

УДК 535.34.+621.373.826

МЕТОДЫ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В СРЕДСТВАХ НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ O_2 И CO В ДЫМОВЫХ ГАЗАХ КОТЛОВ

Канд. физ.-мат. наук, доц. ФИРАГО В. А., докт. техн. наук, проф. ВУЙЦИК В.,
канд. физ.-мат. наук, доц. МАНАК И. С., КОМАДА П., КРОТ В. В.

*Белорусский государственный университет,
Люблинский технический университет (Польша)*

Высокие цены на энергоносители делают актуальными вопросы их экономии за счет оптимизации процессов сгорания топлива в системах тепло- и энергоснабжения. В настоящий момент режимы горения оптимизируются периодически. Для этого используются приборы, позволяющие определить в процессе наладочных работ содержание O_2 и CO в дымовых газах котлов. Составляются режимные карты, на основании которых поддерживаются режимы горения при различных нагрузках. При такой схеме небольшие отклонения от оптимальных режимов приводят к перерасходу топлива, особенно на предприятиях теплоснабжения.

Непрерывный контроль содержания кислорода и угарного газа в дымовых газах можно проводить, используя электрохимические, парамагнитные и оптические датчики. В процессе непрерывной эксплуатации электрохимических датчиков в таких агрессивных и влагосодержащих средах, как дымовые газы котлов, наблюдается деградация их характеристик, вызываемая осаждением на поверхности датчика загрязняющих компонент и ухудшением диффузии молекул анализируемого газа в чувствительный слой сенсора, что требует частой калибровки средств контроля. Парамагнитные датчики требуют системы забора, охлаждения и очистки пробы. Поскольку проба забирается из локальной области дымового потока, возникает вопрос о ее представительности.

Применяя оптические абсорбционные методы установления концентрации O_2 и CO , основанные на просвечивании дымового потока и определении величины поглощения излучения молекулами газа на длинах волн в области 0,76 и 1,56 мкм, можно проводить представительный непрерывный контроль без непосредственного контакта излучающих и фоточувствительных элементов с контролируемой средой. Однако возникающие в процессе эксплуатации загрязнения оптических поверхностей, а также флуктуации оптической плотности просвечиваемого дымового потока и слабое

поглощение O_2 и CO требуют применения для снижения погрешностей методов измерений, нечувствительных к вариациям диссипативных потерь зондирующего излучения и изменениям параметров аппаратуры при ее старении.

Имеющиеся спектральные оптико-электронные (базисные, нефелометрические) методы определения компонентного состава аэродисперсных сред и устройства, созданные на их основе, не вполне соответствуют современным требованиям к точности, оперативности и эксплуатационным характеристикам газоаналитической аппаратуры непрерывного контроля. Успехи в освоении производства полупроводниковых инжекционных лазеров на квантоворазмерных и квантово-каскадных структурах, работающих в инфракрасной области спектра без криогенного охлаждения, позволяют значительно упростить лазерный контроль в данных условиях. Однако зависимость генерируемой ими мощности и частоты излучения от тока инжекции и температуры, а также деградация их характеристик при длительной эксплуатации вызывают существенные затруднения при создании эксплуатационно-устойчивых газоаналитических средств. В данной работе исследовалась эффективность применения распространенных методов лазерной спектроскопии [1–4] в средствах непрерывного технологического контроля состава сложных аэродисперсных сред.

Методология. Обычно при рассмотрении эффективности тех или иных методов измерений, которые предполагается использовать в разрабатываемой аппаратуре, необходимо оценивать комплекс достижимых с их помощью параметров и характеристик создаваемого прибора или системы. При этом строится целевая функция и проводится оптимизация параметров и характеристик с учетом некоторых критериев, которые задаются разработчиками аппаратуры. В данном случае можно ограничиться анализом методических и инструментальных погрешностей измерителя концентрации O_2 и CO , поскольку такие параметры, как габариты, вес, энергопотребление и т. д., не имеют для стационарной системы контроля определяющего значения. Себестоимость средств непрерывного контроля содержания O_2 и CO также в некоторых пределах не ограничивает разработчиков, поскольку срок окупаемости при экономии топлива порядка нескольких десятых процента будет небольшим. Решающее значение для потребителей имеют надежность проведения непрерывного контроля, способность аппаратуры долговременно работать без проведения поверочных работ и низкая стоимость периодического обслуживания. Для обеспечения первых двух из перечисленных свойств необходимо использовать метод измерений, максимально устраняющий влияние как неконтролируемых физических процессов при зондировании горячей и агрессивной аэродисперсной среды, так и временных изменений параметров аппаратуры.

При выяснении эффективности методов необходимо смоделировать основные процессы, происходящие в процессе лазерного контроля содержания газовых компонент в горячей аэродисперсной среде, определить погрешности, присущие каждому из методов, проанализировать влияние неконтролируемых факторов и выбрать эксплуатационно-устойчивый метод, позволяющий проводить мониторинг без необходимости осуществления частых поверочных работ.

Методика расчета пропускания среды с учетом параметров лазерного излучения. Для определения концентрации газового компонента по величине поглощения лазерного излучения используется закон Бугера–Ламберта

$$I(v^*, L) = I_0 \exp[-k_{\eta\eta'}(v^*)n_{mol}L], \quad (1)$$

где $k_{\eta\eta'}(v^*)$ – спектральное сечение поглощения перехода $\eta\eta'$ газа в расчете на одну молекулу, см^2 ; v^* – волновое число, см^{-1} ; n_{mol} – количество молекул контролируемого газа в 1 см^3 ; L – длина контролируемой трассы или оптический путь, см ; I_0 – начальная интенсивность излучения; $I(v^*, L)$ – интенсивность после прохождения трассы.

Количество молекул n_{mol} зависит от парциального давления контролируемого газа p_a и температуры среды T

$$n_{mol} = \frac{p_a}{p_0} \frac{T_0}{T} N_{LS}, \quad (2)$$

где p_0 , T_0 – стандартные значения давления и температуры, обычно равные 1 атм и 296 К; $N_{LS} = 2,4793 \cdot 10^{19}$ – число Лошмидта, т. е. количество молекул идеального газа при стандартных значениях давления и температуры в 1 см^3 .

