

## УДОСКОНАЛЕННЯ ОПТИЧНОГО МЕТОДУ КОНТРОЛЮ ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГОВМІСТУ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

В.М. Романів

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (0342) 727156,  
e-mail: public@nung.edu.ua

На основі аналізу оптичних методів встановлено, що для високоточного, швидкісного та селективного аналізу компонент природного газу безпосередньо на газопроводі досить перспективним є використання одного із оптичних методів - інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Запропоновано удосконалення цього методу, яке полягає у застосуванні трикувнети для визначення основних горючих складових природного газу та використанні кільцевидної кювети для визначення компонента у газовій суміші з максимальною довжиною ходу оптичного променя без попередньої підготовки проб.

На основі удосконаленого оптичного методу запропоновано методика вимірювання енерговмісту природного газу, яка полягає в безпосередньому одночасному вимірюванні основних трьох компонент ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) на смугах ІЧ-випромінювання, які мають мінімальний вплив одна на одну, а визначення вищих компонент ( $\text{C}_4\text{H}_{10+}$ ) виконується за допомогою розробленої математичної моделі. Для контролю енерговмісту природного газу розроблено принципову схему експериментального зразка системи контролю та алгоритм функціонування.

Ключові слова: газоаналізатор, кювети, оптичний канал, спектри поглинання, перенастроювані діодні лазери.

На основе анализа оптических методов установлено, что для высокоточного, скоростного и селективного анализа компонент природного газа непосредственно на газопроводе перспективным является использование инфракрасной спектроскопии. Предложено усовершенствование оптического метода, которое заключается в применении трехкуветной схемы определения основных горючих составляющих природного газа и использовании кольцевидной кюветы для определения компонента в газовой смеси с максимальной длиной хода оптического луча без предварительной подготовки проб.

На основе усовершенствованного оптического метода предложена методика измерения энергосодержания природного газа, которая заключается в непосредственном одновременном измерении основных трех компонент ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) на полосах инфракрасного излучения, которые имеют минимальное влияние друг на друга, а определение высших компонент ( $\text{C}_4\text{H}_{10+}$ ) выполняется с помощью разработанной математической модели. Разработано для контроля энергосодержания природного газа принципиальную схему экспериментального образца системы контроля и алгоритм функционирования.

Ключевые слова: газоанализатор, кюветы, оптический канал, спектры поглощения, диодные лазеры.

Based on the analysis of the optical methods it has been claimed that in order to carry out highly-accurate, velocity and selective analyses of the natural gas component directly in the gas pipeline the use of infrared spectroscopy appears to be advanced. The improvement of the optical method was offered resulted in applying the three-cuvette scheme for determining main of natural gas combustible components and the use of the circular-shaped cuvette for estimating component in the gas mixture with max. travel length of the optical beam without previous samples preparation.

Based on the improved optical method the methodology has been offered to measure energy content of natural gas which is grounded on direct simultaneous measurement of three main components ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) in the infrared radiation band having minimal impact on each other but the evaluation of the higher components ( $\text{C}_4\text{H}_{10+}$ ) is carried out using the developed mathematical model. For natural gas content inspection the basic scheme of the experimental model for check system and operation algorithm has been worked out.

Key words: gas analyzer, cuvette, optical channel, spectrum of absorption, diode lasers.

Основним завданням контролю енерговмісту природного газу є недопущення постачання споживачу газової суміші теплотворна здатність, якої менша за допустиму ( $7600 \text{ ккал/м}^3$  або  $31,8 \text{ МДж/м}^3$ ) [1], та забезпечення оперативного контролю якісних характеристик газу. Оперативний контроль за енерговмістом природного газу є особливо важливим для великих металургійних і хімічних підприємств, теплоелектростанцій та інших споживачів, для яких енерговміст газу впливає на перебіг технологічних процесів та кінцеву якість продукції. Саме енерговміст природного газу є критерієм, який використовується для аналізу і порівняння технологічної енергоемності при виробництві про-

дукції з метою прийняття оптимальних господарських рішень будь-якого рівня [2,3].

Для оперативного вимірювання основних горючих компонент природного газу і розрахунку його енерговмісту, безпосередньо у трубопроводі без попередньої підготовки проб у роботі [4] запропоновано вимірювати три основні компоненти ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) за допомогою прямих вимірювань. З отриманих значень концентрацій основних компонентів за допомогою запропонованої математичної моделі розраховується сумарна концентрація  $\text{C}_4\text{H}_{10+}$  і енерговміст усієї газової суміші. Основною проблемою при цьому є вибір оптимального методу для вимірювання основних компонент природ-

ного газу з необхідною чутливістю, точністю, швидкістю та діапазоном вимірювання, і застосування його для розроблення експериментального зразка системи визначення енерговмісту природного газу. Найкраще для вирішення цієї проблеми підходять оптичні методи.

Загалом для визначення концентрацій компонент у газових сумішах використовують спектрометричні та оптико-акустичні методи.

Оптико-акустичний метод заснований на вибіркового поглинанні різними газами модульованого низькою частотою інфрачервоного випромінювання і перетворенні виникаючих акустичних коливань в електричні сигнали. Цей метод використовують для аналізу двоатомних газів і парів, які мають характерні смуги поглинання в інфрачервоному спектрі (від 0,74 мкм до 2 мм. Він відноситься до «нульових методів», у яких сигнал, що реєструється, пропорційний до концентрації досліджуваної речовини. Оптико-акустичний метод має переваги при детектуванні тих газоподібних речовин, які мають лінії поглинання, що добре співпадають із лініями генерації лазерів.

Недоліками оптико-акустичного методу є обмежений вибір аналітичних ліній та інтерференція із спектрами газових компонентів суміші. Крім того, результати вимірювань цим методом сильно залежить від концентрації парів води, які можуть змінювати коливальну релаксацію у досліджуваній молекулі, що діє як буфер обертової енергії [5].

