

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОВЗРЫВООПАСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

В. Р. Козубовский, Ю. Ю. Билак*

УДК 543.46

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-1-118-124>

Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина;
e-mail: kozubvr@gmail.com, yubill76@gmail.com, yuriy.bilak@uzhnu.edu.ua

(Поступила 6 октября 2021)

Проведено теоретическое исследование инфракрасного и интерферометрического методов газового анализа. Разработаны схемные реализации приборов, а также описано экспериментальное решение проблемы получения примерно одинаковой чувствительности сигнализатора горючих газов к газовым компонентам смеси. Для рассмотренных газоанализаторов решена задача управления селективностью анализа газовых компонентов в воздушной смеси с погрешностью ~10 %.

Ключевые слова: горючий газ, ИК-газоанализатор, взрывоопасная концентрация, интерферометр.

A theoretical study of infrared and interferometric methods of gas analysis has been carried out. Circuit implementations of devices have been developed, and an experimental solution of the problem of obtaining approximately the same sensitivity of the combustible gas detector to the gas components of the mixture has also been described. For both considered gas analyzers, the problem of controlling the selectivity of the analysis of gas components in an air mixture with an error of ~10% has been solved.

Keywords: combustible gas, IR gas analyzer, explosive concentration, interferometer.

Введение. Природные горючие газы при соединении с воздухом образуют взрывоопасную смесь. Основными компонентами, определяющими взрывобезопасность смеси вблизи предприятий нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, являются углеводороды метанового ряда. Компонентный состав газовых смесей, выделяющихся в атмосферу, зависит от вида нефтепродуктов и температуры окружающей среды. Кроме того, чем выше молекулярная масса природных газов, тем меньше температура их воспламенения. Природные газы могут взрываться только при определенных пределах концентрации газа в газозудной смеси от некоторого минимума — нижнего концентрационного предела воспламеняемости % НКПВ (low flammable limit, LFL), до некоторого максимума — верхнего концентрационного предела воспламеняемости % ВКПВ (upper flammable limit, UFL) (см. ИЕС 60079-20-1).

Взрывоопасность многокомпонентных газовых смесей контролируется газоанализаторами (эксплозиметрами), градуированными в процентах от нижнего концентрационного предела распространения пламени % НКПР (% LEL). С повышением давления смеси значительно возрастают пределы ее воспламеняемости. Следует учитывать и наличие в смеси инертных газов (азота и др.), что также существенно влияет на рост предела ее воспламеняемости. Еще одна проблема, которая возникает при работе с горючими газами, — чувствительность приборов газового анализа к различным компонентам смеси. Например, чувствительность ИК-приборов к пропану и гексану гораздо выше, чем к метану. Поскольку для человека не важно, какой именно из газов в смеси станет причиной взрыва, желательно иметь сигнализатор горючих газов с одинаковым уровнем чувствительности

SOME METHODS FOR DETERMINING PRE-EXPLOSIVE CONCENTRATIONS OF GAS MIXTURES

V. R. Kozubovsky, Yu. Yu. Bilak* (Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine; e-mail: kozubvr@gmail.com, yubill76@gmail.com, yuriy.bilak@uzhnu.edu.ua)

к различным его компонентам и их концентрациям. Обычно приборы сигнализируют об опасной концентрации горючего газа в пределах 5—50 % LEL [2]. Однако это не всегда соответствует действительности вследствие погрешностей прибора.

Для решения множества аналитических задач необходимо достичь одинаковой чувствительности к измеряемым газовым компонентам, появление которых в газовой смеси может привести к аналогичным последствиям. Примером такой задачи является анализ горючих газов в воздухе. Распространенные горючие газы — метан, этан, пропан, бутан, поэтому желательно, чтобы сигнализатор горючих газов имел одинаковую чувствительность к этим газам и не реагировал на мешающие (например, CO₂).

