 63 p.
2. Keizer P.D., Gordon D.C. Detection of Trace Amounts of Oil in Seawater by Fluorescence Spectroscopy. *J. Fish. Res. Board. Can.* 1973. No. 30. P. 1039-1046.
3. Karpicz R., Dementjev A., Gulbinas V., Kuprionis Z., Westphal S.R., e.a. Laser Fluorosensor for Oil Spot Detection. *Lithuanian Journal of Physics*, 2005. No. 45. P. 213-218.
4. Schultze R., Lemke M., Löhmannsröben H.G. Laser-Induced Fluorescence (LIF) Spectroscopy for

References

1. Mathew M. *A Comparison Study of Gravimetric and Ultraviolet Fluorescence Methods for the Analysis of Total Petroleum Hydrocarbons in Surface Water: Master Thesis*. M.S., Northeastern University, 2009. 63 p.
2. Keizer P.D., Gordon D.C. Detection of Trace Amounts of Oil in Seawater by Fluorescence Spectroscopy. *J. Fish. Res. Board. Can.*, 1973, No. 30, pp. 1039-1046.
3. Karpicz R., Dementjev A., Gulbinas V., Kuprionis Z., Westphal S.R., e.a. Laser Fluorosensor for Oil Spot Detection. *Lithuanian Journal of Physics*, 2005, No. 45, pp. 213-218.
4. Schultze R., Lemke M., Löhmannsröben H.G. *Laser-Induced Fluorescence (LIF) Spectroscopy for*

the in situ Analysis of Petroleum Product-Contaminated Soils. Springer, Heidelberg, 2004. P. 79-98.

5. Speight J.G. The Chemical and Physical Structure of Petroleum: Effects on recovery Operations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1999. No. 22. P. 3-15.

6. Walker G.T. *Petroleum: Its History. Occurrence, Production, Uses and Tests*. Kessinger Publishing, Montana, 1915.

the in Situ Analysis of Petroleum Product-Contaminated Soils. Springer, Heidelberg, 2004. P. 79-98.

5. Speight J.G. The Chemical and Physical Structure of Petroleum: Effects on Recovery Operations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1999, No. 22, pp. 3-15.

6. Walker G.T. *Petroleum: Its History. Occurrence, Production, Uses and Tests*. Kessinger Publishing, Montana, 1915.

Авторы

• Исмаилов Камал Хейрадин оглу, д-р техн. наук
Национальная Академия Авиации
Доцент кафедры «Аэрокосмический мониторинг»
Азербайджанская Республика, AZ 1045, Бина,
25-км
e-mail: kamalismailov@mail.ru

• Эминов Рамиз Ахмед оглы, канд. техн. наук
Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности
Доцент кафедры «Поиск и разведка
месторождений нефти и газа»
Азербайджанская Республика, AZ 1010, Баку,
пр. Азадлыг, 20
e-mail: Eminovramiz@mail.ru

• Исмаилов Магеррам Магомед оглу
Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности
Аспирант кафедры «Транспортировка
и хранение нефти и газа»
Азербайджанская Республика, AZ 1010, Баку,
пр. Азадлыг, 20
e-mail: magerramismailov@rambler.ru

• Ибрагимова Арзу Эльдар гызы, канд. техн. наук
Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности
Доцент кафедры «Инженерное приборострое-
ние»
Азербайджанская Республика, AZ 1010, Баку,
пр. Азадлыг, 20
e-mail: arzuibragimova@mail.ru

The Authors

• Ismailov Kamal Kh., Doctor of Engineering
Sciences
National Academy of Aviation
Assistant Professor of Aerospace Monitoring
Department
Bina, 25-th km, AZ 1045, Republic of Azerbaijan
e-mail: kamalismailov@mail.ru

• Eminov Ramiz A., Candidate of Engineering
Sciences
Azerbaijan State Oil and Industrial University
Assistant Professor of Search and Survey of Oil
and Gas Deposits Department
20, Azadliq ave., Baku, Republic of Azerbaijan,
AZ 1010
e-mail: Eminovramiz@mail.ru

• Ismailov Maharram M.
Azerbaijan State Oil and Industrial University
Post-graduate Student of Transportation and
Storage of Oil and Gas Department
20, Azadliq ave., Baku, Republic of Azerbaijan,
AZ 1010
e-mail: magerramismailov@rambler.ru

• Ibragimova Arzu E., Candidate of Engineering
Sciences
Azerbaijan State Oil and Industrial University
Assistant Professor of Engineering Instrumentation
Department
20, Azadliq ave., Baku, Republic of Azerbaijan,
AZ 1010
e-mail: arzuibragimova@mail.ru