В реальных условиях из-за столкновения молекул и наличия доплеровского сдвига молекулярные спектры уширяются. При давлениях, больших 0,01 бар, преобладает уширение, вызываемое давлением, или лоренцево уширение. Профиль поглощения одиночной уширенной давлением линии показан на рис. 1 [5]. Сечение поглощения связано с интенсивностью молекулярной линии $S_{\eta\eta'}$ для лоренцевого контура следующим образом:

$$k_{\eta\eta'}(v^*, p, T) = \frac{S_{\eta\eta'}(T)}{\pi} \frac{\gamma(p, T)}{\gamma^2(p, T) + \left\{ v^* - [v_{\eta\eta'}^* + \delta(p_0)p] \right\}^2}, \quad (3)$$

где $\gamma(p, T) = [\gamma_a(p_0, T_0)(p - p_a) + \gamma_s(p_0, T_0)p](T_0/T)^n$ – полуширина линии; $\gamma_a(p_0, T_0)$ – полуширина за счет уширения общим давлением воздуха при стандартных условиях; $\gamma_s(p_0, T_0)$ – собственная полуширина линии молекулы при стандартных условиях; n – показатель степени, зависящий от типа молекулы; $\delta(p_0)$ – коэффициент сдвига уширенного давлением воздуха контура поглощения контролируемого газа.

Параметры линий поглощения для многих атмосферных газов можно найти в соответствующей базе данных HITRAN [5]. Для удобства часто в экспоненте выражения (1) выделяют произведение $p_a L$ и используют следующую форму его записи:

$$I(v^*, L) = I_0 \exp[-k_{ab}(v^*)p_a L], \quad (4)$$

где $k_{ab}(v^*)$ – спектральный коэффициент поглощения.

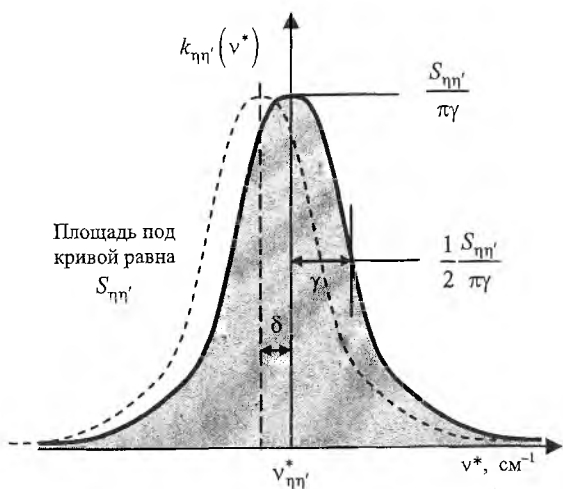


Рис. 1. Зависимость сечения поглощения $k_{\eta\eta'}(v^*)$ от длины волны при лоренцевом уширении

В общем случае суммарный поток, излучаемый лазерным диодом, можно записать в виде функциональной зависимости от управляющего длиной волны фактора Θ

$$P(\Theta) = P_0(\Theta) + P_1(\Theta) + \dots + P_k(\Theta),$$

где $P_0(\Theta)$ – поток излучения основной моды (попадающей на линию поглощения контролируемого газа); $P_1(\Theta), \dots, P_k(\Theta)$ – потоки от остальных мод.

В небольших пределах изменения Θ можно положить зависимость $P(\Theta)$ линейной, т. е.

$$P(\Theta) = P_\Sigma (1 + m_\Sigma \Theta). \quad (5)$$

В принципе коэффициенты изменения мощности m_i для каждой моды могут быть разными, но, записывая равенство

$$P_0[1 + m_0(\Theta)] + P_1[1 + m_1(\Theta)] + \dots + P_k[1 + m_k(\Theta)] = P_\Sigma[1 + m_\Sigma(\Theta)],$$

путем последовательных преобразований можно получить [1]

$$\frac{P_0}{P_\Sigma} m_0 + \frac{P_1}{P_\Sigma} m_1 + \dots + \frac{P_k}{P_\Sigma} m_k = m_\Sigma. \quad (6)$$

Таким образом, суммарную мощность излучения многомодового лазера можно представить в виде (5), где m_Σ определяется из (6), а $P_\Sigma = \sum_{i=0}^k P_i(\Theta_0) S$,

где Θ_0 – какое-то начальное значение фактора перестройки длин волн.

Управляющим длиной волны излучения лазера фактором могут являться температура кристалла лазера, ток инжекции, угол наклона дифракционной решетки в лазерах с внешним резонатором и т. д. Зависимость $\lambda(\Theta)$ для каждой моды в небольшом диапазоне перестройки также можно представить в линейном виде

$$\lambda_i = \lambda_{0i} + k_{\lambda i} (\Theta - \Theta_0) = \lambda_{0i} + k_{\lambda i} \Delta\Theta.$$

В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости излучаемой мощности лазерного диода от длины волны при изменении температуры его кристалла, а также принимаемого фотоприемником этого же потока после прохождения 25-сантиметровой кюветы с влажным воздухом.



Рис. 2. Зависимости исходной мощности излучения одномодового лазера от длины волны при возрастании температуры его кристалла и мощности излучения после прохождения кюветы с влажным воздухом

Изменение мощности излучения при перестройке частоты лазерного излучения усложняет методику определения концентрации контролируемого газообразного вещества. Кроме нерезонансных, или диссипативных, потерь, которые вызываются ослаблением излучения на оптических элементах, рассеянием излучения контролируемой средой и т. п., приходится учитывать и изменения мощности источника лазерного излучения.

После прохождения трассы длиной L поток зондирующего излучения, приходящий на фотоприемник, можно записать в виде

$$P_L(\Delta\Theta) = \alpha_d \sum_{i=0}^k P_i (1 + m_i \Delta\Theta) \exp \{ -k_{ab} [\nu^*(\Delta\Theta)] p_a L \}, \quad (7)$$

где α_d – коэффициент, учитывающий суммарные диссипативные потери.

