

СКР-ГАЗОАНАЛИЗАТОР СОСТАВА ПРИРОДНОГО ГАЗА

М. А. Булдаков^а, Б. В. Королев^б, И. И. Матросов^а,
Д. В. Петров^а, А. А. Тихомиров^{а*}

УДК 681.785.5:535.375.56

^а Институт мониторинга климатических и экологических систем
Сибирского отделения Российской АН,
634055, Томск, просп. Академический, 10/3; e-mail: tikhomirov@imces.ru

^б Томский государственный университет, Россия

(Поступила 9 октября 2012)

Приведено описание макета СКР-газоанализатора, предназначенного для измерения компонентного состава природного газа. Работа газоанализатора проверена на реальном природном газе. Показано, что созданный макет СКР-газоанализатора способен регистрировать все молекулярные компоненты природного газа, содержание которых $\geq 0.01\%$. Полученные результаты согласуются с данными хроматографического анализа.

Ключевые слова: спонтанное комбинационное рассеяние света (СКР), СКР-газоанализатор, компонентный состав природного газа.

A prototype of a Raman gas analyzer is described, which is intended to measure the natural gas composition. The Raman gas analyzer performance was tested on a real natural gas. It was shown that the prototype of the Raman gas analyzer was capable of monitoring all the molecular components of the natural gas whose content was equal to or exceeded 0.01%. The results obtained are in a good agreement with the data of chromatographic analysis.

Keywords: spontaneous Raman scattering, gas analyzer, natural gas composition.

Введение. Природный газ (ПГ) представляет собой многокомпонентную газовую смесь, сформировавшуюся миллионы лет назад при преобразовании органических веществ в земной коре. В его состав входят углеводороды метанового ряда (метан, этан, пропан, бутан, пентан), а также небольшое количество неуглеводородных соединений (водород, азот, углекислый газ, сероводород). ПГ — самое экологически чистое и относительно дешевое топливо с высокой теплотворной способностью, которое широко применяется на предприятиях теплоэлектроэнергетики, в качестве горючего для автотранспорта, а также для бытовых целей. Используется ПГ и в химической промышленности как исходное сырье для получения синтетических полимеров, органических кислот, спиртов и других органических веществ.

Поскольку химический состав ПГ на разных месторождениях сильно различается, предприятия, занимающиеся его добычей, транспортировкой и переработкой, нуждаются в приборах газового контроля. В настоящее время на этих предприятиях для определения компонентного состава ПГ, его влажности, плотности и калорийности, как правило, используются газовые хроматографы. Основные недостатки этих приборов — последовательное (неодновременное) измерение различных компонентов ПГ, продолжительное время проведения анализа, а также трудности детектирования некоторых компонентов. Этих недостатков лишены масс-спектрометры, которые также используются для анализа ПГ. Однако приборы этого типа требуют высококвалифицированного обслуживания, имеют высокую стоимость и трудности в определении изомерного состава молекул ПГ, что ограничивает их практическое применение.

В последнее время возник интерес к разработке газоанализаторов ПГ, основанных на использовании спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света (СКР) [1—3]. Данный метод позволяет одновременно и с высокой точностью определять концентрации фактически всех молекулярных компонентов ПГ с помощью одного источника света (лазера) с фиксированной длиной волны. Кроме того, сигнал СКР любого компонента пропорционален его концентрации и практически не зависит от состава газа, что

RAMAN GAS ANALYZER FOR DETERMINATION OF THE NATURAL GAS COMPOSITION

M. A. Buldakov^a, B. V. Korolev^b, I. I. Matrosov^a, D. V. Petrov^a, and A. A. Tikhomirov^{a*} (^a Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 10/3 Akademicheskii Prospekt, Tomsk, 634055, Russia; e-mail: tikhomirov@imces.ru; ^b Tomsk State University, Russia)

крайне важно при калибровке газоанализатора. Долгое время основным препятствием для разработки СКР-газоанализатора ПГ являлся крайне низкий уровень интенсивности сигнала СКР. Однако с появлением малогабаритных надежных лазерных источников и высокочувствительных многоканальных фотоприемников создание такого прибора стало вполне реальной задачей.

Эксперимент. В Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН разработан макет стационарного СКР-газоанализатора для определения компонентного состава ПГ. При создании макета использовался опыт работы с лабораторным СКР-спектрометром, который применялся для анализа различных природных и техногенных газовых сред [4, 5]. Структурная схема разработанного макета газоанализатора приведена на рис. 1.