Работа посвящена оптическим газоанализаторам, хотя существуют и альтернативные методы исследования взрывоопасных концентраций газовых смесей. Для решения подобных задач также пользуются популярностью приборы газового анализа на основе полупроводниковых и электрохимических сенсоров [3]. Например, в Западном Казахстане закуплено оборудование на основе электрохимических датчиков, устойчивых к воздействию сероводорода. Они более дешевые, но имеют ряд недостатков: недолговечность, недостаточную надежность и большие погрешности при измерениях. В этом отношении оптические приборы газового анализа выигрывают.

Оптические варианты решения задачи анализа горючих газов в воздухе. Каждый газ характеризуется определенным спектром поглощения. Газы, в составе которых два и более разнородных атомов, имеют спектры поглощения в ИК-области.

ИК-анализ. Для осуществления анализа данного типа необходимо, чтобы отношение световых потоков рабочего и опорного спектральных каналов равнялось одной и той же величине K для i -х измеряемых компонентов и для всех мешающих компонентов:

$$\Phi_{ip}/\Phi_{id} = M \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) A_i(\lambda, X_{i\max}) \tau_o(\lambda) d\lambda / L \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \Phi(\lambda) A_i(\lambda, X_{i\max}) \tau_p(\lambda) d\lambda = K, \quad (1)$$

$$\Phi_{ip}/\Phi_{io} = M \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) A_j(\lambda, X_{j\max}) \tau_o(\lambda) d\lambda / L \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \Phi(\lambda) A_j(\lambda, X_{j\max}) \tau_p(\lambda) d\lambda = 1. \quad (2)$$

Здесь $\Phi(\lambda)$ — световой поток источника излучения; $A_i(\lambda, X_{i\max})$, $A_j(\lambda, X_{j\max})$ — функции поглощения i -го измеряемого или j -го мешающего газа при их максимальных концентрациях $X_{i\max}$, $X_{j\max}$; $\tau_o(\lambda)$, $\tau_p(\lambda)$ — функция пропускания оптического тракта опорного и рабочего каналов; M , L — геометрические параметры оптических каналов; λ_1 , λ_2 , λ_3 , λ_4 — предельные длины волн оптических каналов.

Выполнение условия (1) принципиально можно получить путем подбора параметров рабочего интерференционного светофильтра, т. е. $\tau_p(\lambda)$. Однако допуски на параметры интерференционных светофильтров при их производстве довольно значительные и контролировать их функции пропускания достаточно сложно.

В работе [2] для достижения условия (1) предложено использовать методы отрицательной газовой фильтрации. Как известно, чувствительность анализа в этом случае зависит от концентрации измеряемых газов в газовом фильтре. При наличии газового фильтра в опорном канале с пропуском $\tau_\phi(\lambda, X_i)$ и при использовании одного интерференционного светофильтра, который выделяет рабочую область спектра, отношение световых потоков определяется выражением

$$\Phi_{ip}/\Phi_{io} = M \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) A_i(\lambda, X_{i\max}) \tau_p(\lambda) \tau_\phi(\lambda, X_{i\phi}) d\lambda / L \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \Phi(\lambda) A_i(\lambda, X_{i\max}) \tau_p(\lambda) d\lambda. \quad (3)$$

Изменяя параметры $\tau_\phi(\lambda, X_{i\phi})$ путем различного наполнения газового фильтра опорного канала, можно получить $\Phi_{ip}/\Phi_{io} = K$ для всех анализируемых компонентов или хотя бы для одной концентрации, например 50 % LEL (нижней границы взрыва). Это демонстрируется упрощенным расчетом. Действительно, световой поток, проходя через рабочий канал, уменьшается вследствие присутствия i -го измеряемого компонента:

$$\Phi_{ip}(\lambda) = \Phi(\lambda) \exp(-X_{ip} K_i L_p), \quad (4)$$

где L_p — длина рабочей кюветы; K_i — коэффициент поглощения i -го измеряемого компонента. Аналогично световой поток, проходящий через опорный оптический канал:

$$\Phi_{io}(\lambda) = \Phi(\lambda) \exp(-X_{ip} K_i L_p - X_{i\phi} K_i L_\phi), \quad (5)$$