Последнее выражение при малых величинах $m_i \Delta\Theta$ и слабом поглощении контролируемого газа можно упростить [1], применив хорошо известное разложение экспоненты в степенной ряд:

$$\begin{aligned} P_L(\Delta\Theta) &= \alpha_d \sum_{i=0}^k P_i (1 + m_i \Delta\Theta) \{ 1 - k_{ab} [\nu^*(\Delta\Theta)] p_a L \} \approx \\ &\approx \alpha_d P_\Sigma \exp \{ -k_n [\nu^*(\Delta\Theta)] p_a L + m_\Sigma \Delta\Theta \}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $k_n = k_{ab} [\nu^*(\Delta\Theta)] (P_i / P_\Sigma)$ – нормированный коэффициент поглощения, учитывающий относительную мощность излучения каждой моды.

После регистрации контура поглощения выбранной линии контролируемого газа (8) проводится его нормировка

$$f_L(\Delta\Theta) = \frac{P_L(\Delta\Theta)}{P_\Sigma(\Delta\Theta)} = \alpha_d \exp \{ -k_n [\nu^*(\Delta\Theta)] p_a L \}. \quad (9)$$

Полученное выражение содержит две неизвестные величины – коэффициент диссипативных потерь α_d и парциальное давление контролируемого газа p_a .

Абсорбционные методы лазерной спектроскопии. Дифференциальный метод. Для исключения неизвестного α_d можно взять отношение двух значений $f_L(\Delta\Theta)$. Если при $\Theta = \Theta_0$ длина волны излучения лазера совпадает с максимумом линии поглощения, то, прологарифмировав отношение

$$\ln \left[\frac{f_L(\Delta\Theta)}{f_L(0)} \right] = p_a L \{ k_n[v^*(0)] - k_n[v^*(\Delta\Theta)] \},$$

можно найти парциальное давление контролируемого газа

$$p_a = \frac{1}{L \{ k_n[v^*(0)] - k_n[v^*(\Delta\Theta)] \}} \ln \left[\frac{f_L(\Delta\Theta)}{f_L(0)} \right]. \quad (10)$$

Очевидно, что этот способ очень чувствителен к стабильности положения контролируемой линии относительно параметра, управляющего длиной волны излучения. Небольшие отклонения длины волны, а также наличие шумов приводят к существенным погрешностям определения концентрации.

Интегральный способ. Для увеличения отношения сигнал/шум определяют интегральную интенсивность линии поглощения [4]

$$S_L = \int_{-\Delta\Theta_i}^{+\Delta\Theta_i} \frac{P_L(\Delta\Theta)}{P_\Sigma(\Delta\Theta)} d(\Delta\Theta) = \alpha_d \int_{-\Delta\Theta_i}^{+\Delta\Theta_i} \exp \{ -k_n[v^*(\Delta\Theta)] p_a L \} d(\Delta\Theta), \quad (11)$$

а p_a находят по калибровочной зависимости $S_L(p_a)$.

Для получения выигрыша по чувствительности необходимо правильно выбирать пределы интегрирования, поскольку при их увеличении шум растет пропорционально $\sqrt{2\Delta\Theta_i}$, в то время как изменения сигнала на краях контура становятся слабыми. Для лоренцева контура оптимальным является интервал интегрирования от $v_{\text{пл}}^* - 1,4\gamma$ до $v_{\text{пл}}^* + 1,4\gamma$ [4]. Для этого диапазона отношение сигнал/шум можно увеличить по сравнению с дифференциальной методикой в $0,8(2\gamma/\Delta v^*)$ раз, где величина $2\gamma/\Delta v^*$ представляет количество разрешаемых спектральных интервалов Δv^* на ширине линии поглощения.

Основными недостатками интегрального метода являются необходимость дополнительных операций по исключению неизвестного коэффициента диссипативных потерь и нелинейная зависимость S_L от концентрации контролируемого компонента.

Корреляционная обработка. Недостатком интегрального способа, снижающего отношение S/N , является присвоение всем точкам контура поглощения при интегрировании одинакового веса. Оптимальная оценка величины поглощения в центре линии $A_m S$ должна строиться на отношении взаимно корреляционной функции центрированных значений, регист-

рируемых при измерениях $f_L^{(p_a)}(\Delta\Theta)$ и калибровке $f_L^{(p_k)}(\Delta\Theta)$ нормированных контуров к интегралу от квадрата $f_L^{(p_k)}(\Delta\Theta)$:

$$A_m = \frac{\int_{-\Delta\Theta_i}^{+\Delta\Theta_i} \left[f_L^{(p_a)}(\Delta\Theta) - \bar{f}_L^{(p_a)} \right] \left[f_L^{(p_k)}(\Delta\Theta) - \bar{f}_L^{(p_k)} \right] d(\Delta\Theta)}{\int_{-\Delta\Theta_i}^{+\Delta\Theta_i} \left[f_L^{(p_k)}(\Delta\Theta) - \bar{f}_L^{(p_k)} \right]^2 d(\Delta\Theta)}, \quad (12)$$

т. е. основой корреляционного способа является линейная операция интегрирования зашумленного сигнала с весом, определяемым контуром поглощения. Сигнальные составляющие смеси сигнала и шума будут возводиться в квадрат и давать положительный вклад в интеграл, а шумы будут усредняться. При детектировании одиночной линии с шириной $2\gamma = 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ использование корреляционного способа дает увеличение отношения сигнал/шум по сравнению с измерением сигнала в максимуме поглощения примерно в $0,55(2\gamma/\nu^*) \approx 5,5$ раза, что соответствует выигрышу по времени накопления около 30 раз.

Модифицированный корреляционный метод. Недостатками корреляционного способа являются нелинейная зависимость сигнала поглощения при больших концентрациях контролируемого газа и зависимость получаемых значений A_m от априори неизвестного коэффициента диссипативных потерь α_d . Эти недостатки устранены в модифицированном корреляционном способе, который совмещает достоинства дифференциального и корреляционного способов измерений. Его подробное описание можно найти в [1].

