

АНАЛИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

© 2013 г. М. А. Булдаков*, канд. физ.-мат. наук; Б. В. Королев**;
В. А. Корольков*, канд. техн. наук; И. И. Матросов*, канд. техн. наук;
Д. В. Петров*, аспирант; А. А. Тихомиров*, доктор техн. наук

* Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения Российской академии наук, Томск

** Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

E-mail: dpetrov@imces.ru

Экспериментально исследовано увеличение интенсивности сигнала спонтанного комбинационного рассеяния света за счет использования многопроходных оптических систем, а также за счет сжатия анализируемой газовой среды. Представлено описание разработанного макета газоанализатора природного газа, основанного на спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния. Приведена методика расчета компонентного состава природного газа по его спектру. Проведено сравнение полученных результатов с данными хроматографического анализа.

Ключевые слова: спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния света, газоанализ, природный газ.

Коды OCIS: 300.6450, 120.4640, 280.1545

Поступила в редакцию 14.12.2012

Введение

Природный газ представляет собой многокомпонентную газовую смесь естественного происхождения, которая широко используется в качестве экологически чистого топлива и сырья для химической промышленности. В связи с этим контроль за компонентным составом природного газа (и, соответственно, за его влажностью, плотностью и калорийностью) имеет чрезвычайно важное значение как для поставщиков газа, так и его потребителей. В настоящее время в мировой практике базовым методом определения компонентного состава природного газа признан метод газовой хроматографии [1]. Данный метод газоанализа, обладая высокой чувствительностью и селективностью, имеет и ряд существенных недостатков. К ним в первую очередь следует отнести необходимость частой проверки градуировки хроматографа из-за деградации во времени его детекторов и разделительных колонок, сравнительно большое время анализа (20–35 мин), а также трудности с обнаружением некоторых

компонентов (например, паров воды и сероводорода) и связанная с ними невозможность измерения концентраций всех требуемых компонентов природного газа на одном хроматографе.

В последнее время наблюдается интерес к использованию метода спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) света для анализа природного газа [2–4]. Основным преимуществом данного подхода перед газовой хроматографией является возможность регистрации с помощью одного прибора (СКР-газоанализатора) всех требуемых молекулярных составляющих природного газа, причем газоанализ может проводиться в реальном времени. В настоящее время СКР-газоанализаторы природного газа отечественной и зарубежной промышленностью не выпускаются.

Целью представленной работы является разработка макета СКР-газоанализатора природного газа и экспериментальное исследование его возможностей для определения компонентного состава природного газа методом спектроскопии СКР.

Макет СКР-газоанализатора

Основным препятствием для анализа природного газа методом СКР-спектроскопии является крайне низкая интенсивность сигнала. По этой причине при разработке макета СКР-газоанализатора были проведены предварительные исследования по увеличению сигнала в газовых средах, осуществленные на лабораторном СКР-спектрометре.

Одним из способов увеличения сигнала СКР является многократное пропускание лазерного луча через малый рассеивающий объем. Для проверки этого способа была собрана относительно простая оптическая система (рис. 1), примененная ранее в работе [5] для регистрации спектров СКР газовых сред. Оптическая система состоит из двух одинаковых сферических зеркал M_1 и M_2 (радиус кривизны зеркал – 100 мм, диаметр – 20 мм), которые расположены так, что их общий центр кривизны находится в точке c . Падающий лазерный луч фокусируется линзой L в точку a , слегка смещенную от точки c , и попадает на зеркало M_2 . После отражения от этого зеркала луч фокусируется в точку b , расположенную по другую сторону от точки c , затем попадает на зеркало M_1 и, отразившись от него, проходит через точку a . Этот процесс многократно повторяется, и число отражений определяется размерами зеркал и диаметром лазерного луча. Важным достоинством данной многопроходной системы является то, что лазерный луч фокусируется всегда в двух точках, а движение лазерного луча осуществ-