где L_ϕ — длина фильтрующей кюветы. Тогда отношение этих световых потоков:

$$\Phi_{ip}(\lambda)/\Phi_{io}(\lambda) = \exp(-X_{ip}K_iL_p)/\exp(-X_{ip}K_iL_p - X_{i\phi}K_iL_\phi) = \exp(-X_{i\phi}K_iL_\phi) \quad (6)$$

или

$$X_{i\phi} = 1/(K_iL_\phi \ln[\Phi_{ip}(\lambda)/\Phi_{io}(\lambda)]), \quad (7)$$

т. е. для достижения одинаковой чувствительности сигнализатора горючих газов ко всем измеряемым компонентам концентрация i -го компонента в газовом фильтре должна быть обратно пропорциональна его интегральному коэффициенту поглощения.

Для точного решения системы уравнений (3) необходимо знать функции $\Phi(\lambda)$, $A_i(\lambda, X_i = 50\% \text{ LEL})$, $\tau_o(\lambda)$, $\tau_p(\lambda)$, $\tau_\phi(\lambda, X_i)$. Уравнение (3) может быть решено также с помощью компьютера. Функции должны быть протабулированы с определенным шагом, причем функция $\tau_\phi(\lambda, X_i)$ должна быть получена для различных концентраций $X_{i\phi}$ измеряемого компонента. При подстановке в (3) различных значений $\tau_\phi(\lambda, X_{i\phi})$ достигается минимальное отклонение Φ_{ip}/Φ_{io} от K [4, 5].

Интерферометрический анализ. Для получения одинаковой чувствительности прибора к измеряемым компонентам ИК-методом необходимо знать состав горючих газов. В большинстве случаев состав исследуемой газовой смеси неизвестен. Например, при газо- и нефтедобыче может случиться выброс горючих газов неизвестного состава. Так, в Западном Казахстане в выбросах горючих газов присутствует большая концентрация сероводорода (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Примерный состав газовых компонентов Оренбургского газоконденсатного и Тунгусского нефтяного месторождений

Месторождение	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	CO ₂	N ₂	H ₂ S
Оренбургское	81.7	4.5	1.8	1.0	1.35	2.3	0.25	1.1	4.0
Тунгусское	42.4	8.5	5.2	3.3	2.6	6.3	2.6	0.8	16.2

Сероводород — токсичный, агрессивный и взрывоопасный газ, вследствие чего необходимо контролировать как его наличие в смеси горючих газов, так и его концентрацию. Сероводород имеет слабое поглощение в ИК-области, причем полосы поглощения перекрываются с полосами таких компонентов атмосферы, как углекислый газ и пары воды. По этой причине более разумно создание анализатора на основе интерферометра Жамена. При использовании такого прибора отсутствие селективности метода обеспечивает ему приблизительно одинаковую чувствительность к анализируемым газам, выраженную в единицах НКПВ (чувствительность прибора к более тяжелым газам возрастает, однако их НКПВ падает). Идеальный многокомпонентный газоанализатор должен иметь линейную зависимость выходного сигнала от концентрации, выраженной в % НКПВ, независимо от измеряемого компонента.

На рис. 1 представлен веер концентрационной чувствительности прибора. Как видно, веер достаточно узкий (диапазон сигнальных концентраций 15—33 % НКПВ), что обеспечивает возможность создания на его основе сигнализатора горючих газов.