Метод частотной модуляции зондирующего лазерного излучения. Часто для устранения влияния постоянной составляющей зондирующего излучения и вклада крыльев сильных соседних линий поглощения используют частотную модуляцию излучения лазера [2]. Гармоническая модуляция может быть получена изменением по гармоническому закону тока, протекающего через лазерный диод $i = i_0 + i_m \cos \Omega t$. При этом частота лазера изменяется как $\nu^*(t) = \nu_0^* + a_m \cos \Omega t$, где девиация частоты a_m зависит от величины i_m и крутизны токовой перестройки частоты лазера $d\nu^*/di$. Средняя частота ν_0^* может задаваться и медленно перестраиваться постоянной составляющей тока инжекции или температурой кристалла лазера, как показано на рис. 3 [2].

При малых коэффициентах поглощения интенсивность излучения лазера, прошедшего через слой поглощающего газа, можно записать в виде

$$P_L(\nu^*) = P_L(\nu_0^*) \left[1 - k_n(\nu^*) p_a L \right].$$

Поскольку модулированный коэффициент поглощения $k_n(\nu^*)$, как и сигнал $U_s(t)$ (рис. 3), является кусочно-непрерывной функцией, можно воспользоваться разложением $k_n(\nu^*)$ в ряд Фурье

$$k_n(v^*) = k_n(v_0^* + a_m \cos \Omega t) = \sum_{k=0}^{\infty} H_k(v^*) \cos k \Omega t,$$

где $H_k(v^*)$ – фурье-компоненты. При малой по сравнению с полушириной линии поглощения γ девиации a_m фурье-компоненты пропорциональны производным контура линии поглощения [4]

$$H_k(v^*) \sim \left. \frac{d^k k_n(v^*)}{d^k v^*} \right|_{v^*=v_0^*}, \quad k \geq 1.$$

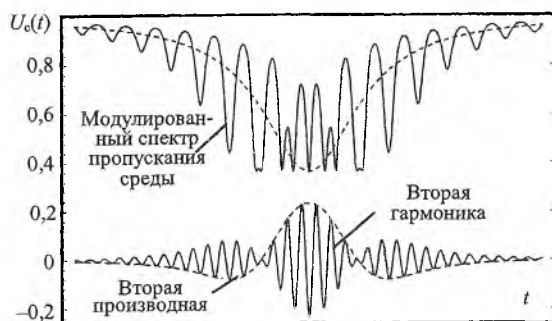


Рис. 3. Схема образования модулированного спектра пропускания при частотной модуляции длины волны зондирующего лазерного излучения и вид второй гармоники регистрируемого сигнала

Малые девиации частоты невыгодны для получения большого сигнала $U_s(t)$, и необходим оптимальный выбор величины a_m . Максимальная величина сигнала на первой гармонике достигается при $a_m = 1,65\gamma$, а на второй – при $a_m = 2,2\gamma$ [4]. При выделении сигнала обычно используют синхронное детектирование второй гармоники.

Исходные данные. Анализ спектров пропускания дымовых газов котлов и характеристик коммерчески доступных полупроводниковых инжекционных лазеров, не требующих криогенного охлаждения, показал, что для непрерывного контроля содержания CO и O₂ целесообразно использовать ближнюю ИК область спектра. Соответствующие спектры интенсивности линий поглощения этих газов, полученные с помощью программы JavaHAWKS 2004, показаны на рис. 4. Максимальная интенсивность линий поглощения O₂ меньше, чем у CO, всего в три раза, поэтому при проведении непрерывного лазерного мониторинга удобно использовать одну и ту же трассу. Интенсивность линий поглощения зависит от температуры среды, что видно при сравнении рис. 4 и 5. В общем интенсивность линий падает с ростом T , хотя для «горячих» линий CO наблюдается ее некоторое увеличение.

В спектральной области 0,760–0,768 мкм присутствуют только линии поглощения кислорода и для мониторинга можно использовать его наиболее интенсивные линии поглощения. Во второй области 1,557–1,610 мкм кроме линий поглощения CO присутствуют линии поглощения CO₂ и паров воды. Концентрации в дымовых газах котлов этих сопутствующих компонент (CO₂ $\approx$ 10 % объема и H₂O $\approx$ 20 % объема) намного превосходят

концентрацию СО. Анализ спектров (рис. 6) показал, что для ослабления влияния вариаций содержания H_2O и CO_2 на результаты контроля СО необходимо использовать линию поглощения СО с длиной волны $6395,43 \text{ см}^{-1}$ ($1,5636 \text{ мкм}$), хотя ее интенсивность меньше по сравнению с максимальной для этой полосы поглощения СО. Зависимость интенсивности и полуширины линий поглощения от температуры и давления приводит к необходимости учета влияния этих двух параметров.

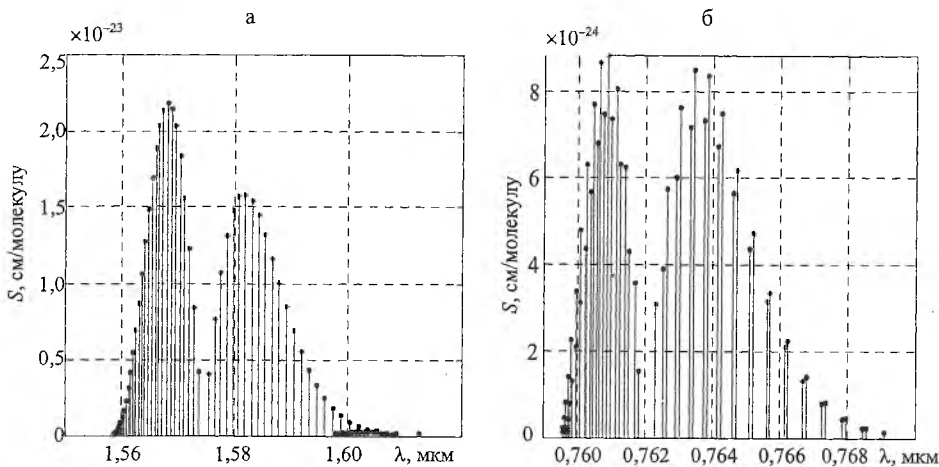


Рис. 4. Интенсивности спектральных линий поглощения СО (а) и O_2 (б) при температуре 296 К

