

- технического университета. – 2003. – Т. 306. – № 5. – С. 12–15.
7. Горячев Б.В., Могильницкий С.Б. Влияние отражающей поверхности на радиационный баланс дисперсной среды // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 2. – С. 39–42.
8. Горячев Б.В., Могильницкий С.Б. Перенос оптического излучения в слоистой дисперсной среде с отражающей поверхностью // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 2. – С. 78–81.
9. Дейрменджан Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. – М.: Мир, 1971. – 168 с.

Поступила 14.06.2013 г.

УДК 543.544.72

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ СИСТЕМА С РАДИАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ

О.В. Жданев

Томский политехнический университет
Schlumberger Norge AS, г. Берген, Норвегия
E-mail: OZhdaneev@slb.com

Описан принцип хроматографической системы с радиальной геометрией. Предложенный вариант хроматографической колонки позволит упростить производство по сравнению с традиционными образцами колонок переменной геометрии и контролировать его наносить слой стационарной фазы.

Ключевые слова:

Хроматография, радиальная геометрия, оптимизация, дисперсия, моделирование.

Key words:

Chromatography, radial geometry, optimization, dispersion, modeling.

Введение

Работа посвящена развитию новых принципов и оборудования хроматографического анализа пластовых жидкостей.

Аналитическая хроматография была введена в лабораторную практику более века назад. При традиционном подходе [1] смесь компонент вводится в хроматографическую колонку (ХК) и за счет различной скорости перемещения компонент происходит их пространственное разделение для определения относительной концентрации компонент в анализируемой смеси. В классическом случае используются открытые капиллярные или набивные хроматографические колонки, в которых стационарная фаза (СФ) нанесена на стенки капиллярной колонки или на частицы, которыми наполнена колонка. Относительно недавно была разработана теория ХК модулированной геометрии, где за счет изменения радиуса ХК (для случая капиллярной ХК) или толщины СФ возможно значительно увеличить разрешающую способность хроматографической системы. Было показано [2, 3], что наиболее перспективными для целей разрешения компонент в смеси являются ХК с крутым профилем изменения радиуса ХК. Однако такой профиль ХК очень сложно изготовить и нанести контролируемый слой СФ.

С целью решения данных проблем в работе предлагается новый тип хроматографической колонки – ХК радиальной геометрии. С использованием ХК предложенной геометрии возможно не

только улучшить разрешение между интересующими компонентами смеси, но и существенно сократить время анализа, что является, порой, определяющим фактором при проведении внутрискважинных каротажных работ.

Предложенная в данной работе конфигурация ХК сочетает нелинейный профиль давления по длине колонки с возможностью изменения СФ, контактирующей с анализируемой смесью, проста в изготовлении и нанесении СФ с использованием микроэлектромеханических (MEMS) методов.

Хроматографическая система с использованием ХК радиальной геометрии будет состоять из следующих основных элементов:

- система ввода анализируемой смеси;
- непосредственно ХК;
- детектор или матрица детекторов;
- программное обеспечение для обработки сигнала с детектора, введения калибровочных поправок и взаимодействия с оператором.

На рис. 1 представлены варианты ХК радиальной геометрии с нанесением СФ на стенки колонки и набивной вариант ХК.

При использовании ХК с радиальной геометрией для анализа пластового флюида в режиме реального времени во внутрискважинном приборе или на поверхности небольшая часть жидкости для исследования подается в прибор. При проведении исследований пластового флюида непосредственно в скважине отбор пробы из пласта может быть произведен модульным динамическим пластоиспытателем.