Для возбуждения спектра СКР ПГ используется малогабаритный твердотельный лазер 1 с диодной накачкой SDL-532 с мощностью непрерывного линейно поляризованного излучения до 2 Вт на $\lambda = 532$ нм. Излучение лазера с помощью оптической системы 2, состоящей из поворотной призмы и фокусирующей линзы, направляется параллельно входной щели спектрального прибора и фокусируется в центре кюветы 3 с ПГ. Для уменьшения уровня фоновой засветки прошедшее через кювету лазерное излучение поглощается ловушкой 4. Кювета представляет собой полый металлический цилиндр объемом 5 см^3 с окнами для ввода и вывода лазерного луча, а также с перпендикулярно расположенным к ним окном для вывода рассеянного излучения. Кювета снабжена патрубками для ввода и вывода ПГ и рассчитана на давление до 100 атм.

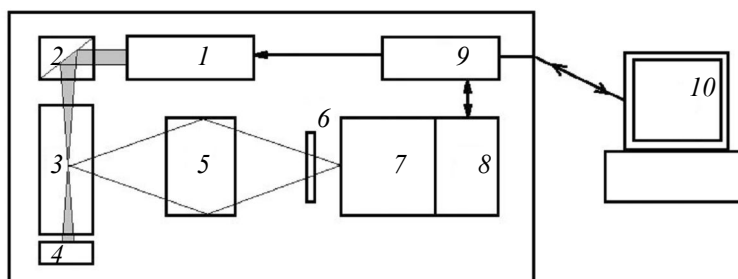


Рис. 1. Структурная схема макета СКР-газоанализатора

Измерение рассеянного излучения проводится в направлении, перпендикулярном распространению лазерного луча и колебанию его электрического вектора. Рассеянное излучение собирается и фокусируется светосильным объективом Canon EF 50mm f/1.8 II 5 на входную щель специализированного монохроматора 7, перед которым располагается голографический фильтр Notch plus 6, ослабляющий свет на частоте лазерного излучения на шесть порядков. Разработанный нами специализированный монохроматор является светосильным малогабаритным дифракционным спектральным прибором с обратной линейной дисперсией $\sim 80 \text{ \AA/мм}$. Система регистрации спектров СКР 8 состоит из многоканальной детекторной головки C10151 с охлаждаемой ПЗС-матрицей S10141 фирмы Hamamatsu. Рабочая поверхность матрицы содержит 2048×506 активных пикселей размерами $12 \times 12 \text{ мкм}$, причем проводится суммирование на физическом уровне накопленных пикселями зарядов по столбцам матрицы. Спектральный прибор с такой дисперсией и данной ПЗС-матрицей позволяет регистрировать одновременно полосы колебаний с частотами до 4200 см^{-1} и при этом избежать эффектов виньетирования крайних участков спектра на ПЗС-матрице. Конструкция используемого спектрального прибора позволяет получить уменьшенное изображение входной щели, и поэтому при обратной линейной дисперсии 80 \AA/мм и ширине входной щели 100 мкм щелевая аппаратная функция прибора не превышает 10 см^{-1} .

Блок управления 9 построен на основе микроконтроллера Atmega128. Основная функция контроллера — генерация управляющих сигналов для ПЗС-матрицы. Для оцифровки видеосигнала ПЗС-матрицы в блоке управления применен 16-разрядный аналого-цифровой преобразователь MAX1188. На время считывания матрицы контроллер подает сигнал на модулятор лазера для прекращения генерации. Кроме того, контроллер обеспечивает связь с внешним компьютером 10. Внешний компьютер используется для визуализации зарегистрированного спектра и его дальнейшего анализа. Конструктивно макет СКР-газоанализатора выполнен в виде моноблока с габаритными размерами $680 \times 300 \times 250 \text{ мм}$, который через канал связи на основе гальванически изолированного интерфейса RS-232 соединен с COM-портом внешнего компьютера.

На созданном макете газоанализатора зарегистрирован спектр СКР ПГ, полученного на газораспределительной станции Томского нефтехимического комбината 14 февраля 2012 г. Регистрация спектра осуществлялась при следующих условиях: мощность излучения лазера 2 Вт, ширина входной щели монохро-

матора 100 мкм, длительность экспозиции 1000 с, давление газа в кювете 25 атм. Как видно из рис. 2, *а*, наиболее интенсивный спектр СКР наблюдается в области комбинационных частот 2500—3300 см^{-1} , где располагается система колебательных полос (ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$ и $2\nu_4$) метана, имеющих сложную вращательную структуру [6]. В этой же области спектра располагаются полосы валентных колебаний С–Н-связей и всех более тяжелых углеводородов ПГ. В этой сложной системе полос выделяется очень интенсивная Q -ветвь колебательной полосы ν_1 метана с частотой 2917 см^{-1} .