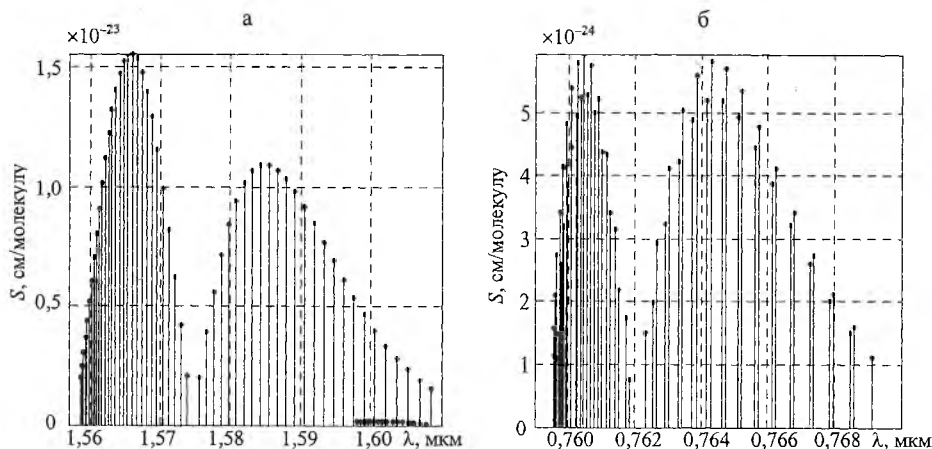


Рис. 5. Интенсивности спектральных линий поглощения СО (а) и O_2 (б) при температуре 596 К

Интенсивность линии $S_{\eta\eta'}(T)$, являющаяся интегралом от контура поглощения, рассчитывается через сложное выражение, учитывающее заселенность уровней, вероятности переходов и т. п.:

$$S_{\eta\eta'}(T) = S_{\eta\eta'}(T_{ref}) \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} \frac{\exp(-c_2 E_{\eta} / T)}{\exp(-c_2 E_{\eta} / T_{ref})} \frac{1 - \exp(-c_2 \nu_{\eta\eta'}^* / T)}{1 - \exp(-c_2 \nu_{\eta\eta'}^* / T_{ref})}, \tag{13}$$

где E_{η} – энергия низшего состояния, см^{-1} ; c_2 – вторая постоянная излучения, $c_2 = hc/k = 1,4388 \text{ см}\cdot\text{К}$; $\nu_{\eta\eta'}^*$ – длина волны фотона, испускаемого или

поглощаемого при переходе между нижним η и верхним η' состояниями молекулы. Поэтому аналитическое выражение для $S_{\eta\eta'}(T)$ применять в расчетах в микропроцессоре газоаналитического прибора неудобно и лучше аппроксимировать эту зависимость численными методами, используя данные, которые можно получить с помощью программы JavaHAWKS 2004.

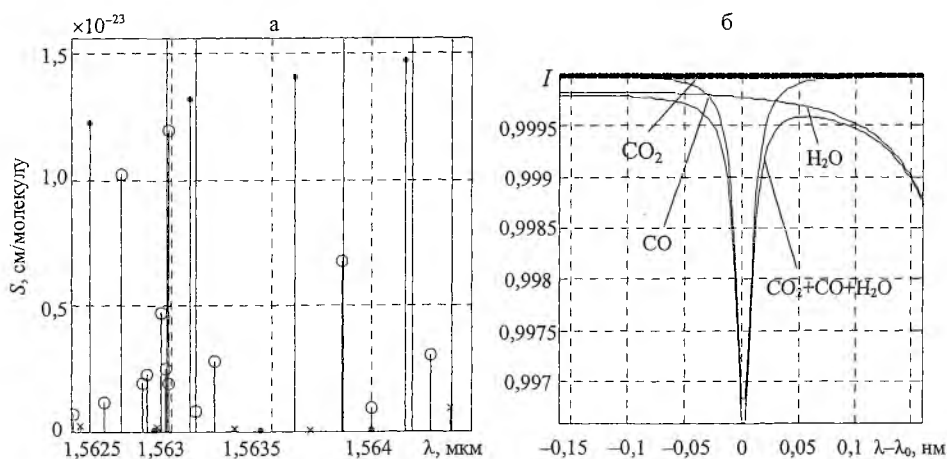


Рис. 6. Интенсивности линий поглощения основных составляющих топочных газов H_2O (o), CO_2 (x) и CO (*) в области их наименьшего перекрытия при $T = 296 \text{ K}$ (а) и спектр пропускания слоя их смеси (б) толщиной 2 м вблизи выбранной линии CO при температуре 596 K и концентрации составляющих 20; 10 и 0,1 % соответственно

Выбранная линия CO является одной из «горячих» линий, поэтому ее интенсивность увеличивается до некоторой величины при росте температуры (рис. 7а). Значение же полуширины (3) с увеличением температуры газа при постоянном давлении монотонно падает (рис. 7б), так как при этом количество молекул в единичном объеме уменьшается. Интенсивность наиболее мощной линии поглощения O_2 ($0,7609 \mu\text{m}$) монотонно уменьшается при росте температуры (рис. 8а). Полуширина же этой линии значительно уже, чем у выбранной линии CO , и также монотонно падает с ростом T (рис. 8б).