Із спектрометричних методів на особливу увагу заслуговує ІЧ-спектроскопія [6]. Прилад, побудований на основі цього методу, складається із широкосмугового ІЧ-випромінювача, селектора діапазонів, експозиційної камери і широкосмугового ІЧ-приймача. Прилад визначає спектр поглинання газу, який заповнює експозиційну камеру (кювету). Для цього промінь широкосмугового ІЧ-випромінювача подається на селектор, який виділяє вузьку смугу. Виділена смуга пропускається крізь газову суміш в експозиційній камері, частково нею поглинаючись у залежності від вибраної довжини хвилі та концентрації компонента. Після цього випромінювання потрапляє на приймач, який перетворює інтенсивність випромінювання в електричний сигнал. Сигнал відповідним чином опрацьовується та реєструється. Довший час даний метод не знаходив широкого застосування через наявність оптико-механічних частин, які погано переносять запилення і вібрації, та низьку чутливість через малу віддалі проходження ІЧ-променя.

Застосування сучасних новітніх технологій в області квантової механіки, розробки перенастроюваних діодних лазерів (ПДЛ) та створення внутрішньозонних каскадних лазерів і розроблення нових методів керування і сканування лазерного випромінювання дає змогу використати ІЧ-спектроскопію для високоточного, швидкісного та селективного аналізу компонент природного газу.

У роботі [6] для детектування вуглеводневих молекул в медицині, активних у ІЧ-погли-

нанні пропонується використати метод діодної лазерної спектроскопії – один з найбільш чутливих і одночасно селективних аналітичних методів.

У роботі [7] описано багатокомпонентний ІЧ-газоаналізатор на основі ПДЛ для визначення компонентного складу газів у видиху людини. Даний газоаналізатор може визначати такі гази:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$ . ПДЛ, які використані в даному газоаналізаторі мають наступні характеристики: робоча спектральна область – від 0,6 до 40 мкм, потужність – від 0,2 до 10 мВт, діапазон неперервного перенастроювання частоти – від 1 до  $10 \text{ см}^{-1}$ , спектральне вирішення – до  $10^{-4}$ , чутливість до оптичної густини – до  $10^{-7}$ , точність визначення поглинання – до 0,1%, швидкодія – від  $10^{-5}$  до  $10^2 \text{ с}$ .

Завдяки простоті перетворення електричної енергії в оптичну, напівпровідникові лазери мають наступні переваги: висока стабільність потужності і частоти оптичного випромінювання, висока якість перенастроювання довжини хвилі генерації, висока швидкодія, компактність і економічність, можливість повного електронного керування параметрами випромінювання.

Проведений нами раніше аналіз оптичних методів для визначення компонентного складу природного газу [8] показав, що перспективним для застосування безпосередньо на промислових об'єктах є різновид оптичного методу, який базується на ІЧ-спектроскопії.

Суть методу полягає у вибіркового поглинанні різними газами електромагнітного випромінювання в ІЧ-області спектра. Але для оперативного контролю енерговмісту природного газу його необхідно вдосконалити. Однак, недоліками цього методу є наявність оптико-механічних частин, які погано переносять вібрації і пилові забруднення, низька чутливість через малу довжину проходження ІЧ-променя та необхідність спеціальної підготовки проб.

Метою дослідження було вдосконалити оптичний метод контролю концентрації основних компонент природного газу та на його основі розробити функціональну схему системи контролю енерговмісту природного газу. Для цього необхідно вирішити такі задачі: визначити смуги поглинання ІЧ-випромінювання основними компонентами природного газу, які дають змогу визначити їх концентрацію з високою точністю; застосувати трикуветну схему вимірювання для зменшення похибок при визначенні концентрації основних компонент природного газу; використати кільцеподібні кювети з максимальною довжиною ходу оптичного променя для підвищення чутливості.

Для вирішення поставлених задач спочатку проведемо вибір смуг поглинання ІЧ – випромінювання основними компонентами природного газу ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ), які складають близько 95% об'єму газової суміші. Загалом молекули газу мають два типи власних коливань: валентні та деформаційні. Ці коливання відбуваються з визначеними, квантованими частотами. Якщо на молекулу при цьому падає світло-

вий промінь тієї ж частоти, що й коливання, тоді відбувається поглинання енергії, і амплітуда коливання збільшується. У нелінійних молекулах, побудованих із  $n$ -атомів, можливі  $3n-6$  нормальних коливань (відповідно до степеня свободи молекули), кожне з яких поглинає світло в інфрачервоній ділянці спектру. Як правило, використовують середню ІЧ-ділянку від 4000 до 650  $\text{см}^{-1}$  (2,5-15,3  $\mu\text{м}$ ), оскільки вона охоплює поглинання, обумовлене основними коливаннями майже всіх органічних з'єднань. Таким чином, теоретично кількість ліній спектру для метану становить - 9, етану -18, пропану - 27 і т.д. Однак, для того щоб коливання проявило себе в спектрі необхідно щоб воно супроводжувалось зміною дипольного моменту молекули. У зв'язку з цим молекули, які мають елементи симетрії, дають спрощені спектри. Так, наприклад, для метану симетричні валентні коливання чотирьох зв'язків С-Н не проявляються в ІЧ-спектрі. Зменшення теоретичної кількості ліній поглинання може бути також пов'язаним з такими факторами: основні частоти не попадають в діапазон 4000-650  $\text{см}^{-1}$ , основні лінії є настільки слабкими, що себе не проявляють, основні коливання настільки близькі, що лінії зливаються. Крім ліній, які відповідають нормальним коливанням, в спектрі можуть зустрічатись лінії, які називаються обертонами. Обертони мають меншу інтенсивність порівняно із основними лініями поглинання. Для приблизного визначення валентної частоти коливання використовується вираз [9]:

$$\nu = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{f}{\frac{M_n \cdot M_c}{M_n + M_c}}}, \quad (1)$$

де  $\nu$  – частота коливання ( $\text{см}^{-1}$ ),  
 $c$  – швидкість світла у вакуумі (м/с),  
 $f$  – силова постійна зв'язку (для одинарного зв'язку між двома молекулами становить  $5 \cdot 10^5$  дин/см),

$M_n$  і  $M_c$  – маси атомів відповідно водню та вуглецю ( $M_n=1,64 \cdot 10^{-24}$  г,  $M_c=19,8 \cdot 10^{-24}$  г).