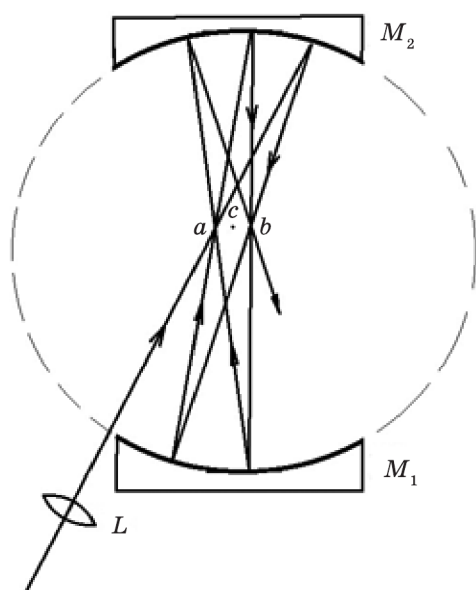


Рис. 1. Схема движения лазерного луча в многопроходной оптической системе.

ляется в одной плоскости. Оптическая система была установлена в СКР-спектрометре так, что обе точки фокусировки лазерного луча располагались на оптической оси системы сбора рассеянного света, а входная щель монохроматора находилась в плоскости движения лазерного луча. В данной оптической системе реализуется 14 проходов лазерного луча (по 7 проходов через каждую точку фокусировки луча). Спектр СКР атмосферного воздуха, зарегистрированный этой оптической системой, показал, что ее использование дает примерно 8-кратное увеличение сигнала СКР (по сравнению с однократным прохождением лазерного луча). Следует отметить, что использование многопроходных оптических систем позволяет достичь и значительно большего увеличения сигнала СКР. Так недавно появилось сообщение о 83-кратном увеличении сигнала СКР, полученном в оптической системе с 153 прохождениями лазерного луча [6]. В целом же полученный опыт работы с многопроходными системами показал, что они малопригодны для использования в промышленных газоанализаторах из-за трудностей с долговременным сохранением их настройки.

Другим способом увеличения сигнала СКР является увеличение давления исследуемой газовой среды. Для проверки эффективности этого способа кювета лабораторного СКР-спектрометра была заменена кюветой высокого давления, выдерживающей давление до 100 атм. На таком СКР-спектрометре с однократным прохождением лазерного луча через кювету высокого давления были зарегистрированы спектры СКР воздуха при давлениях до 80 атм. Сравнение полученных спектров показало, что такой способ дает увеличение сигналов СКР, практически пропорциональное степени сжатия газа.

Таким образом, проведенные исследования позволили заключить, что способ увеличения сигнала СКР путем сжатия исследуемой газовой среды очень эффективен, технически прост и более перспективен при разработке макета СКР-газоанализатора природного газа. Здесь важно также отметить, что проблем со сжатием природного газа не возникает, поскольку в магистральных газопроводах он уже находится под высоким давлением (до 100 атм).

В соответствии с проведенными исследованиями в Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН разработан и изготовлен макет стационарного

СКР-газоанализатора природного газа. Структурная схема разработанного макета газоанализатора приведена на рис. 2.

Возбуждение спектра СКР природного газа осуществляется малогабаритным твердотельным лазером с диодной накачкой SDL-532, генерирующим непрерывное линейно поляризованное излучение мощностью до 2 Вт на длине волны $\lambda = 532$ нм. Лазерное излучение с помощью поворотной призмы и фокусирующей линзы направляется параллельно входной щели спектрального прибора и фокусируется в центре кюветы с анализируемым природным газом. Кювета представляет собой полый металлический цилиндр объемом 5 см³ с окнами для ввода и вывода лазерного луча, а также окном для вывода рассеянного излучения. Кювета рассчитана на давление природного газа до 100 атм. Ловушка лазерного излучения служит для уменьшения уровня засветки внутри макета СКР-газоанализатора. Рассеянный свет собирается фотообъективом Canon EF 50 mm $f/1.8$ и фокусируется на входную щель спектрального прибора. Перед входной щелью спектрального прибора установлен голографический фильтр *Notch plus*, ослабляющий свет на частоте лазерного излучения на 6 порядков. Для получения спектра СКР природного газа использован разработанный авторами настоящей статьи малогабаритный светосильный дифракционный спектральный прибор с обратной линейной дисперсией порядка 80 Å/мм. Регистрация спектров СКР осуществляется охлаждаемой матрицей ПЗС S10141 фирмы *Hamamatsu*, которая содержит 2048×506 активных пикселей с размерами 12×12 мкм. При регистрации спектра СКР проводится суммирование на физическом уровне накопленных пикселями зарядов по столбцам матрицы (вертикальный биннинг). Для оцифровки сигнала матрицы ПЗС используется 16-разрядный АЦП MAX1188. Блок управления построен на основе микроконтроллера *Atmega128* и осуществляет генерацию управляющих сигналов для матрицы ПЗС, проводит включение и выключение лазера, а также обеспечивает связь с внешним компьютером. Конструктивно макет СКР-газоанализатора представляет собой моноблок с габаритными размерами 680×300×250 мм. Макет СКР-газоанализатора соединен с СОМ-портом внешнего компьютера через канал связи на основе гальванически изолированного интерфейса RS-232.