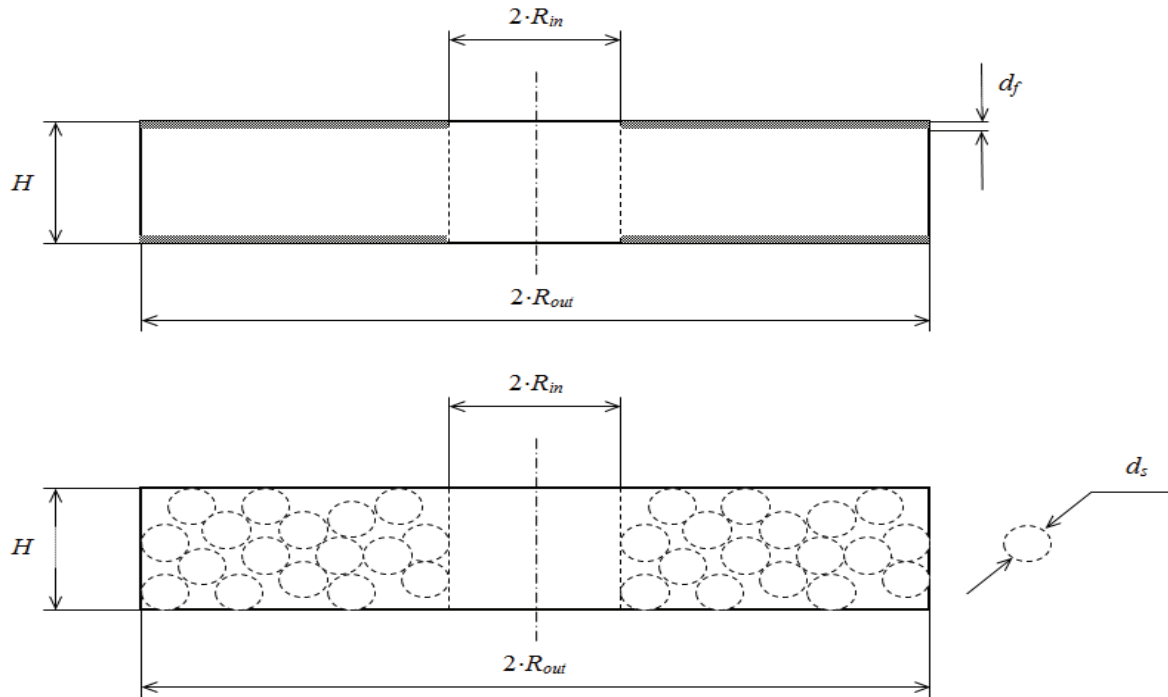


Рис. 1. ХК радиальной геометрии с нанесением СФ на стенки колонки и набивная ХК радиальной геометрии (внизу). d_f – толщина стационарной фазы, d_s – диаметр адсорбента

телем на кабеле или бурильной трубе [4]. После предварительной фильтрации для удаления взвешенных частиц часть отобранной жидкости анализируется оптическими методами и для последующего анализа направляется в хроматографический модуль (ХМ). В ХМ небольшой объем этой жидкости динамически переводится в газовую фазу, после чего через клапан ижектирования несколько микролитров смеси подается в хроматографическую колонку радиальной геометрии.

Распределение компонентов смеси между стационарной и подвижной фазами приводит к тому, что каждый элемент анализируемого раствора (максимум распределения концентрации) перемещается со своей уникальной скоростью, которая меньше скорости потока газа-носителя. Эта скорость определяется величиной коэффициента удержания и объемным соотношением стационарной и подвижной фаз. Разная скорость перемещения приводит к разделению компонентов смеси и последовательному попаданию в детектор (например, гелий ионизационному).

Профиль давления вдоль хроматографической колонки является одним из наиболее важных ее характеристик. В случае постоянной температуры произведение $PSv = \text{inv}$, где P – давление; S – площадь поперечного сечения; v – средняя скорость полосы компонента, является инвариантом. Используя линейный закон Дарси [5] и интегрируя в интервале от R_{in} до R , где R_{in} – внутренний радиус ХК в-первом случае и от R_{out} до R , где R_{out} – внешний радиус ХК во-втором, можно оценить распределение давления вдоль ХК:

$$p(R) = \sqrt{\gamma^2 - (\gamma^2 - 1) \frac{\ln\left(\frac{R_{out}}{R}\right)}{\ln\left(\frac{R_{out}}{R_{in}}\right)}},$$

где $\gamma = P_{in}/P_{out}$, P_{in} , P_{out} – давление на входе и выходе ХК; (рис. 2).

$$p(R) = \sqrt{\gamma^2 - (\gamma^2 - 1) \frac{\ln\left(\frac{R}{R_{in}}\right)}{\ln\left(\frac{R_{out}}{R_{in}}\right)}}.$$

Первое уравнение описывает профиль давления для случая введения пробы с внешней, а второе – для внутренней стороны колонки. Можно видеть (рис. 2), что в случае ХК радиальной геометрии можно достичь гораздо более резкого изменения давления в начальной секции ХК, что и требуется для повышения степени разделения компонентов смеси.

Процесс разделения компонент для ХК радиальной геометрии может быть описан при использовании подхода, разработанного в [3] для ХК прямоугольного сечения. Для данного случая длина ХК – это расстояние между R_{out} и R_{in} , W – ширина ХК, высота ХК постоянна и равна расстоянию между пластинами и d_f , толщиной СФ. Отношение объемов подвижной и стационарной фаз может быть оценено согласно

$$\beta = \frac{V_{mobile}}{V_{st. phase}} = \frac{\pi H (R_{out}^2 - R_{in}^2)}{2\pi d_f (R_{out}^2 - R_{in}^2)} = \frac{H}{2d_f}$$

и не зависит от радиуса ХК, как и в случае капиллярной колонки.