Визначена згідно з (1) теоретична частота коливання С-Н становитиме 3040  $\text{см}^{-1}$ . Однак під час розрахунку частоти коливання необхідно враховувати вплив сусідніх атомів. Так, для алканів, до яких відносять насичені вуглеводні, валентні коливання С-Н спостерігаються в діапазоні 3650-2500  $\text{см}^{-1}$  [10]. Лінії поглинання С-Н є найбільш стабільними серед інших зв'язків, що дозволяє спростити процес вибору ділянок спектру для кількісного аналізу вуглеводнів. Для метану можна виділити дві смуги поглинання з центрами в 3030 та 1316  $\text{см}^{-1}$  [10]. Оскільки етан містить дві метильні групи  $\text{CH}_3$ , то при ІЧ спектрах спостерігатимемо дві смуги. Перша з них 2962  $\text{см}^{-1}$  – результат асиметричного валентного коливання, а друга – 2972  $\text{см}^{-1}$  обумовлена симетричним валентним коливанням. Пропан складається з двох метилових та однієї метиленової груп  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ . Для метиленових груп асиметричні валентні коливання та симетричні валентні коливання прояв-

ляються відповідно біля частот 2926 і 2853  $\text{см}^{-1}$ . Деформаційні коливання для метильних груп проявляються біля 1375 та 1450  $\text{см}^{-1}$ , а для метиленових – 1465  $\text{см}^{-1}$ .

При постачанні природного газу споживачам допускається певна ступінь вологості газу, тобто в газі можуть бути наявні молекули води, які при ІЧ-спектрометрії можуть суттєво спотворити результат вимірювання. Тому, враховуючи основні лінії поглинання води 3710 та 1630  $\text{см}^{-1}$  [11], виберемо діапазон частот для кількісного визначення компонент природного газу. Слід зауважити, що другий обертон води перекриває перший пік смуги 3030  $\text{см}^{-1}$  метану, тому пропонується для визначення концентрації метану використати бокову пелюстку смуги з частотою 3057,7  $\text{см}^{-1}$ , яка значно віддалена від найближчих ліній води і має достатню інтенсивність. Вміст молекул азоту на покази ІЧ-спектрометрії не впливає, оскільки неполярні молекули та одноатомні гази не проявляють себе в ІЧ-спектрі, а діапазон поглинання  $\text{CO}_2$  знаходиться в межах від 1500 до 1900  $\text{см}^{-1}$  [10].

Враховуючи вище викладене, пропонується здійснювати кількісний аналіз вуглеводнів, які містяться у природному газі у діапазоні валентних коливань, а саме – від 3058 до 2853  $\text{см}^{-1}$ .

У роботі [12] запропоновано методику вимірювання концентрації основних компонент природного газу, яка полягає у використанні трикувєтної схеми вимірювання. За допомогою використання трикувєтної схеми підвищується точність вимірювань. Розрахунковий вираз для визначення концентрації певної компоненти природного газу у вимірювальній кюветі для трикувєтної схеми вимірювань:

$$C = C_{e1} - (C_{e2} - C_{e1}) \cdot \frac{\lg\left(\frac{I}{I_{e1}}\right)}{\lg\left(\frac{I_{e1}}{I_{e2}}\right)}, \quad (2)$$

де  $I_{0e1}$  - інтенсивність ІЧ-випромінювання на виході лінії поглинання порівняльної кювети 1;

$I_{0e2}$  - інтенсивність ІЧ-випромінювання на виході лінії поглинання порівняльної кювети 2;

$I_{e1}$  - інтенсивність ІЧ-випромінювання на виході лінії поглинання порівняльної кювети 1;

$I_{e2}$  - інтенсивність ІЧ-випромінювання на виході лінії поглинання порівняльної кювети 2;

$I$  - інтенсивність ІЧ-випромінювання на виході лінії поглинання вимірювальної кювети;

$C_{e1}$ ,  $C_{e2}$  - мінімальна та максимальна відома концентрація певної компоненти у порівняльних кюветах 1 та 2.

У даній формулі величини  $C_{e1}$ ,  $C_{e2}$  – відомі, а величини  $I_{e1}$ ,  $I_{e2}$ ,  $I$  отримуються шляхом безпосереднього вимірювання. Основною перевагою трикувєтної схеми вимірювань, згідно з виразом (2), є відсутність будь-яких попередніх лабораторних досліджень молярного питомого коефіцієнта поглинання. Уся необ-