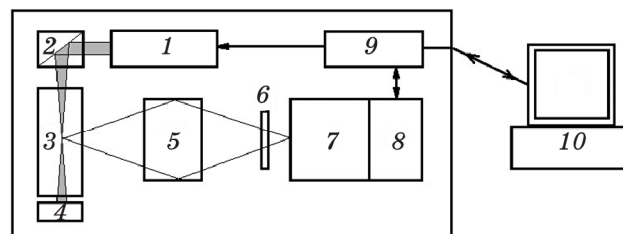


Рис. 2. Структурная схема макета СКР-газоанализатора. 1 – лазер, 2 – блок управления лазерным лучом, 3 – кювета с природным газом, 4 – ловушка лазерного излучения, 5 – оптика сбора рассеянного света, 6 – светофильтр, 7 – спектральный прибор, 8 – фотоприемник, 9 – блок управления, 10 – компьютер.

Результаты и их обсуждение

На данном макете газоанализатора был зарегистрирован спектр СКР природного газа, взятого на газораспределительной станции Томского нефтехимического комбината. Регистрация спектра была проведена при мощности излучения лазера 2 Вт, давлении природного газа в кювете 25 атм и длительности экспозиции 1000 с. Полученный спектр СКР природного газа в области комбинационных частот 250–3750 см⁻¹ приведен на рис. 3 (в разных масштабах). На рис. 3а хорошо видно, что наиболее интенсивный спектр СКР наблюдается в области комбинационных частот 2500–3400 см⁻¹, где располагается система колебательных полос (ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$ и $\nu_2 + \nu_4$) метана (CH₄) с перекрывающейся вращательной структурой [7], из которой выделяется очень интенсивная Q-ветвь колебательной полосы ν_1 метана с частотой 2917 см⁻¹. В этой области спектра располагаются также полосы колебаний связей C-H всех других углеводородов природного газа.

На рис. 3б приведен спектр СКР природного газа, масштаб которого увеличен в 70 раз. В центре спектра (1200–1900 см⁻¹) находится колебательная полоса ν_2 молекулы метана, имеющая узкую интенсивную Q-ветвь (1534 см⁻¹) и располагающиеся с обеих сторон от нее P- и R-ветви с заметной вращательной структурой. Молекуле метана также принадлежит и интенсивная полоса с частотой 2587 см⁻¹, являющаяся Q-ветвью обертонной колебательной полосы $2\nu_4$. Между данными полосами метана хорошо видна Q-ветвь колебательной полосы молекулы азота (2331 см⁻¹). С другой стороны от полосы ν_2 молекулы метана располагаются колебательные полосы, относящиеся к валентным колебаниям связей C-C более сложных углеводородных компо-