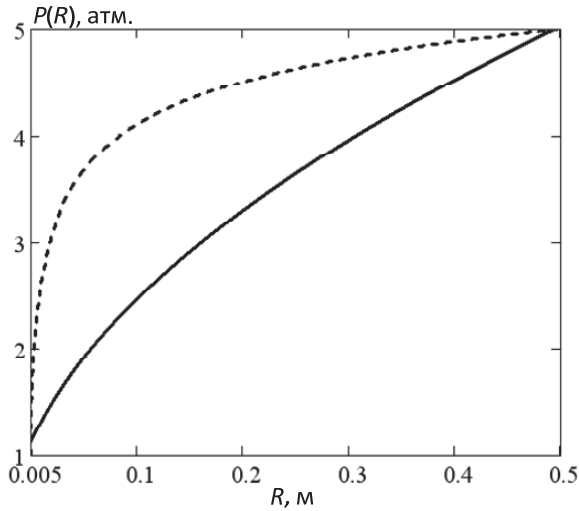


Рис. 2. Распределение давления вдоль ХК $P(R)$ для случая радиальной (пунктирная кривая) и капиллярной геометрий ХК (сплошная линия). Внутренний радиус $R_{in}=5 \cdot 10^{-3}$ м, $R_{out}=0,5$ м, давление на входе 5 атм., давление на выходе ХК 1 атм

Коэффициент удержания вычисляется по формуле

$$k = \frac{\exp\left\{\frac{A}{T_i} - B\right\}}{\beta},$$

где термодинамические постоянные A и B , уникальные для каждого компонента (детали по вычислению данных констант [6]), также не зависят от радиуса ХК.

Зная скорость перемещения компонента в ХК v и коэффициент удержания k , можно оценить расстояние, которое максимум полосы компонента проходит за конечный интервал времени Δ

$$\Delta L_i = \frac{\Delta t v_i}{1 + k_i}.$$

Скорость перемещения компонента по ХК и уширение пика изменяются нелинейно по мере продвижения по ХК и вычисляются на каждом i -интервале для определения времени удержания и ширины полосы компонента.

$$v_i = \frac{v_{out} j_2 \eta_{He_i} R_{i+1}^2 (2\pi R_i)^2 + H^2}{p(R_i) \eta_{He_{i+1}} R_i^2 (2\pi R_{i+1})^2 + H^2},$$

$$v_{out} = \frac{W^2 H^2 P_{out} j_1}{24 \cdot \eta_{He}(p) L_{column} (W^2 + H^2) j_2} (\gamma^2 - 1) = \frac{(\pi R H)^2 P_{out} j_1}{6 \eta_{He}(p) (R_{out} - R_{in}) ((2\pi R)^2 + H^2) j_2} (\gamma^2 - 1),$$

$\eta_{He}(R)$ – вязкость гелия, j_1, j_2 – коэффициенты сжимаемости:

$$j_1 = \frac{9(\gamma^2 - 1)(\gamma^4 - 1)}{8(\gamma^3 - 1)^2}, \quad j_2 = \frac{3(\gamma^2 - 1)}{2(\gamma^3 - 1)}.$$

Момент, когда выполняется условие

$$\sum_i \Delta L_i = R_{out} - R_{in},$$

соответствует моменту, когда анализируемый компонент покидает ХК, и сумма временных отрезков $\sum_i \Delta t_i = t_{ret}$ определяет время удержания.

Ширина хроматографического пика рассчитывалась с использованием уравнений массопереноса [7–9]:

$$\begin{cases} \frac{\partial N_m}{\partial t} + v_g \frac{\partial N_m}{\partial x} - D_m \frac{\partial^2 N_m}{\partial x^2} + \\ + k_f (KN_m - N_{st}) \Big|_{z=d_f} = 0, \\ \frac{\partial N_{st}}{\partial t} - D_{st} \frac{\partial^2 N_{st}}{\partial z^2} = 0, \end{cases}$$

где $N_{m,st}$ – концентрации в подвижной и неподвижной фазах; $D_{m,st}$ – коэффициенты диффузии; K – коэффициент удержания; v_g – средняя скорость газа носителя; k_f – коэффициент массопереноса через границу стационарной фазы.

Зная первый m_1 и второй m_2 моменты распределения концентрации компонента, можно вычислить дисперсию и вывести уравнение, описывающее возрастание дисперсии пика на единице длины колонки [9]:

$$\sigma_i^2 = \frac{L_{column}^2 m_2}{m_1^2} = H_i L_{column} = \left(\frac{2D_m j_1}{v_i} + \dots + \frac{0,9 + 2k_i + 35k_i^2 (2\pi R_i)^2}{96(1+k_i)^2} \frac{v_i j_1}{D_m} + \dots + \frac{2}{3} \frac{k_i}{(1+k_i)^2} \frac{d_f^2}{D_{st}} Y v_i j_2 \right),$$

где в случае использования подхода Спанглера (Spangler) [7] и Гиддингса-Грушки (Giddings-Grushka) [8, 9] $Y_{S-G}=1$, в случае следования работе Голая (Golay) [10]:

$$Y_G = \frac{(W + H)^2}{H^2},$$

где k_i – коэффициент распределения; $D_{m,st}$ – коэффициенты диффузии в газе и стационарной фазе; W_{column} и H_{column} – ширина и высота ХК; γ – отношение входного и выходного давлений.