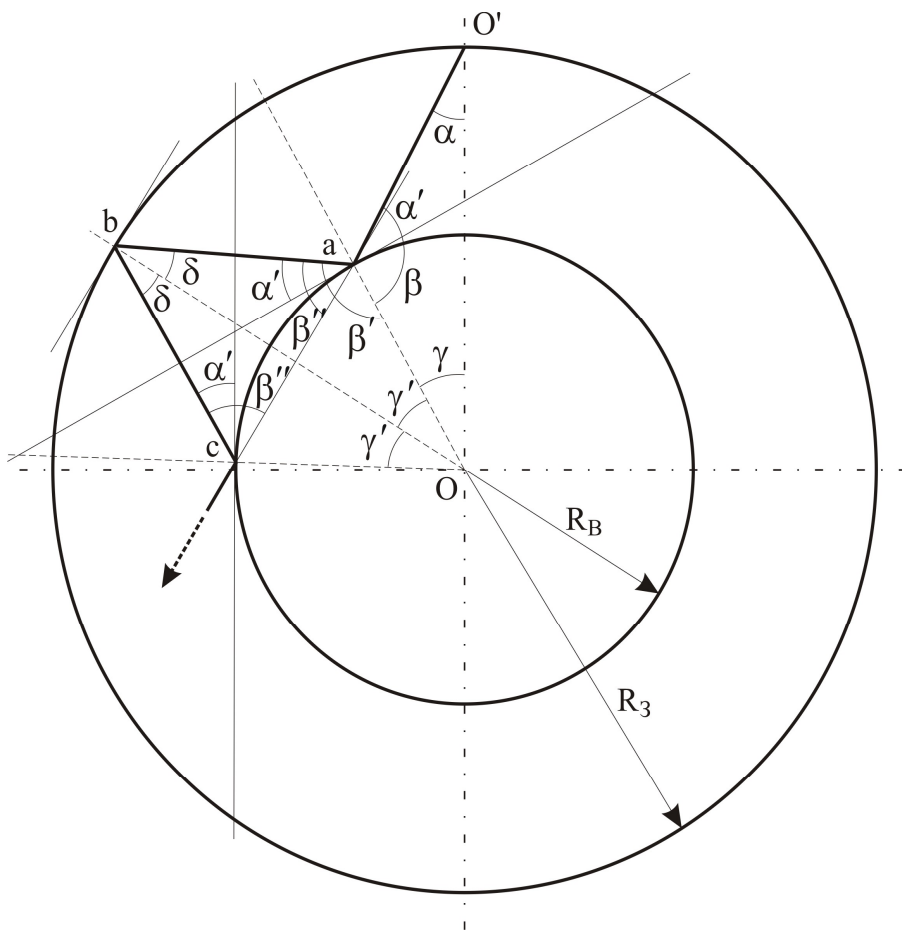


Рисунок 1 – Розрахункова схема кільцеподібної кювети

хідна інформація отримується шляхом безпосередніх вимірювань інтенсивностей ІЧ-випромінювання на виході ліній поглинання трьох кювет. Крім того, звужується динамічний діапазон вимірювань, оскільки тепер вони проводяться між мінімальною і максимальною концентраціями у порівняльних кюветах, що призводить до зменшення похибок.

Для підвищення чутливості ІЧ-газоаналізатора за рахунок збільшення довжини ходу акустичного променя у [12] запропоновано конструкцію кювети у формі кільця (рис. 1). Довжину ходу променя ІЧ-випромінювання від джерела, яке розміщений у точці  $O'$ , до точки відбивання від внутрішньої поверхні кювети а можна визначити за допомогою теореми синусів для трикутника  $OaO'$ :

$$aO' = \frac{\sin \gamma}{\sin \alpha} \cdot R_B, \tag{3}$$

$$\gamma' = \gamma ; \delta = \alpha . \tag{4}$$

Хід променя після відбивання у точці а до точки b, враховуючи подібність трикутників  $OaO'$  і  $Oba$ , становитиме:

$$ab = ao' . \tag{5}$$

Враховуючи подібність трикутників  $Oba$  і  $Obc$ , довжина ходу променя  $bc$  розраховується з виразу:

$$bc = ab = oa' . \tag{6}$$

Таким чином, три відбивання за типом а, b, с складатимуть полярний кут, який розраховується з формули:

$$\gamma_3 = 3\gamma , \tag{7}$$

а довжина ходу променя становитиме:

$$l_{\Pi} = 3 \frac{\sin \gamma}{\sin \alpha} R_B . \tag{8}$$

Кількість елементарних відбивань (а, b, с) по повному колу кювети знайдемо з формули:

$$n = 360^\circ / 3\gamma = 120^\circ / \gamma , \tag{9}$$

звідки повна довжина ходу променя у кільцеподібній кюветі буде становити:

$$l = l_{\Pi} \cdot n = \frac{360^\circ}{\gamma} \cdot \frac{\sin \gamma}{\sin \alpha} R_B , \tag{10}$$

Як видно з виразу (10), у кільцеподібній кюветі довжина ходу оптичного променя буде найбільшою, відповідно більша кількість газу потрапить під його дію за одиницю часу, а, отже, і більше енергії ІЧ - випромінювання поглинеться досліджуваною компонентою. У цьому випадку чутливість кювети буде максимальною.

При конструюванні кювет газоаналізатора, потрібно врахувати, що поверхня проходження ІЧ-променя буде металевою. Вона повинна бути виготовлена із сплавів металів, які мають найкращий коефіцієнт оптичного відбиття та високу зносостійкість (натрій, срібло, хром).

Особливості відбиття ІЧ-променів від металеві поверхні пов'язані із наявністю в металі вільних електронів, які відповідають за його електропровідність. Вимушені коливання вільних електронів, які виникають у верхньому шарі металу, під дією поля падаючої на границю газ-метал електромагнітної хвилі утворюють хвилю, інтенсивність якої наближається до інтенсивності падаючої хвилі. Внаслідок великої густини вільних електронів (близько  $10^{22}$  см<sup>-3</sup>) навіть порівняно тонкий шар металу відбиває велику частину світла, яке падає на нього. Завдяки високій здатності до відбиття ІЧ-променів деяких металів та сплавів їх поверхні можна використати як дзеркала, зокрема для побудови внутрішніх стінок кювет ІЧ-газоаналізатора. Часткове проникнення ІЧ-променів у метал створює струми провідності. З ними зв'язано виділення джоулевої теплоти, тобто поглинання світла, яке призводить до незворотного перетворення електромагнітної енергії на енергію хаотичного теплового руху. Чим більша провідність металу, тим менша частина падаючого ІЧ-випромінювання проникає у метал і поглинається ним. На рисунку 2 зображено відбиття та заломлення ІЧ-променів на границі розділу природний газ-метал.