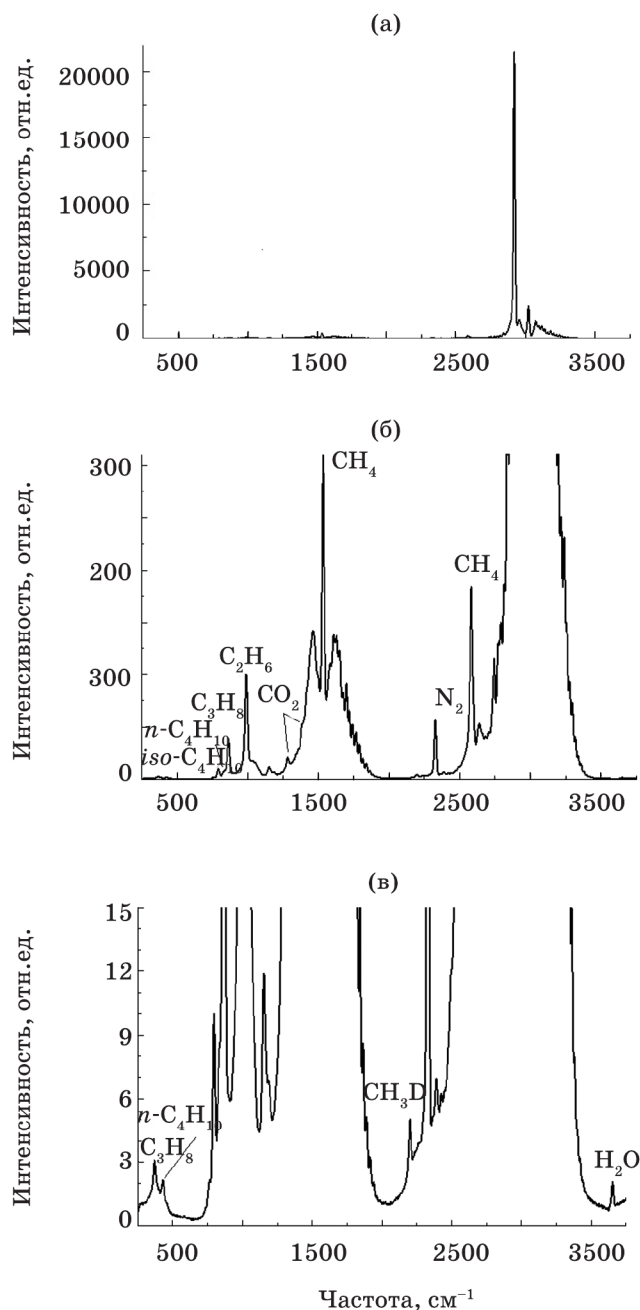


Рис. 3. Спектр СКР природного газа, показанный в разных масштабах.

нентов природного газа [8]. На приведенном спектре отчетливо видны колебательные полосы этана (C_2H_6), пропана (C_3H_8) и изо-бутана ($iso-C_4H_{10}$) с комбинационными частотами, соответственно, 993, 870 и 794 cm^{-1} . Колебательные полосы н-бутана ($n-C_4H_{10}$) и более тяжелых углеводородов в явном виде в спектре СКР на рис. 3б не проявляются. Это связано с тем, что содержание этих компонентов в природном газе мало и их колебательные полосы замаскированы полосами других компонентов с более высоким содержанием. Отметим также, что на этом рисунке видна слабая Q-ветвь колебательной полосы молекулы углекислого газа CO_2 с комби-

национной частотой 1285 cm^{-1} . Другая Q-ветвь ферми-дублета молекулы CO_2 с частотой 1388 cm^{-1} располагается на крыле полосы ν_2 молекулы метана и практически не выделяется.

Спектр СКР природного газа, масштаб которого увеличен в 1400 раз, показан на рис. 3в. На этом рисунке в спектре видна слабая Q-ветвь колебательной полосы ν_1 молекулы воды H_2O с комбинационной частотой 3652 cm^{-1} . В области малых комбинационных частот (350–450 cm^{-1}) проявляются деформационные колебания углеродной цепи C-C-C тяжелых углеводородов природного газа [8]. В приведенном спектре отчетливо видны колебательные полосы с частотами 370 и 430 cm^{-1} , которые обусловлены присутствием в природном газе, соответственно, пропана и н-бутана. Представляет интерес отметить, что в спектре проявилась слабая полоса с частотой 2200 cm^{-1} , относящаяся к валентному колебанию связи C-D присутствующего в природном газе дейтерированного метана CH_3D .

При определении компонентного состава природного газа большое значение имеет выбор эффективного метода обработки полученного спектра СКР. Анализ полученного спектра показал, что в данном случае наиболее эффективным способом определения химического состава природного газа является использование метода разложения спектра СКР газовой смеси по спектрам СКР ее отдельных компонентов. Этот метод целесообразно применять, когда невозможно в спектре СКР газовой смеси корректно выделить полосы всех ее компонентов из-за их значительного перекрывания.