После вычисления значения H_i ширина пика может быть вычислена:

$$\sigma_{peak-Time} = \sqrt{\sum_i H_i \Delta L_i} v_{i_{last}} (1 + k_{i_{last}}).$$

Нанесение стационарной фазы на стенки ХК предложенной формы возможно способом вращательного напыления, в процессе которого, изменяя скорость вращения, можно варьировать толщину СФ.

Дополнительным преимуществом ХК радиальной геометрии является снижение потребления газа-носителя, что особенно актуально при проведении внутрискваженных экспериментов. С целью

увеличения эффективной длины ХК предлагается составлять ХК в стержни.

Автор признателен компании Шлюмберже за возможность опубликования результатов данной работы.

Список литературы

1. Purnell J.H. Comparison of efficiency and separating power of packed and capillary gas chromatographic columns // *Nature*. – 1959. – V. 184. – № 4704. – P. 2009.
2. Жданев О.В. Хроматография переменной геометрии // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 100–104
3. Жданев О.В. Хроматография переменной геометрии в случае прямоугольных хроматографических колонок // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 104–108.
4. Apparatus and Method for Analyzing the Composition of Formation Fluids: US Patent 5166747; filing date 01.06.90, published 24.11.92. URL: <http://www.google.com/patents/US5166747> (дата обращения: 15.05.2013).
5. Jahn F., Cook M., Graham M. Hydrocarbon exploration and production. – Germany: Elsevier, 2008. – 444 p.
6. Neue U.D. HPLC columns. Theory, technology, and practice. – New York: Wiley-VCH Inc., 1997. – 416 p.
7. Spangler G. Height equivalent to a theoretical plate theory for rectangular GC column // *Analytical Chemistry*. – 1998. – V. 70. – P. 4805–4816.
8. Giddings J.C. Plate height of nonuniform chromatographic columns // *Analytical Chemistry*. – 1963. – V. 35. – № 3. – P. 353–356.
9. Grushka E. Chromatographic Peak Shapes. Their Origin and Dependence on the Experimental Parameters // *Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – V. 76. – № 18. – P. 2586–2593.
10. Golay M.J.E. Theory of chromatography in open and coated tubular columns with round and rectangular cross-section // *Gas Chromatography*. – London: Butterworths, 1958. – P. 36–55.

Поступила 31.05.2013 г.

УДК 544.452.14

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ПОРОГИ ЛАЗЕРНОГО ЗАЖИГАНИЯ СМЕСИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ И ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

В.В. Медведев, А.П. Ильин, А.А. Решетов*

Томский политехнический университет

*Тюменский государственный нефтегазовый университет

E-mail: medvedev@tpu.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований по зажиганию пиротехнического состава (нанопорошок алюминия+оксид железа) лазерным излучением ($\lambda=1,06$ мкм) с длительностью импульса 3,5 мс. Измерены энергетические пороги лазерного зажигания исследуемого состава и состава с добавками оксида алюминия при различных плотностях запрессовки. Исследован фазовый состав конечных продуктов сгорания. Установлено, что добавки нанопорошка оксида алюминия в железо-алюминиевый термит с увеличением плотности образцов снижают энергетические пороги зажигания.

Ключевые слова:

Лазерное излучение, зажигание, пиротехнический состав.

Key words:

Laser radiation, ignition, pyrotechnic composition.

Введение

Применение ряда материалов в виде нанопорошков (НП) приводит к резкому увеличению химической активности как отдельных НП, так и их смесей с различными веществами. Поэтому становится актуальной проблема понижения чувствительности наносистем к нагреву, трению, удару и т. д.

Целью данной работы являлось изучение влияния добавок нанопорошка гамма-оксида алюминия на устойчивость термитной смеси (25 % НП алюминия + 75 % НП Fe_2O_3) к действию лазерного излучения.

Характеристика исходных материалов и методики эксперимента

Соотношение термит/оксид алюминия составляло 70/30. Среднеповерхностный диаметр частиц алюминия составлял ~ 0,25, оксида железа ~ 1, оксида алюминия ~ 0,04 мкм. Смесь вышеперечисленных компонентов тщательно растирали в агатовой ступке. Навески массой ~ 10 мг засыпали в пресс-форму и запрессовывали до требуемой плотности. Получали образцы в виде таблеток диаметром 4 мм и толщиной 1...3 мм (толщина зависела от давления прессования). Плотность меняли в интервале $-0,1 < \rho / \rho_m < 0,7$ (наибольшая возможная