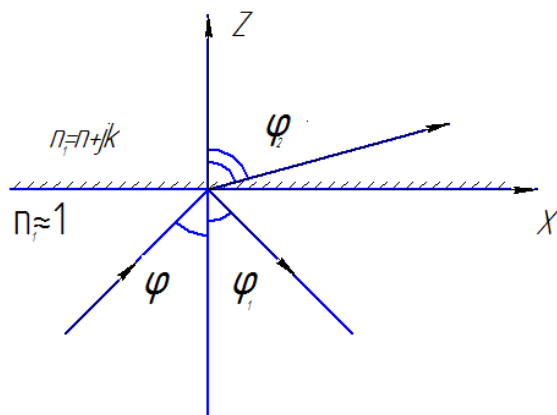


Рисунок 2 – Відбиття та заломлення ІЧ-променів на границі “природний газ-метал”

Показник заломлення середовища визначається із виразу:

$$n = \frac{c}{v}, \quad (11)$$

де  $c$  – швидкість проходження світла у вакуумі ( $c=299776000 \pm 4000$  м/с);

$v$  – швидкість проходження ІЧ-випромінювання у середовищі.

Для вуглеводневих газів  $n_1 \approx 1,0005$  [13]. Для металів показник заломлення вважають комплексним  $n_2 = n + jk$ . Значення  $n$  і  $k$  визначаються експериментально для кожного металу та сплаву. Їх відтворюваність складає декілька відсотків і вважається задовільною. Причиною цього, вважається те що, процеси відбиття світла у металах відбувається у тонкому шарі ( $\sim 10^{-7}$  м) поблизу поверхні. Цей шар не захищений від зовнішнього впливу, його властивості змінюються з часом і залежать від способу обробки поверхні.

Відносний показник заломлення ІЧ-променя визначається згідно [13]:

$$n_{12} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi_2}, \quad (12)$$

де  $\varphi$  – кут падіння ІЧ-променя на поверхню металу;

$\varphi_2$  – кут заломлення ІЧ-променя в металі.

Також для металів справджується закон при якому кут падіння ІЧ-променя на границю розділу газ-метал  $\varphi$  дорівнює куту відбивання  $\varphi_1$ .

Найкращу інформацію про оптичні характеристики металів дає коефіцієнт відбиття, який для  $n_1 \approx 1$  та  $n_2 = n + jk$  визначається згідно [13]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (13)$$

У деяких металів доданок  $k^2$  у чисельнику та знаменнику формули (13) значно більший другого доданку. Тоді значення  $R$  буде близьким до одиниці, тобто майже вся енергія ІЧ-випромінювання, яке падає на поверхню відбивається.

Глибина проникнення ІЧ-променя у поверхню металу визначається згідно [13]:

$$l = \frac{\lambda_0}{2\pi k}, \quad (14)$$

де  $\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega}$  – довжина падаючої хвилі у вакуумі;

$\omega$  – кутова частота хвилі.

При  $k=1$  у поверхні товщиною в одну довжину хвилі, амплітуда хвилі зменшиться у  $e^{2\pi}$  раз, а її інтенсивність у  $e^{4\pi} \approx 3 \cdot 10^5$  раз. Для металів у видимій частині спектру  $k$  знаходиться від 2 до 5. В інфрачервоній області спектру  $k$  набагато більший. Наприклад для срібла при  $\lambda = 6$  мкм  $k=40$  [13]. Як видно із цих цифр глибина проникнення ІЧ-випромінювання у метал є надзвичайно малою.

Вираз (13) можна записати через частоту коливань електромагнітної хвилі  $\nu$  та електричну провідність металів  $\sigma$ :

$$R = \frac{2 \cdot \sigma / \nu + 1 - 2 \cdot \sqrt{\sigma / \nu}}{2 \cdot \sigma / \nu + 1 + 2 \cdot \sqrt{\sigma / \nu}}. \quad (15)$$

Провівши моделювання характеристик різних матеріалів для відбиваючих поверхонь кювет за виразом (15), було визначено, що найкраще для цієї мети підходить хромоване покриття внутрішніх стінок кювет. Перевагами такого типу покриття є його значна водо- та кислотостійкість та стійкість до механічних пошкоджень і абразивного зношування.

Використовуючи метод ІЧ-спектроскопії для контролю концентрації метану, етану та пропану у природному газі є потреба правильно вибрати джерело та приймач ІЧ-випромінювання, підібрати оптимальні параметри схем обробки

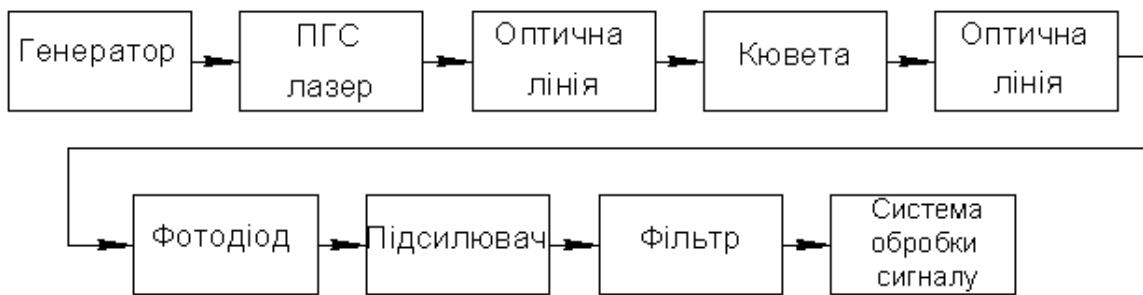


Рисунок 3 – Узагальнена структурна схема оптичного каналу контролю концентрації вуглеводнів

вимірювального сигналу, проаналізувати оптичний канал на завадостійкість.

Для отримання заданих кутів падіння та відбивання оптичного променя всередині кювет необхідно, щоб він мав високу інтенсивність та мінімальний кут розсіювання, інакше частина енергії променя може поглинутись стінками кювети, а частина, внаслідок багаторазових відбивань, повернутись назад.