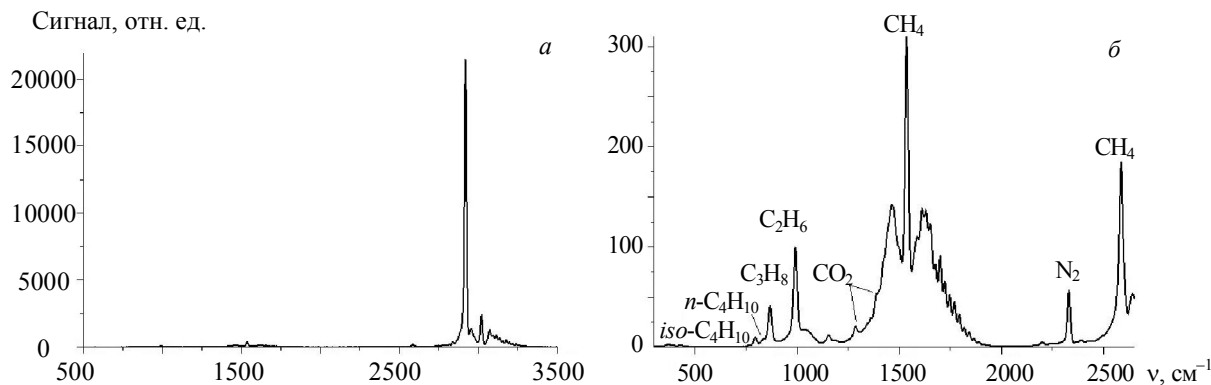


Рис. 2. Зарегистрированный спектр СКР природного газа

Спектр СКР ПГ в области низких комбинационных частот (рис. 2, *б*) значительно менее интенсивен. Центральную часть в этом спектре (1200—1900 см^{-1}) занимает колебательная полоса ν_2 молекулы метана, имеющая хорошо различимую вращательную структуру. Молекуле метана также принадлежит колебательная полоса $2\nu_4$ с частотой 2587 см^{-1} . Между этими полосами метана хорошо видна Q -ветвь колебательной полосы молекулы азота (2331 см^{-1}). На низкочастотном крыле полосы ν_2 молекулы метана заметны две слабые полосы ферми-дублета молекулы CO_2 с комбинационными частотами 1285 и 1388 см^{-1} . В области более низких комбинационных частот расположены колебательные полосы, соответствующие валентным колебаниям С–С-связей углеводородных компонентов ПГ. В приведенном спектре СКР отчетливо выделяются колебательные полосы этана (C_2H_6), пропана (C_3H_8), *n*-бутана ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$) и изобутана ($iso\text{-C}_4\text{H}_{10}$) с комбинационными частотами 993, 870, 827 и 794 см^{-1} соответственно. Полосы более тяжелых углеводородов в явном виде в спектре СКР не проявились из-за их малого содержания в ПГ.

Обсуждение результатов. При определении компонентного состава ПГ по его спектру СКР важную роль играют выделение наиболее информативного участка спектра и выбор эффективного метода его обработки. Анализ полученного спектра показывает, что область валентных колебаний С–Н-связей углеводородов, несмотря на очень высокий уровень сигнала СКР, мало пригодна для анализа. Это связано с тем, что структура полос в этой области спектра очень сложна и полосы метана при его подавляющем содержании в ПГ здесь доминируют. Поэтому выделение с хорошей точностью слабых полос тяжелых углеводородов на фоне очень интенсивных полос метана в этой области спектра — чрезвычайно сложная задача. Более перспективна для анализа область спектра 300—2500 см^{-1} , так как в ней располагаются полосы всех основных компонентов ПГ, а интенсивность полосы ν_2 молекулы метана сравнима с интенсивностями полос молекул C_2H_6 , C_3H_8 и N_2 , которые являются основными (после метана) компонентами ПГ.