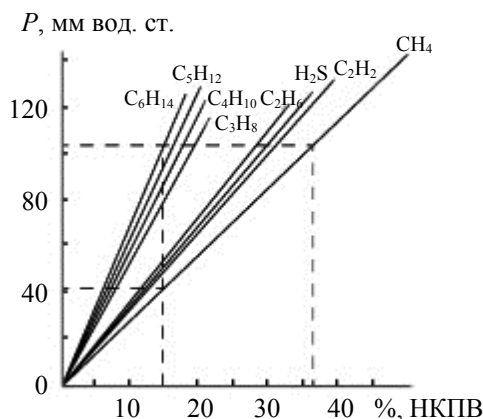


Рис. 1. Веер концентрационной чувствительности интерферометрического газоанализатора

Эксперимент. ИК-газоанализатор. Цель эксперимента — подбор оптимальных параметров интерференционного светофильтра, который определяет рабочую область спектра, а также газового фильтра для достижения одинаковой чувствительности ИК-сигнализатора горючих газов к CH_4 и C_3H_8 . Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2. Излучение от лампы 1 типа КГМН 12-20 подается с помощью поворотных зеркал 2 в рабочие кюветы 4 длиной 250 мм, соединенные между собой газовым трактом. Модулятор 3 поочередно пропускает через эти кюветы световой поток лампы 1. За одной из кювет 4 установлена эталонная кювета 6, заполненная чистым воздухом (рабочий канал), за другой — фильтрующая кювета 5 с оптической длиной 100 мм (два прохода), которая заполнена смесью CH_4 , C_3H_8 в воздухе. Оптическая плотность кюветы 5 в рабочем диапазоне длин волн того же порядка (или больше), что и оптическая плотность рабочих кювет 4 при сигнальных концентрациях CH_4 (2.64 об.%) и C_3H_8 (1.17 об.%). Кювета 5 подключена к газовому посту 13 для ее заполнения. Газовый пост 13 состоит из форвакуумного насоса, баллонов с CH_4 , C_3H_8 , чистым воздухом, вентилей тонкой регулировки и вакуумметра. Излучение, отразившись от поворотных зеркал 7, направляется на фотоприемник 8 типа ФР611, подключенный к системе регистрации 9. Система регистрации 9 обрабатывает сигналы рабочего и опорного каналов. Постоянное напряжение соответствующих каналов подается на цифровой вольтметр типа В7-9. Для выравнивания потоков, проходящих через оптические каналы, используется заслонка 12. Рабочий спектральный диапазон выделяется с помощью интерференционного светофильтра 11, находящегося перед фотоприемником 8.

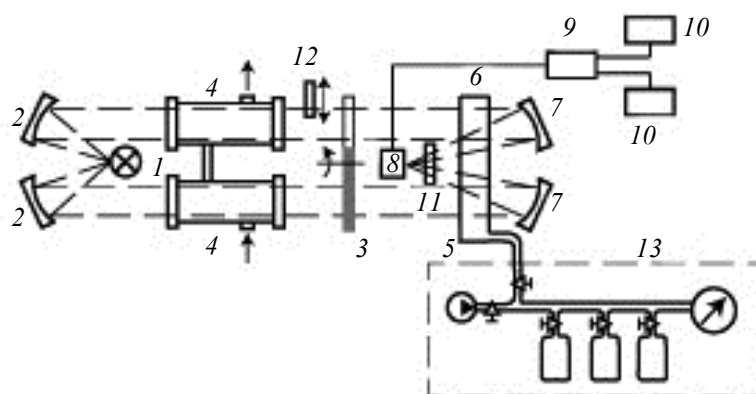


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования оптимального наполнения газового фильтра

На первом этапе эксперимента осуществляется выбор полосы пропускания интерференционного светофильтра 11. Для этого найдены условия, при которых

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A_{\text{CH}_4}(\lambda, 50\% \text{ LEL}) \tau_p(\lambda) d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A_{\text{C}_3\text{H}_8}(\lambda, 50\% \text{ LEL}) \tau_p(\lambda) d\lambda. \quad (8)$$

На рис. 3 приведены спектры поглощения CH_4 , C_3H_8 и полоса пропускания рабочего интерференционного светофильтра. Выбор оптимального интерференционного фильтра базируется на более точном совпадении со спектром поглощения метана, поскольку интегральный коэффициент поглощения метана очень низкий. Толщина интерференционных покрытий фильтра имеет небольшое отклонение, в результате чего фильтр характеризуется двумя максимумами в спектре.