Існуючі на даний час ІЧ-світлодіоди, які знайшли широке використання у промисловості працюють у довгохвильовому діапазоні від 1,5 мкм до 1,6 мкм [14]. Однак, за останні роки набули широкого використання напівпровідникові світлодіоди виготовлені на базі твердих розчинів InGaAs / InAs та InAsSbP / InAs. У роботі [14] запропоновано для вимірювання концентрацій газів використовувати напівпровідникові джерела ІЧ- випромінювання на основі фрактально структурованих нанокompозитних плівок селеніду свинцю і твердих розчинів на його основі. Названі джерела ІЧ-випромінювання працюють у діапазоні від 2,5 до 5 мкм. Як приймачі ІЧ-випромінювання у діапазоні від 2,5 до 5 мкм найбільше використовуються PbSe – фоторезистори, InAs – фотодіоди та піроелектричні фотоприймачі

Оскільки максимальні основні смуги поглинання ІЧ-випромінювання вуглеводнями знаходяться у діапазоні від 3,3 до 3,5 мкм і розміщені близько один до одного, то використання ІЧ-світлодіодів є досить перспективним тільки як детекторів (у побутовому секторі для визначення гранично допустимої концентрації метану у повітрі, у вугільних шахтах де є загроза викиду метану та інших сферах). Тому що, ширина спектру випромінювання світлодіодів, навіть із використанням інтерференційних фільтрів складає близько 0,5 мкм і під час визначення концентрації є загроза перекриття піку поглинання одного вуглеводню іншим.

Новими розробками у ЗВТ для аналізу компонентного складу газової суміші є використання як джерел ІЧ-випромінювання ПДЛ, побудованих на основі з'єднань типу  $A_3B_5$ . Для діапазону від 1,7 до 3,5 мкм використовуються з'єднання GaInAsSb та InAsSbP.

Завдяки простоті перетворення електричної енергії в оптичну ПДЛ мають особливі властивості, які забезпечують можливість їх використання у ЗВТ для контролю концентрації вуглеводнів, а саме: висока стабільність потужності і частоти оптичного випромінювання (до 0,005 мкм) висока швидкодія від  $10^{-5}$  до 10 с, можливість повного електронного керування параметрами випромінювання, компактність, точність визначення параметра 0,1%.

Максимальні резонансні піки поглинання ІЧ-випромінювання метаном, етаном та пропаном відповідно становлять 3,32; 3,4 і 3,36 мкм, тому для детектування таких вузьких сусідніх смуг найоптимальніше підходять саме, як джерела - ПДЛ на основі подвійної гетеро структури (ПГС) та як фотоприймачі - фотодіоди InSb.

Оскільки напруга і струм живлення ПДЛ є значними (більшими за 1,2 В і 20 мА), то для забезпечення вибухобезпеки кювет доцільно, щоб у них були відсутні будь-які види електричних сигналів. Сигнал ІЧ-випромінювання від ПДЛ повинен передаватися у кювету і надходити на приймач завдяки застосування оптоволоконного кабелю з низьким ступенем оптичного затухання. Кінці оптоволоконного кабелю разом з кварцовим склом утворюють оптичну систему, яка подає у кювету і приймає з неї ІЧ-сигнал.

На рис. 3 зображено структурну схему оптичного каналу газоаналізатора в склад якої входить ПДЛ. Працює канал таким чином. Генератор генерує сигнали струму прямокутної форми у імпульсно-періодичному режимі, які поступають на ПГС- лазер. У ПГС-лазері генерується ІЧ-випромінювання, яке вводиться у волоконно - оптичну кабельну лінію, через яку проводиться свід/вивід ІЧ-випромінювання у кільцеподібну кювету. У кюветі здійснюється поглинання оптичного променя у залежності від концентрації досліджуваного газу у суміші. У подальшому оптичний сигнал виводиться на фотодіод, де здійснюється його детектування, підсилення та фільтрування за допомогою фільтра нижніх частот ( для зниження рівня білого шуму, який створює ПГС - лазер ). Для схеми наведеної на рис.3 притаманні такі види шумів: амплітудні шуми ПДЛ, шуми фотодіода, шуми блока підсилення сигналу. Всі ці шуми мають спектр білого шуму. З потужністю випромінювання ПДЛ 0,3 мВт у смузі детектування 1 МГц, густина відносної інтенсивності шумів складає  $10^{-6}$ , для фотодіода 0,3, для підсилювача 0,5. Вихідна потужність ПДЛ визначається мінімальною вихідною потужністю

На рис. 3 зображено структурну схему оптичного каналу газоаналізатора в склад якої входить ПДЛ. Працює канал таким чином.

Генератор генерує сигнали струму прямокутної форми у імпульсно-періодичному режимі, які поступають на ПГС- лазер. У ПГС-лазері генерується ІЧ-випромінювання, яке вводиться у волоконно - оптичну кабельну лінію, через яку проводиться свід/вивід ІЧ-випромінювання у кільцеподібну кювету. У кюветі здійснюється поглинання оптичного променя у залежності від концентрації досліджуваного газу у суміші. У подальшому оптичний сигнал виводиться на фотодіод, де здійснюється його детектування, підсилення та фільтрування за допомогою фільтра нижніх частот ( для зниження рівня білого шуму, який створює ПГС - лазер ). Для схеми наведеної на рис.3 притаманні такі види шумів: амплітудні шуми ПДЛ, шуми фотодіода, шуми блока підсилення сигналу. Всі ці шуми мають спектр білого шуму. З потужністю випромінювання ПДЛ 0,3 мВт у смузі детектування 1 МГц, густина відносної інтенсивності шумів складає  $10^{-6}$ , для фотодіода 0,3, для підсилювача 0,5. Вихідна потужність ПДЛ визначається мінімальною вихідною потужністю

ПДЛ при найгіршій комбінації напруги живлення, температури і старіння. Чутливість фотоприймача – це рівень, вище якого гарантується його робота при найгірших умовах з врахуванням завдань, які виникають через зміну живлення та інші. Втрати в оптоволокну залежать від типу кабелю та його довжини. Типовий рівень втрат складає від 2 до 10 дБ на 1 км. У наведеному оптичному каналі (кабель типу ТКО SM 02F G652D) при довжині 100 м затухання складе 0,2 дБ. При проходженні ІЧ – випромінювання через кювету має місце багаторазове відбивання променя, оскільки внутрішня поверхня кювети не ідеальна (частина ІЧ – променя поглинається металом) тоді маємо втрати 4 дБ. При побудові оптичного каналу є необхідність вводу/виводу оптичного променя у оптоволокну. Для схеми рис.3 таких з'єднань є 6. Затухання на кожному з'єднанні становить 0,5 дБ і загалом в каналі складає 3 дБ. У випадку включення ПДЛ у оптоволоконний кабель одні типи хвиль мають більшу потужність, а інші меншу. При проходженні з'єднань амплітуда різних хвиль різко змінюється. При цьому відбувається часткове спотворення сигналу (модовий шум). Вплив багатомодового волокна на ПДЛ викликає модові ефекти [15]. Для запропонованого каналу маємо втрати 5 дБ.