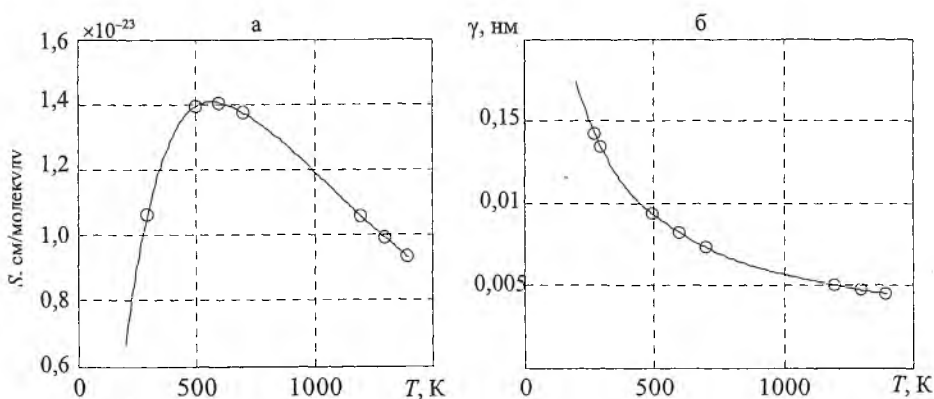


Рис. 7. Зависимости интенсивности (а) и полуширины (б) выбранной линии поглощения CO от температуры при давлении $p = 1 \text{ атм}$

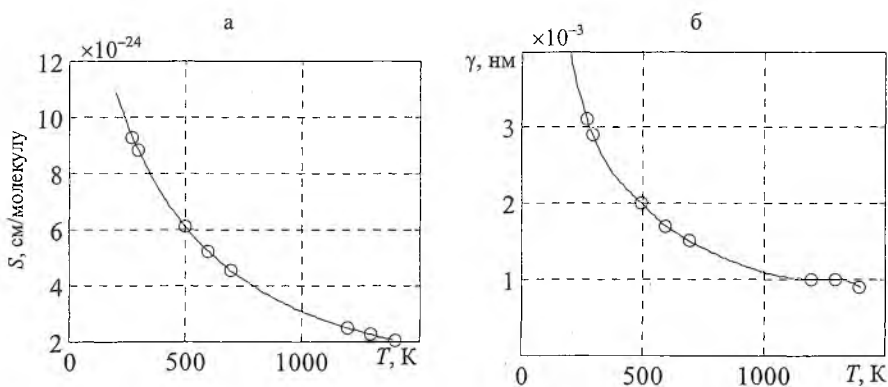


Рис. 8. Зависимости интенсивности (а) и полуширины (б) выбранной линии поглощения O_2 ($\lambda_0 = 0,7609$ мкм) от температуры при давлении $p = 1$ атм

Анализируя представленные графические зависимости, видим, что, используя их, нетрудно при контроле давления и температуры среды вносить соответствующие изменения в алгоритмы расчета концентрации CO и O_2 , т. е. система непрерывного мониторинга должна содержать датчики температуры и давления среды.

Одной из проблем при создании лазерных средств непрерывного контроля дымовых газов является недостаточное отношение сигнал/шум при регистрации прошедшего через него лазерного излучения. Наличие в контролируемой газовой среде аэрозолей и завихрений будет приводить к заметным флуктуациям принимаемого потока, что окажет сильное влияние на пороговую чувствительность контроля парциальных давлений O_2 и CO , которая для оптимального поддержания режимов горения должна быть не менее $0,001$ атм.

При создании алгоритмов работы лазерного измерителя концентрации CO и O_2 необходимо учитывать и гистерезис перестроечной характеристики лазера, вызванный механическими напряжениями при изменении угла наклона дифракционной решетки во внешнем резонаторе. При перестройке длины волны излучения лазера в одну и другую стороны наблюдается сдвиг фиксируемых контуров поглощения контролируемого газа относительно друг друга. Это требует проведения дополнительных операций при временном усреднении получаемых сигналов и дальнейшей корреляционной обработке.

Слабое поглощение O_2 (достигающее в максимуме около $1,6\%$) и CO (около $3,2\%$) при величине их парциальных давлений $0,01$ атм, температуре среды 596 К для трассы длиной 20 м и наличие флуктуаций требуют использования оптимальных методов выделения полезного сигнала из шумов и способов вычисления концентрации, обладающих устойчивостью к влиянию различных дестабилизирующих факторов.

Результаты. Оценка погрешностей методов лазерной абсорбционной спектроскопии при измерениях концентрации угарного газа и кислорода проводилась за один период перестройки частоты излучения лазера при следующих параметрах: температура среды $T = 596$ К, суммарная длина измерительной трассы $L = 20$ м, общее давление среды $p = 1,0$ атм. Отно-

шение S/N (амплитуда принимаемого сигнала к среднеквадратическому отклонению шума) на выходе фотоприемного устройства полагалось равным 200, а значение коэффициента диссипативных потерь $\alpha_d = 1$. Отметим, что выбор отношения $S/N = 200$ достаточно условный, но, поскольку поглощение CO и O_2 в этом спектральном диапазоне слабое, наблюдается линейная зависимость величины принимаемых сигналов от концентрации. Поэтому полученные здесь результаты легко экстраполировать при проведении оценки пороговой чувствительности других измерителей с иными отношениями S/N .

Моделирование процесса измерения концентрации CO и O_2 показало, что наилучшую пороговую чувствительность лазерных средств контроля при отсутствии вариаций коэффициента диссипативных потерь α_d обеспечивает корреляционный метод. Однако в процессе реальной эксплуатации аппаратуры всегда будут присутствовать неконтролируемые изменения как мощности принимаемого зондирующего излучения, так и параметров аппаратуры, вследствие вариаций температуры окружающей среды и старения. Это вызывает значительные методические погрешности. Сравнивая данные табл. 1 и 2, можно сделать вывод о том, что при вариациях коэффициента диссипативных потерь α_d погрешность известных методов лазерной спектроскопии существенно возрастает, в то время как для модифицированного корреляционного метода она остается практически постоянной. При его использовании в процессе обработки принимаемого зондирующего сигнала сокращаются неизвестные коэффициенты диссипативных потерь, которые вызывают наибольшие погрешности при измерении малых концентраций газа [1]. Для этого в процессе калибровки регистрируются два сигнала: 1-й – в отсутствие контролируемого вещества – $P^{(0)}$; 2-й – при наличии анализируемого газа с известным парциальным давлением $p_k - P_{L_k}^{(p_k)}$. В процессе измерений на реальной трассе с длиной оптического пути (базы) L будет регистрироваться сигнал $P_L^{(p_a)}$. Зависимости соответствующих (смоделированных с использованием базы данных по линиям поглощения газов JavaHAWKS 2004) принимаемых потоков зондирующего лазерного излучения от времени при перестройке длины волны лазера приведены на рис. 9. Длина калибровочной кюветы полагалась равной $L_k/2 = 50$ см, а парциальное давление газа в ней $p_k = 0,98$ атм. Парциальное давление исследуемого газа p_a в дымовых газах полагалось равным 0,01 атм.