На рис. 4 приведена градуировочная кривая сигнализатора по CH_4 , C_3H_8 для этого случая. Одна из рабочих кювет 4 наполнена чистым воздухом. Как видно, чувствительности к CH_4 и C_3H_8 уже достаточно близки. Далее подбиралось наполнение фильтрующей кюветы 5.

На рис. 5 приведены зависимости величины полезного сигнала $(I_0 - I_p)/I_0$ от концентрации C_3H_8 в фильтрующей кювете 5 (I_p , I_0 — электрические сигналы, которые снимаются с системы регистрации 9 и соответствуют рабочим и опорным каналам) при концентрации $[\text{C}_3\text{H}_8] = 1.17$ об.% в рабочих кюветах 4 и различных концентрациях CH_4 в фильтрующей кювете 5.

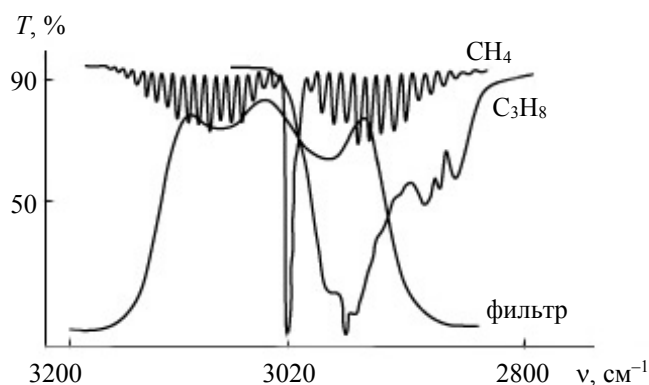


Рис. 3. Спектр пропускания оптимального фильтра для анализа суммарной концентрации CH_4 и C_3H_8

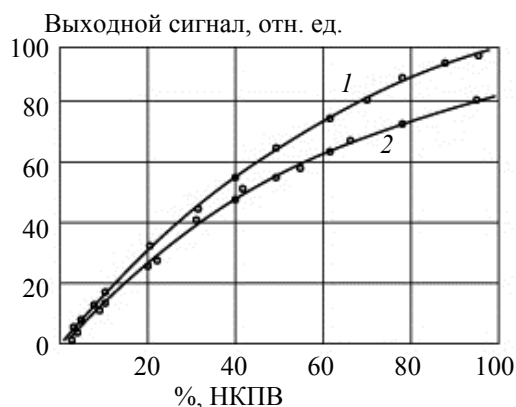


Рис. 4. Градуировочные кривые ИК-газоанализатора C_3H_8 (1), CH_4 (2) в случае использования интерференционного светофильтра, спектр пропускания которого приведен на рис. 3

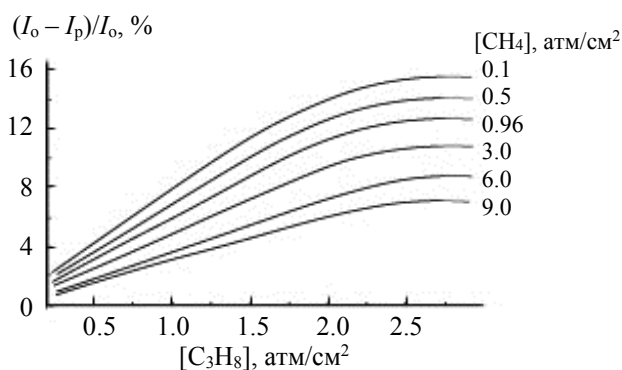


Рис. 5. Зависимость полезного сигнала от концентрации C_3H_8 в фильтрующей кювете при различных концентрациях CH_4

Из кривых рис. 4 и 5 найдено оптимальное заполнение кюветы 5, которое обеспечивает максимальное отклонение $(I_0 - I_p)/I_0$ от нуля для отдельных концентраций C_3H_8 и CH_4 . Это оптимальное заполнение зависит от параметров интерференционного светофильтра 11 и параметров окружающей среды. Удалось добиться разницы в чувствительности сигнализатора к CH_4 и C_3H_8 в пределах 10 %, но с уменьшением чувствительности анализа.