Отже, сумарні втрати потужності оптичного каналу складуть 12,2 дБ, а запас потужності 8,8 дБ. Оскільки, запас потужності більше 3 дБ [15] то вважаємо, що удосконалений оптичний канал є надійним у експлуатації.

На основі структурної схеми була розроблена функціональна схема експериментальної системи контролю енерговмісту (рис. 4).

Експериментальний зразок системи складається з двох функціонально незалежних систем: вимірювання об'єму природного газу з приведенням до нормальних умов та його компонентного складу. На дослідній установці ПАТ «Івано-Франківськгаз», яка базується на газорозподільчому пункті, монтується трубна вставка ІЧ-газоаналізатора із іншими його блоками. Робота системи відбувається наступним чином, при включенні живлення всі блоки знаходяться у початковому стані, термостабілізатор та джерело струму лазерів виключені. Під час запуску програми вимірювання відбувається генерація сигналів, які формують часову діаграму роботи системи, включаючи сигнали керування імпульсами струму лазерів і початком/кінцем оцифрування АЦП. Для цього використовується мікроконтролер, наприклад типу SAB80C166. Як ІЧ-лазери пропонується використати ПДЛ на подвійній гетероструктурі, які генерують ІЧ-випромінювання у діапазоні 3,3 мкм, 3,36 мкм, 3,4 мкм відповідно. Через волоконно-оптичну систему ОС<sub>1</sub> ІЧ-випромінювання поступає в оптичній пристрій вводу/виводу ПВВ<sub>1</sub>, який дозволяє компактно інтегрувати лазери і фотоприймачі, організувати триканальний ввід/вивід ІЧ-випромінювання у багатокюветні кювети А<sub>1</sub>, В<sub>1</sub>, С<sub>1</sub>, а також зменшити габарити та спростити калібрування газоаналізатора. В цілому це дозволяє підвищити надійність

та економічність багатокюветної системи. Після проходження кювет ІЧ-випромінювання поступає на фотоприймачі і-тої кювети (ПА<sub>1</sub>, ПВ<sub>1</sub>, ПС<sub>1</sub>). Як фотоприймачі використано герметичні багатоспектральні напівпровідникові фотогальванічні елементи типу ФМ-611М, які працюють в області від 1,6 до 4,2 мкм. Дані фотоелементи призначені для перетворення енергії ІЧ-випромінювання в електричний сигнал. Після підсилення сигналу здійснюється його оцифрування та подальша обробка в ПЕОМ згідно заданого алгоритму.

### Висновки та перспективи подальших досліджень.

За результатами аналізу оптичних методів встановлено, що досить перспективним є використання ІЧ-спектроскопії для високоточного, швидкісного та селективного аналізу компонент природного газу безпосередньо на газопроводі.

Запропоновано удосконалення оптичного методу, яке полягає у застосуванні трьохкюветної схеми визначення основних горючих складових природного газу та використанні кільцевидної кювети для визначення компонента у газовій суміші з максимальною довжиною ходу оптичного променя без попередньої підготовки проб.

На основі удосконаленого оптичного методу запропоновано методику вимірювання енерговмісту природного газу, яка полягає в безпосередньому одночасному вимірюванні основних трьох компонент (СН<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>) на смугах, які мають мінімальний взаємовплив, а визначення вищих компонент (С<sub>4</sub>Н<sub>10+</sub>) виконується за допомогою розробленої математичної моделі.

Для контролю енерговмісту природного газу розроблено принципову схему експериментального зразка системи контролю та алгоритм функціонування. На основі яких необхідно розробити експериментальний зразок системи контролю енерговмісту природного газу, провести його метрологічний аналіз та вибрати метрологічне забезпечення і провести промислову апробацію.

### Література

1 Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия : ГОСТ 5542-87. – [Действует от 1988-01-01]. – М.: Госстандарт изд-во стандартов, 1987. – 3 с.

2 Системи енергетичні технічні. Основні положення (ISO 13600:1997, IDT): ДСТУ ISO 13600-2001. – [чинний від 1996-04-01]. – К.: Держстандарт України, 2002. – 16 с.

3 Энергосбережение. Методика определения энергоёмкости при производстве продукции и оказании услуг в технологических энергетических системах: ГОСТ Р 51750-2001. – [Действует от 2002-01-01]. – М.: ИПК изд-во стандартов, 2004. – 29 с.