Таблица 1

Погрешности различных способов измерений концентрации CO и O_2 при температуре $T = 596$ К и коэффициенте диссипативных потерь $\alpha_d = 0,9$

Погрешность σ разных методов измерений	Модифицированный корреляционный	Корреляционный	Интегральный	Дифференциальный	Модуляционный
Угарный газ	$4,03 \cdot 10^{-4}$	0,0612	0,0763	0,0073	0,0023
Кислород	$8,24 \cdot 10^{-4}$	0,1297	0,2065	0,0045	0,0030

Зависимости инструментальных погрешностей различных методов измерения концентрации CO и O₂ от температуры контролируемой среды

Погрешности оценки p_s^* для разных методов измерений		Температура, К						
		296	496	596	696	1196	1296	1396
Угарный газ	Модифицированный корреляционный, σ , атм	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
	Корреляционный, σ , атм	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
	Интегральный, σ , атм	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
	Дифференциальный, σ , атм	0,0024	0,0022	0,0023	0,0025	0,0040	0,0043	0,0047
	Модуляционный, σ , атм	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	0,0012	0,0012	0,0014
Кислород	Модифицированный корреляционный, σ , атм	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	0,0019	0,0020	0,0023
	Корреляционный, σ , атм	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,0012	0,0013
	Интегральный, σ , атм	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	0,0015	0,0014	0,0016
	Дифференциальный, σ , атм	0,0028	0,0039	0,0045	0,0053	0,0104	0,0120	0,0131
	Модуляционный, σ , атм	0,0011	0,0016	0,0018	0,0020	0,0041	0,0045	0,0049

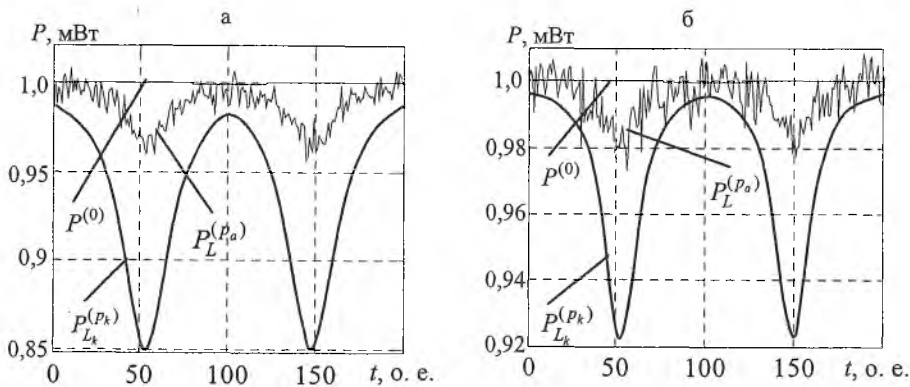


Рис. 9. Зависимости принимаемых фотоприемником потоков от времени за один период перестройки длины волны зондирующего лазерного излучения при измерении концентраций CO (а) и O₂ (б) и $S/N = 200$

Для исключения коэффициентов диссипативных потерь вычисляется отношение $P^{(0)}/P_{L_k}^{(p_k)}$, затем берется разность логарифмов в двух точках $\Delta\Theta$ и $\Delta\Theta + \xi$ и формируется образ калибровочного сигнала в виде [1]:

$$y(\Delta\Theta) = \begin{cases} p_k L_k [k_n(\Delta\Theta) - k_n(\Delta\Theta_{fin}/2 - \Delta\Theta)] & \text{при } 0 < \Delta\Theta \leq \Delta\Theta_{fin}/2; \\ p_k L_k [k_n(\Delta\Theta) - k_n(\Delta\Theta_{fin} - \Delta\Theta)] & \text{при } \frac{\Delta\Theta_{fin}}{2} < \Delta\Theta \leq \Delta\Theta_{fin}, \end{cases} \quad (14)$$

где $\Delta\Theta_{fin}$ – конечное значение параметра перестройки. При измерениях аналогичным образом формируют образ измерительного сигнала $x(\Delta\Theta, \eta)$, в который входит параметр η , описывающий возможный частотный сдвиг излучения из-за нестабильности поддержания параметров перестройки частоты лазера [1]. Смоделированные образы калибровочного и измерительного сигналов представлены на рис. 10.

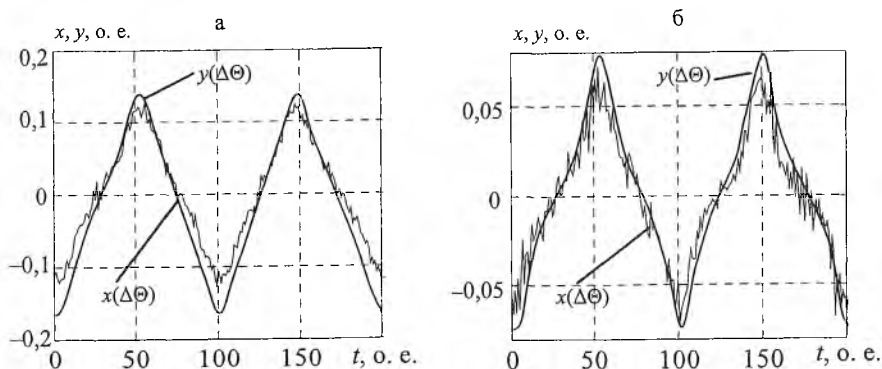


Рис. 10. Смоделированные образы калибровочного $y(\Delta\Theta)$ и измерительного $x(\Delta\Theta)$ сигналов для CO (а) и O_2 (б) при отношении $S/N = 200$