Таким образом, метод отрицательной газовой фильтрации дает возможность решить проблему получения примерно одинаковой чувствительности к компонентам смеси горючих газов.

Интерферометрический газоанализатор. Работа интерферометра Жамена для анализа горючих газов описана в [6, 7]. Рассмотрим прибор [6], принципиальная схема которого представлена на рис. 6 и содержит известные элементы: источник излучения 1, диафрагму или коллиматор 2, светоделительную пластину 3, сравнительную кювету 5, призму полного внутреннего отражения 6. В данном приборе интерференционная картина фокусируется с помощью объектива 8 на фотоприемник 12, перед которым установлена диафрагма 11, выделяющая 1/50 ширины ахроматического максимума. Поворотное зеркало 9 установлено на пьезодефлекторе 10, который осуществляет сканирование изображения интерференционной картины в фокальной плоскости объектива при подаче на пьезодефлектор переменного напряжения от генератора 14. Таким образом, с фотоприемника 12 снимается сигнал, частота которого зависит от положения интерференционной полосы относительно диафрагмы 11.

Известно [7], что при пространственном смещении центра ахроматической полосы с диафрагмой 11 на выходе фотоприемника 12 присутствует только вторая гармоника напряжения сканирования. Этот сигнал на выходе синхронного детектора 15 имеет нулевую составляющую постоянного напряжения. При смещении интерференционной полосы относительно диафрагмы 11 вследствие появления в рабочей камере 4 газа с показателем преломления, отличающимся от показателя преломления

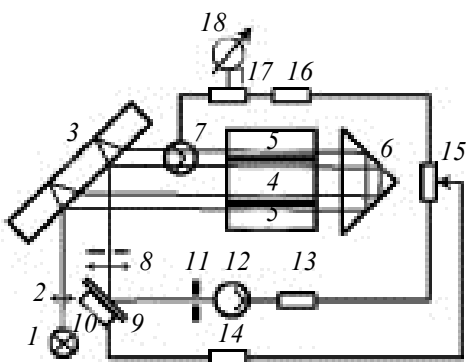


Рис. 6. Принципиальная схема интерферометрического газоанализатора

воздуха, или разогрева анализируемого газа с помощью ИК-излучения появляется первая гармоника частоты сканирования в спектре сигнала фотоприемника 12. Этот сигнал на выходе синхронного детектора дает постоянную, которая является составляющей положительной или отрицательной полярности в зависимости от фазы сигнала (направления смещения интерференционной полосы). Постоянная составляющая усиливается в усилителе постоянного тока 16 и подается на вспомогательный привод 17, который вращает стол с компенсатором Жамена 7 до возвращения интерференционного поля в исходное состояние. При этом вращается и шкала газоанализатора, отградуированного в концентрации анализируемого газа. Основное преимущество схемы — необходимость только одного приемника для детектирования положения интерференционного поля при хорошей чувствительности модуляционного метода. Причем излучение не оказывает влияния на величину сигнала, так как приемник выполняет роль координатно-чувствительного элемента и установлен в цепи обратной связи с достаточно высоким коэффициентом усиления. Отсутствие измерительного моста существенно повышает устойчивость схемы к изменению температуры окружающей среды.

Еще один способ повышения устойчивости интерферометра Жамена к влиянию окружающей среды приведен в работе [7]. Здесь реализовано формирование опорной интерференционной картины, лучи которой проходят только через камеру с чистым воздухом. В этом случае измеряют смещение рабочей интерференционной картины относительно опорной. Принципиальная особенность данного прибора — наличие микропроцессора, который используется для обработки полученных результатов. Микропроцессор по определенному алгоритму осуществляет поиск центрального максимума опорной и рабочей интерференционных картин. Первое разностное положение максимумов полагается равным нулевому, второе — определенной концентрации анализируемого газа. В ПЗУ микропроцессора записан масштабный коэффициент, с помощью которого ведется пересчет расстояния между максимумами в концентрацию анализируемого газа, которая индицируется на дисплее. Вследствие применения микропроцессора газоанализатор имеет широкие функциональные возможности. В данном случае влияние окружающей среды значительно снижено за счет наличия опорной интерференционной картины.