В данном случае наиболее эффективный способ нахождения количественного состава ПГ — использование метода разложения спектра СКР газовой смеси по спектрам СКР его отдельных компонентов. Этот метод целесообразно применять, когда наблюдается значительное перекрытие спектров СКР различных компонентов смеси и имеется возможность отдельно получить спектры СКР этих компонентов. В рамках указанного подхода сигнал СКР ПГ, зарегистрированный k -м столбцом ПЗС-матрицы газоанализатора, может быть записан в виде

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

где a_j — вклад j -го компонента ПГ в сигнал I^k ; I_j^k — сигнал СКР этого же отдельного компонента, который был зарегистрирован ранее k -м столбцом ПЗС-матрицы. Поскольку количество уравнений k значительно превышает число компонентов ПГ, данная система уравнений является переопределенной и ее решение проводится методом наименьших квадратов. Решение этой системы уравнений позволяет найти статистические оценки параметров a_j и доверительные интервалы для этих параметров. Относительное содержание различных компонентов ПГ определяется путем нормировки полученных значений a_j на 100%. Если

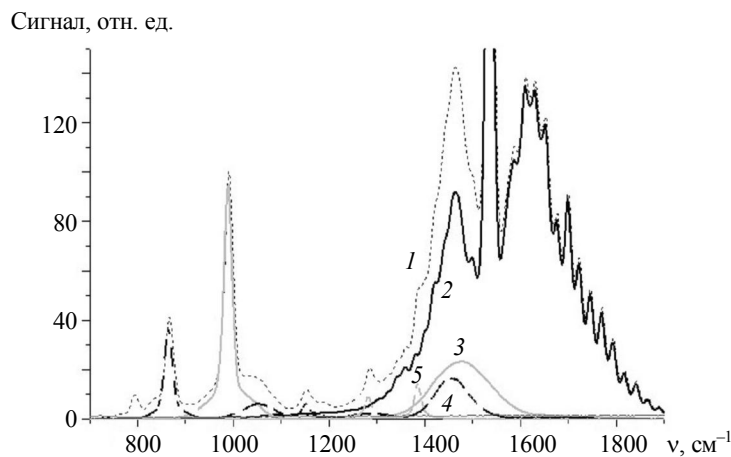


Рис. 3. Вклады основных компонентов CH_4 (2), C_2H_6 (3), C_3H_8 (4) и CO_2 (5) природного газа в его спектр СКР (1)

сигналы I_j^k отдельных компонентов ПГ были зарегистрированы при различных концентрациях молекул, то это должно быть учтено в процедуре нормировки.

В настоящей работе определение компонентного состава ПГ проведено в области $200\text{--}2500\text{ см}^{-1}$. В качестве базовых взяты спектры СКР девяти основных компонентов ПГ: метана, этана, пропана, *n*-бутана, изобутана, *n*-пентана, изопентана, азота и углекислого газа. Спектры СКР всех этих газов зарегистрированы ранее на данном макете газоанализатора. В результате обработки полученного спектра СКР ПГ вычислены коэффициенты a_j и дисперсии оценок этих коэффициентов. Для иллюстрации качества разложения на рис. 3 приведены спектр СКР ПГ в области $700\text{--}1900\text{ см}^{-1}$, а также вклады отдельных компонентов в спектр, рассчитанные в соответствии с полученными коэффициентами a_j . Чтобы не загромождать рисунок, вклады бутанов и пентанов в спектр не приведены, хотя наличие *n*-бутана и изобутана в ПГ отчетливо проявляется в области $790\text{--}830\text{ см}^{-1}$. В целом же рис. 3 показывает, что все характерные особенности спектра СКР ПГ хорошо воспроизводятся и могут быть однозначно идентифицированы.

С помощью полученных значений a_j и дисперсий оценок этих коэффициентов рассчитано процентное содержание различных компонентов в ПГ, включая их доверительные интервалы (табл. 1). Для сравнения приведены результаты анализа этого же ПГ, полученные с помощью хроматографа “Кристалл-2000М” в испытательной лаборатории ПГ ООО “Газпром Трансгаз Томск”. Видно, что результаты анализа ПГ, полученные двумя различными методами, в целом хорошо согласуются между собой. Некоторое расхождение наблюдается только по *n*-бутану. Различие между процентным содержанием *n*-бутана, полученным с помощью СКР-спектроскопии и газовой хроматографии, составляет $\sim 0.05\%$, что заметно превышает суммарную погрешность измерений этого компонента хроматографом и СКР-газоанализатором. По-видимому, это различие связано с ошибкой расчета концентрации молекул *n*-бутана в его базовом спектре.