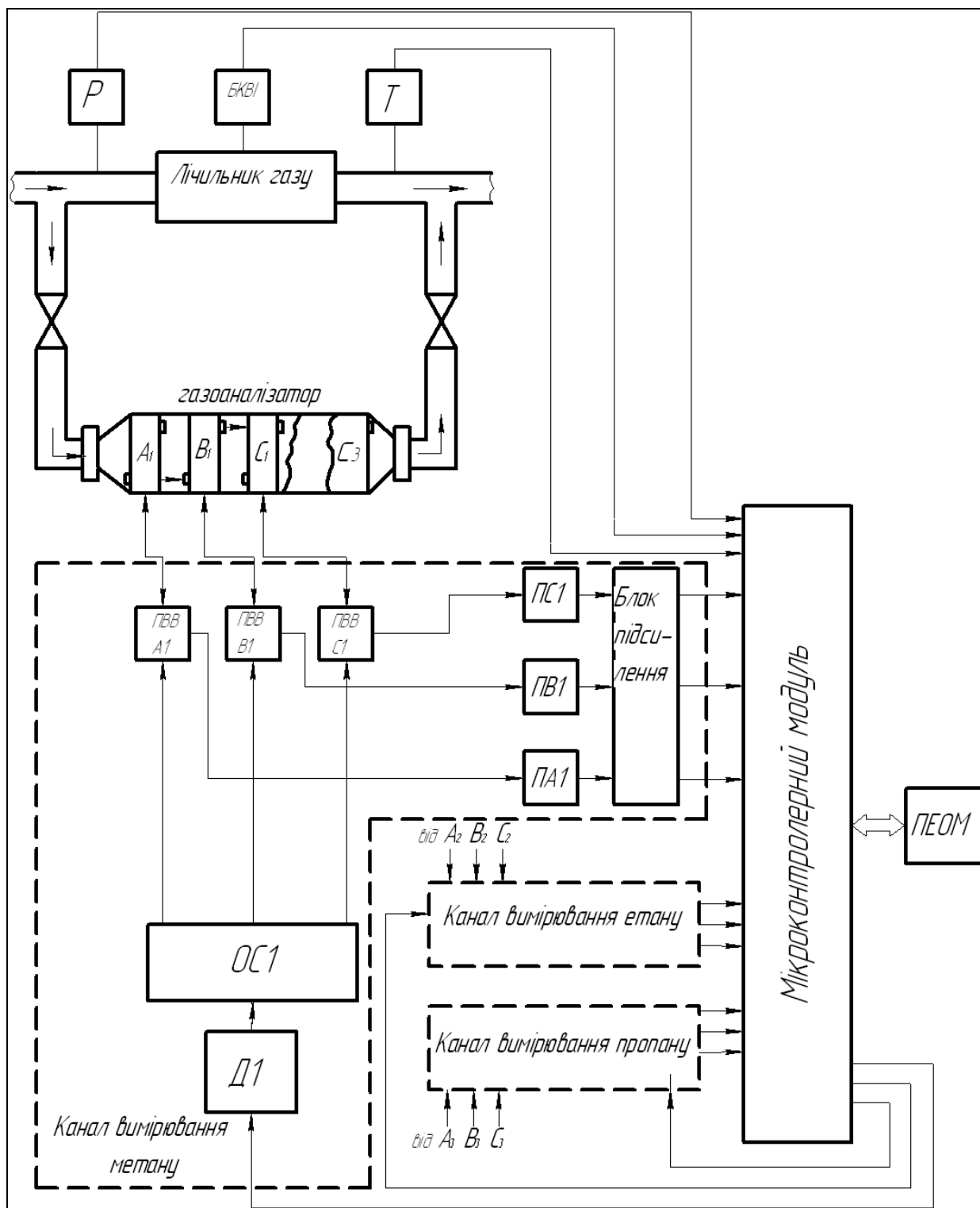


Рисунок 4 – Принципова схема експериментального зразка системи контролю енерговмісту природного газу

4 Романів В. М. Математична модель для визначення енерговмісту природного газу / В. М. Романів // Вісник НТУУ “КПІ”. Серія приладобудування. – 2007. – Вип. 33. – с. 76-84.

5 Vijnen F.G.C. Intracavity CO laser photoacoustic trace gas detection: cyclic CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> emission by corcoaches and scarab beetles / F.G.C. Vijnen, F.J.M. Harren, J.H.P. Hackstein // Appl. Opt., 1996.- Vol.35.- P.5357-5368.

6 Курицын Ю.А. Инфракрасная спектроскопия с инжекционными лазерами/ Под общей редакцией В.С. Летохова // Лазерная аналитическая спектроскопия. – М.: Наука, 1986. – С.120-173.

7 Зырянов П. В. Автоматизированная система управления для диодной лазерной спектроскопии и многокомпонентного спектрального анализа / П. В. Зырянов, А. И. Кузнецов,



Е. В. Степанов, А. Н. Глушко // Труды института общей физики им. А. М. Прохорова. – 2005. – Том 61. – С. 79-106.

8 Романів В. М. Аналіз засобів вимірювальної техніки для визначення енергетичних характеристик природного газу / В. М. Романів // Методи та прилади контролю якості. – 2007. – № 18. – С. 68-70.

9 Дайер Д. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений / Джон Р. Дайер ; [пер. с англ.]. – М.: Химия, 1970. – 164 с.

10 Кендалла Д. Прикладная инфракрасная спектроскопия / Д. Кендалла ; [пер. с англ. З. Б. Бариновой, Г. Н. Жижиной, Я. М. Кимельфельда]. – М.: Химия, 1970. – 376 с.

11 Бинги В. Н. Высокочувствительный анализ NO, NH<sub>3</sub> и CH<sub>4</sub> в выдыхаемом воздухе с помощью перестраиваемых диодных лазеров / В. Н. Бинги, Е. В. Степанов, А. Г. Чучалин // Труды института общей физики им. А. М. Прохорова. – 2005. – Том 61. – с. 189-210.

12 Вашишак С. П. Сучасні підходи до створення інфрачервоних газоаналізаторів для аналізу природного газу / С. П. Вашишак, В. М. Романів, С. А. Чеховський // Нафтогазова енергетика. – 2007. – № 4(5). – С. 70-75.

13 Бутиков Е.И. Оптика: учебное пособие для студентов физических спец. вузов / Е.И. Бутиков. – СПб.: Невский Диалект; БХВ-Петербург, 2003. – 480 с.

14 Кабаций В. Н. Оптоэлектронные сенсоры газов на основе многоэлементных источников ИК-излучения / В.Н. Кабаций // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 2010. – №3. – С.29-24.

15 Джонсон Г. Высокоскоростная передача цифровых данных / Г. Джонсон, М. Грэхем ; пер. с англ. – М.: Издательский дом “Вильямс”, 2005. – 1024 с.

*Стаття надійшла до редакційної колегії  
22.02.13*

*Рекомендована до друку  
професором Середюком О.Є.  
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)  
професором Захаровим І.П.  
(Харківський національний університет  
радіоелектроніки)*