Рассмотрим более подробно применение данного метода с учетом использованной в данном макете СКР-газоанализатора системы регистрации спектров СКР. В рамках данного метода сигнал СКР природного газа, зарегистрированный k -ым столбцом матрицы ПЗС газоанализатора, может быть записан в виде

$$I^k = \sum_j a_j I_j^k,$$

где a_j – вклад j -го компонента природного газа в сигнал I^k , а I_j^k – сигнал СКР j -го компонента, зарегистрированный k -ым столбцом матрицы ПЗС. Данная система уравнений является переопределенной, поскольку количество уравнений k значительно превышает число измеряемых компонентов природного газа. Решение данной системы уравнений проводится методом наименьших квадратов, который позволяет оценить параметры a_j и найти дисперсии оце-

нок этих параметров. Относительное содержание различных компонентов природного газа определяется путем нормирования полученных значений a_j на 100%. В случае, если спектры I_j^h были зарегистрированы при различных давлениях, то это должно быть учтено при нормировании.

Важным моментом при использовании метода разложения спектра СКР газовой смеси по спектрам СКР его отдельных компонентов является выбор наиболее информативных участков спектра. Проведенный ранее анализ спектра СКР природного газа показывает, что область валентных колебаний связей С-Н углеводородов, несмотря на очень высокую интенсивность сигнала СКР, практически не пригодна для анализа, поскольку структура полос здесь очень сложна, и полосы метана при его подавляющем содержании в природном газе доминируют. В таких условиях выделение с хорошей точностью слабых полос тяжелых углеводородов на фоне очень интенсивных полос метана в этой области спектра является очень сложной задачей. Оставшиеся участки спектра (250–2500 и 3400–3750 см⁻¹) вполне подходят для анализа, так как здесь располагаются полосы всех основных компонентов природного газа и при этом интенсивность полосы ν_2 молекулы метана не преобладает в явном виде над интенсивностями полос других молекул природного газа.

Для определения компонентного состава природного газа на данном макете СКР-газоанализатора были заранее получены спектры СКР 10 компонентов природного газа: метана, этана, пропана, н-бутана, изо-бутана, н-пентана, изо-пентана, азота, углекислого газа и паров воды. Разложение спектра СКР природного газа по спектрам СКР его отдельных компонентов проводилось одновременно на двух участках спектра 250–2400 и 3600–3700 см⁻¹. Отметим, что исключенная из анализа область (2400–3600 см⁻¹) в спектрах СКР природного газа и его отдельных компонентов немного расширена, чтобы наиболее полно исключить влияние самых интенсивных полос углеводородов на точность разложения. В результате такой обработки спектра были определены значения коэффициентов a_j и дисперсии оценок этих коэффициентов, из которых затем было рассчитано процентное содержание различных компонентов в природном газе, включая доверительные интервалы для них. Значения полученных величин приведены в таблице. Здесь необходимо обратить внимание, что приведенные в ней

значения погрешностей измерения различных компонентов природного газа методом СКР являются лишь статистической частью погрешностей (для доверительной вероятности 0,95) и в них не входят погрешности, связанные с неточностью измерения давления и температуры при регистрации спектров природного газа и его отдельных компонентов. Для сравнения в таблице приведены результаты анализа этого же природного газа, полученные с помощью хроматографа Кристалл-2000М в испытательной лаборатории природного газа ООО “Газпром трансгаз Томск”. Сравнение результатов анализа природного газа, полученных двумя различными методами, показывает, что они довольно хорошо согласуются между собой. Некоторое расхождение наблюдается только по результатам определения н-бутана, которое связано, по-видимому, с ошибкой расчета концентрации этих молекул в его эталонном спектре. Отметим также, что стандартный хроматограф испытательной лаборатории природного газа не может измерять содержание паров воды в природном газе, а СКР-газоанализатор не в состоянии измерять содержание гелия и других инертных газов.