Т а б л и ц а 1. Процентное содержание и погрешности измерений различных компонентов в природном газе, полученные с помощью СКР-спектроскопии и газовой хроматографии

Компонент	СКР, %	Хроматограф, %
Метан (CH_4)	92.32 ± 0.05	92.26 ± 0.15
Этан (C_2H_6)	3.55 ± 0.02	3.45 ± 0.14
Пропан (C_3H_8)	1.15 ± 0.02	1.26 ± 0.08
<i>n</i> -Бутан (<i>n</i> - C_4H_{10})	0.17 ± 0.01	0.224 ± 0.014
Изобутан (<i>iso</i> - C_4H_{10})	0.18 ± 0.01	0.192 ± 0.012
<i>n</i> -Пентан (<i>n</i> - C_5H_{12})	0.05 ± 0.01	0.040 ± 0.003
Изопентан (<i>iso</i> - C_5H_{12})	0.04 ± 0.01	0.047 ± 0.003
Азот (N_2)	1.97 ± 0.02	1.95 ± 0.08
Углекислый газ (CO_2)	0.57 ± 0.01	0.54 ± 0.03
Кислород (O_2)	—	0.008 ± 0.002
Водород (H_2)	—	0.004 ± 0.001
Гелий (He)	—	0.018 ± 0.002
Высшие углеводороды	—	0.023 ± 0.002

Обращает на себя внимание большое различие погрешностей определения содержания различных компонентов ПГ этими двумя методами. Так, компоненты с высоким содержанием в ПГ точнее измеряются макетом СКР-газоанализатора, а компоненты с низким содержанием — газовым хроматографом. Такое поведение погрешностей носит принципиальный характер и связано с поочередным измерением отдельных компонентов в газовом хроматографе и взаимосогласованным расчетом всех компонентов в СКР-газоанализаторе. По этой причине для дальнейшего повышения точности измерения содержания малых компонентов ПГ (например, пентанов) на данном макете требуется либо увеличение сигнала СКР, либо усовершенствование метода обработки спектра СКР ПГ.

Закключение. Проверка работоспособности созданного макета СКР-газоанализатора, предназначенного для измерения компонентного состава природного газа, на реальной газовой смеси показала, что данный макет способен регистрировать все ее молекулярные составляющие, содержание которых превышает 0.01 %. Хорошее согласие результатов анализа одного и того же образца природного газа, проведенного данным макетом газоанализатора и с помощью хроматографа, продемонстрировало высокое качество работы прибора.

Проведенные исследования подтвердили высокую перспективность разработки СКР-газоанализаторов природного газа, которые в дальнейшем могут быть вполне конкурентоспособны газовым хроматографам. Способность таких газоанализаторов контролировать состав природного газа без специальной пробоподготовки и непосредственно в его потоке является чрезвычайно привлекательной характеристикой этих приборов, которая, несомненно, представляет большой интерес для предприятий, занимающихся добычей, транспортировкой и переработкой природного газа. Отметим также, что СКР-газоанализаторы природного газа могут без дополнительных изменений использоваться для определения состава биогаза, поскольку его компонентный состав беднее, чем у природного газа.

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

- [1] J. Kiefer, T. Seeger, S. Steuer, S. Schorsch, M.C. Weigl, A. Leipertz. *Meas. Sci. Tech.*, **19**, N 8 (2008) 085408
- [2] S.C. Eichmann, M. Weschta, J. Kiefer, T. Seeger, A. Leipertz. *Rev. Sci. Instrum.*, **81**, N 12 (2010) 125104
- [3] S. Schorsch, J. Kiefer, S. Steuer, T. Seeger, A. Leipertz, S. Gonschorek, B. Abröhl, M. Käß. *Chem. Ing. Techn.*, **83**, N 3 (2011) 247—253
- [4] М.А. Булдаков, И.И. Матросов, Д.В. Петров, А.А. Тихомиров. *Оптика атм. и океана*, **25**, № 2 (2012) 152—157
- [5] М.А. Булдаков, В.А. Корольков, И.И. Матросов, Д.В. Петров, А.А. Тихомиров. *Датчики и системы*, № 4 (2012) 10—13
- [6] J.C. Hilico, J.P. Champion, S. Toumi, V.I.G. Tyuterev, S.A. Tashkun. *J. Mol. Spectrosc.*, **168**, N 2 (1994) 455—476