Возможность оптимизации селективности и точности интерферометрических приборов газового анализа также рассматривается в [8]. Основная идея работы заключается в демонстрации возможности перехода от непосредственного измерения отношения интенсивностей световых потоков к измерению частотных сдвигов и частоты излучения, что позволяет существенно повысить точность и чувствительность измерений. Для повышения селективности анализа предлагается проводить измерения в области аномальной дисперсии рассматриваемого газового компонента. Фазовая составляющая полезного сигнала, которая в области аномальной дисперсии анализируемого вещества на несколько порядков больше амплитудной и линейно зависит от концентрации, позволяет проводить измерения в широком диапазоне концентраций анализируемого компонента.

Заключение. Рассмотренные схемные решения реализации газоанализаторов зависят от конкретной задачи и имеющейся элементной базы. Предложенные приборы для газового анализа устойчивы к воздействию окружающей среды, в том числе к изменению температуры [9].

Проведенные эксперименты и теоретический анализ полученных результатов свидетельствуют о том, что метод отрицательной газовой фильтрации (ИК-анализ) и интерферометрический метод дают возможность получить примерно одинаковую чувствительность к компонентам смеси горючих газов. Каждый из рассмотренных методов имеет свои недостатки и преимущества. В случае ИК-метода схемное решение достаточно простое, однако газовый фильтр вследствие диффузии газонаполнителя недолговечен. Для поверки прибора требуются поверочные газовые смеси — рабочий эталон достаточно дорогостоящий и не всегда доступен. При интерферометрии оптическая схема прибора довольно сложная, как и ее настройка, однако отсутствует необходимость в данных о составе исследуемой смеси горючих газов. Кроме того, метрологическое обеспечение интерферометрического газоанализатора может осуществляться за счет избыточного давления: при повышении давления возрастает показатель преломления, т. е. отсутствует необходимость в поверочных газовых смесях. Полученная разница в чувствительности сигнализатора к исследуемым газам в пределах 10 %.

- [1] ГОСТ ИЕС 60079-29-2-2013. Взрывоопасные среды, ч. 29-1, 29-2. Газоанализаторы. Дата введения 2015-02-15
- [2] **Б. А. Безух, Л. А. Бондарчик, К. Н. Дятлов.** Инфракрасные газоанализаторы, препринт Ин-та физики АН БССР, Минск (1980)
- [3] **В. Козубовский.** Хімічні датчики. Метрологія та прилади, № 5 (2014) 55—66, ISSN 2307-2180
- [4] **В. Р. Козубовский.** Двухканальный инфракрасный сигнализатор смеси горючих газов, а. с. 1200175 СССР, МКИ G01N 21/35, 23.12.85, бюл. № 47 (1985)
- [5] **V. Kozubovskyy, Yu. Bilak.** Abs. VII Int. Sci. Pract. Conf. “Modern Science and Practice”, March 26–27, 2021, Boston, USA (2021) 153—155
- [6] **В. Р. Козубовский, А. А. Булыга.** Интерферометрический анализатор, а. с. 1457570 СССР, МКИ G01N 21/45 (1988)
- [7] **Л. А. Новицкий, А. С. Гоменюк, В. Е. Зубарев, А. М. Хорохоров.** Оптико-электронные приборы для научных исследований, Москва, Машиностроение (1986)
- [8] **V. Kozubovskyy, Yu. Bilak.** Ukr. J. Phys., **66**, N 8 (2021) 664—673
- [9] **В. Р. Козубовский, А. А. Булыга.** Журн. прикл. спектр., **55**, № 2 (1991) 300—301 [**V. R. Kozubovskii, A. A. Bulyga.** J. Appl. Spectr., **55** (1991) 827—830]