Сформированные образы не содержат неизвестных коэффициентов диссипативных потерь. Они линейно зависят от парциального давления, что весьма важно при работе в большом диапазоне измеряемых концентраций. К достоинству полученных образов можно отнести их независимость от линейных составляющих изменения мощности лазерного излучения, возникающих в процессе перестройки частоты. И, кроме того, они не содержат постоянной составляющей, что несколько упрощает последующую корреляционную обработку. Для исключения влияния η при определении p_a находится максимум нормированной взаимно корреляционной функции

$$A = \max[A(\eta)] \approx \frac{\int_{0+\eta}^{\Theta_{fv}-\eta} x(\Delta\Theta, \eta) y(\Delta\Theta) d(\Delta\Theta)}{\int_{0+\eta}^{\Theta_{fv}-\eta} y^2(\Delta\Theta) d(\Delta\Theta)}, \quad (15)$$

знание которого позволяет легко определить искомое парциальное давление

$$p_a = p_k L_k (1 - A) / L. \quad (16)$$

Оценка методических погрешностей модифицированного корреляционного метода при измерении концентрации O_2 и CO показала возможность работы в широком диапазоне изменения содержания газа, используя калибровку только при одном значении $p_k L_k$, что весьма удобно при проведении периодических поверочных работ. Для иллюстрации на рис. 11 показаны смоделированные зависимости измеряемых значений концентрации p_s^* от истинных p_s . Видно, что пороговая чувствительность контроля концентрации O_2 составляет $9 \cdot 10^{-4}$ атм, а CO – $5 \cdot 10^{-4}$ атм, что достаточно для практического использования.

Для иллюстрации зависимости пороговой чувствительности различных методов от температуры контролируемой среды при учете только шумов в табл. 2 приведены соответствующие данные в диапазоне температур от 296 до 1396 К. Анализируя данные табл. 2, видим, что вследствие падения интенсивности выбранной спектральной линии кислорода при увеличении температуры погрешность измерения O_2 увеличивается.

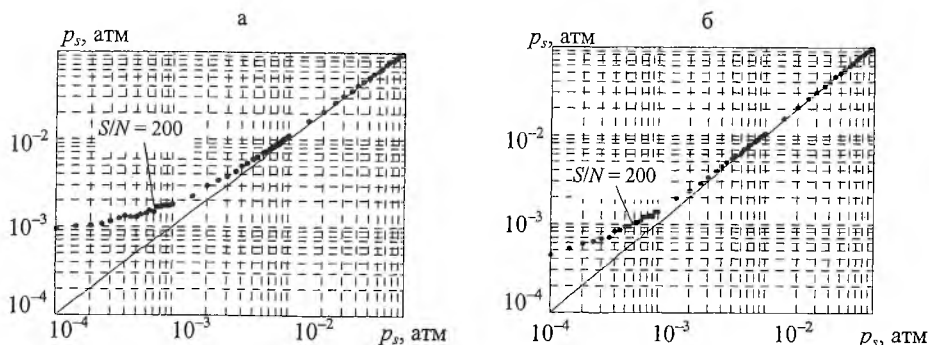


Рис. 11. Отклонение модуля оценки парциального давления p_s^* для O_2 (а) и CO (б) от истинных значений p_s , получаемых при обработке зондирующих сигналов модифицированным корреляционным методом

Минимальная погрешность при измерении концентрации CO наблюдается для температуры дымовых газов около 500 К . Это следствие того, что при такой температуре интенсивность выбранной спектральной линии CO ($1,5636\text{ мкм}$) является максимальной.

ВЫВОД

Анализ спектров пропускания дымовых газов котлов и характеристик коммерчески доступных полупроводниковых инжекционных лазеров, не требующих криогенного охлаждения, показал, что для непрерывного одно-временного контроля CO и O_2 целесообразно использовать спектральные области $0,76\text{ мкм}$ для O_2 и $1,56\text{ мкм}$ для CO . Для исключения влияния различных дестабилизирующих факторов при непрерывном контроле концентрации исследуемых газов рационально использовать модифицированный корреляционный метод обработки лазерного зондирующего сигнала, хотя его пороговая чувствительность при отсутствии диссипативных потерь хуже, чем у корреляционного и интегрального методов. Следует с осторожностью относиться к оптимистичным оценкам пороговой чувствительности лазерных средств [2], достижимых только в лабораторных условиях. С целью уменьшения методических погрешностей определения концентрации необходимо учитывать изменения интенсивности и полуширины используемых линий поглощения от температуры. При температуре среды $T = 596\text{ К}$, длине оптического пути $L = 20\text{ м}$, общем давлении среды $p = 1,0\text{ атм}$ и отношении сигнал/шум на выходе фотоприемного устройства $S/N = 200$ использование модифицированного корреляционного метода обеспечивает погрешности контроля $CO \approx 4,0 \cdot 10^{-4}$ и $\approx 8,6 \cdot 10^{-4}\text{ атм}$ для O_2 , что достаточно для электростанций и предприятий теплоснабжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кугейко М. М., Фираго В. А. Лазерные методы контроля компонентного состава аэродисперсных сред // ЖПС. – 2001. – Т. 68, № 4. – С. 520–525.
2. Linnerud I., Kaspersen P., Jaeger T. Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy // Applied Physics B: Lasers and Optics. – 1998. – Vol. 67, № 3. – P. 297–305.
3. Светодиодные и лазерные газоанализаторы для повышения эффективности сжигания топлива в теплоэнергетике / В. А. Фираго, С. Н. Дрозд, В. Вуйчик и др. // Энергетика... (Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ). – 2005. – № 2. – С. 55–62.
4. Лазерная аналитическая спектроскопия / В. С. Антонов, Г. И. Беков, М. А. Большов и др. – М.: Наука, 1986. – 318 с.
5. Rothman L. S. et al. The HITRAN molecular spectroscopic database and hawks (hitran atmospheric workstation): 1996 EDITION // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 1998. – Vol. 60, № 5. – P. 665–710.

Представлена кафедрой
квантовой радиофизики и оптоэлектроники

Поступила 14.07.2005