Анализ данных таблицы выявляет большое различие в погрешностях определения содержания различных компонентов в природном

Процентное содержание и погрешности измерений концентраций различных компонентов в природном газе, полученные с помощью СКР-газоанализатора и газовой хроматографии

Компонент	Содержание, %	
	СКР-газоанализатор	хроматограф
метан	92,311 ± 0,035	92,26 ± 0,15
этан	3,550 ± 0,006	3,45 ± 0,14
пропан	1,145 ± 0,007	1,26 ± 0,08
н-бутан	0,171 ± 0,008	0,224 ± 0,014
изо-бутан	0,178 ± 0,005	0,192 ± 0,012
н-пентан	0,053 ± 0,009	0,040 ± 0,003
изо-пентан	0,039 ± 0,007	0,047 ± 0,003
азот	1,961 ± 0,006	1,95 ± 0,08
углекислый газ	0,569 ± 0,005	0,54 ± 0,03
кислород	—	0,008 ± 0,002
водород	—	0,004 ± 0,001
гелий	—	0,018 ± 0,002
высшие углеводороды	—	0,023 ± 0,002
пары воды	0,023 ± 0,005	—

газе этими двумя методами. Хорошо видно, что концентрации компонентов с высоким содержанием в природном газе точнее измеряются макетом СКР-газоанализатора, а концентрации компонентов с низким содержанием – газовым хроматографом. Такое различие в поведении погрешностей носит принципиальный характер. Оно обусловлено одновременным взаимосогласованным расчетом всех компонентов природного газа в СКР-газоанализаторе и поочередным определением отдельных компонентов в газовом хроматографе. В целом же, полученные значения погрешностей показывают, что созданный макет СКР-газоанализатора способен надежно регистрировать все молекулярные составляющие газа, содержание которых превышает 0,01%.

Заключение

Разработан и изготовлен макет СКР-газоанализатора, предназначенный для изме-

рения концентраций компонентного состава сжатого природного газа. Проверка работоспособности созданного макета на реальном природном газе показала, что данный макет способен регистрировать все его молекулярные составляющие, содержание которых превышает 0,01%. Хорошее согласие результатов анализов одного и того же образца природного газа, проведенных с помощью макета газоанализатора и хроматографа, продемонстрировало высокое качество работы созданного прибора. Приведенные результаты подтвердили высокую перспективность разработки СКР-газоанализаторов природного газа, которые в дальнейшем могут быть хорошим дополнением газовым хроматографам на распределительных и испытательных станциях природного газа.

Работа выполнена в рамках базового проекта СО РАН № VII.66.1.2 “Развитие физических методов и технических средств для мониторинга окружающей среды и обеспечения безопасности населения”.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 31371.7-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности.
2. Kiefer J., Seeger T., Steuer S., Schorsch S., Weigl M.C., Leipertz A. Design and characterization of a Raman-scattering-based sensor system for temporally resolved gas analysis and its application in a gas turbine power plant // Measurement Science Technology. 2008. V. 19. № 8. P. 085408–085417.
3. Eichmann S.C., Weschta M., Kiefer J., Seeger T., Leipertz A. Characterization of a fast gas analyzer based on Raman scattering for the analysis of synthesis gas // Review of Scientific Instruments. 2010. V. 81. № 12. P. 125104–125111.
4. Schorsch S., Kiefer J., Steuer S., Seeger T., Leipertz A., Gonschorek S., Abröhl B., Käß M. Entwicklung eines Echtzeitanalyse-Systems zur Charakterisierung von Brenngasgemischen in Gasturbinenkraftwerken // Chemie Ingenieur Technik. 2011. B. 83. № 3. S. 247–253.
5. Kiefer W., Bernstein H.J., Wieser H., Danyluk M. The vapor-phase Raman spectra and the ring-puckering vibration of some deuterated analogs of trimethylene oxide // J. Mol. Spectroscopy. 1972. V. 43. № 3. P. 393–400.
6. Utsav K.C., Joel A. Silver, David C. Hovde, Philip L. Varghese. Improved multiple-pass Raman spectrometer // Appl. Opt. 2011. V. 50. № 24. P. 4805–4816.
7. Hilico J.C., Champion J.P., Toumi S., Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A. New analysis of the pentad system of methane and prediction of the (pentad-pentad) spectrum // J. Mol. Spectroscopy. 1994. V. 168. № 2. P. 455–476.
8. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.