

## **ИК система контроля газовых выбросов вредных веществ судовыми энергетическими установками**

**В. А. Туркин<sup>1)</sup>, В. Е. Привалов<sup>2)</sup>, В. Г. Шеманин<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup> *Государственный морской университет им. адмирала Ф. Ф. Ушакова, Новороссийск, Россия  
email: turvla@mail.ru, vshemanin@mail.ru*

<sup>2)</sup> *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия  
email: vaevpriv@yandex.ru*

Представлены результаты экспериментальных исследований ИК системы для мониторинга молекул алканов в газовом сырье и получения зависимости оптической плотности газового сырья на длине волны 3,39 мкм от концентрации исследуемых молекул для автоматизации технологических процессов в условиях транспортировки на газовозе. Полученные результаты позволяют использовать ИК систему для измерения концентрации метана с относительной погрешностью 25 %.

**Ключевые слова:** мониторинг, алканы, молекулы, концентрация, инфракрасная система, судовые энергетические установки.

## **IR control system for gas emissions of harmful substances by marine power plants**

**V. A. Turkin<sup>1)</sup>, V. E. Privalov<sup>2)</sup>, V. G. Shemanin<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup> *Admiral Ushakov Maritime State University, Novorossiysk, Russia  
email: turvla@mail.ru, vshemanin@mail.ru*

<sup>2)</sup> *Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, St.Petersburg, Russia  
email: vaevpriv@yandex.ru*

The results of experimental studies of an IR system for monitoring alkane molecules in gas raw materials and obtaining the dependence of the optical density of gas raw materials at a wavelength of 3.39  $\mu\text{m}$  on the concentration of the studied molecules for automating technological processes during transportation on a gas carrier are presented. The results obtained in this work make it possible to use an IR system to measure methane concentrations with a relative error of 25 %.

**Keywords:** monitoring, alkanes, molecules, concentration, infrared system, marine power plants.

### **Введение**

Наиболее опасными компонентами отработавших газов судовых энергетических установок являются оксиды азота, серы и углерода. Но использование сегодня морскими судами в качестве топлива сжиженного природного газа (СПГ) или метана приводит к уменьшению выбросов молекул  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  и твердых частиц. Однако в этом случае недостатком является выброс остатков газового топлива, не полностью сгоревшего в двигателях. Для мониторинга этих выбросов предлагается использовать измерение концентрации этих молекул в газо-воздушной среде по поглощению ими ИК излучения в средней части ИК диапазона.

Измерение концентрации молекул алканов по спектрам ИК поглощения в многокомпонентных газовых смесях распространено в областях промышленности, где используется углеводородное сырье [1]. А измерение концентрации молекул метана в газовом сырье является приоритетной задачей разработки соответствующего газоаналитического оборудования в связи с перевалкой этого сырья метановыми газовозами [1]. Поэтому создание автоматизированных систем для регистрации уровней концентрации молекул метана напрямую связано с технологическими процессами на газовозах и техносферной безопасностью их обслуживания на береговых промышленных объектах.

Самыми распространенными в этой области являются детекторы, работающие на поглощении инфракрасного излучения исследуемым газом [2–4]. Но газоаналитическое оборудование для измерения концентрации молекул алканов в газовом сырье в широком диапазоне концентраций с относительной погрешностью не более 25 % и уменьшенными массогабаритными показателями отсутствует [5]. Поэтому целью настоящей работы являются экспериментальные исследования светодиодной ИК системы для получения зависимости оптической плотности газового сырья на длине волны 3,39 мкм от концентрации алканов для автоматизации технологических процессов транспортировки на газовозе.

## 1. Параметры молекул

Параметры молекул NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и алканов от метана до гексана – CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> приведены в таблице [6–11].

Основные параметры всех исследуемых молекул

| № п/п | Молекула                                          | $\nu$ , см <sup>-1</sup> | $\lambda$ , мкм | Сечение ИК поглощения $\epsilon$ , 10 <sup>18</sup> см <sup>2</sup> [12] | ПДК, мг/м <sup>3</sup> – см <sup>-3</sup> |
|-------|---------------------------------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1     | Оксид азота – NO                                  | 1917,5                   | 5,215           | 0,67                                                                     | 0,4 – 7,8·10 <sup>12</sup>                |
| 2     | Диоксид азота – NO <sub>2</sub>                   | 1605,4                   | 6,229           | 2,68                                                                     | 0,2 – 6·10 <sup>12</sup>                  |
| 3     | Пента оксид азота – N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1762,0                   | 5,675           | -                                                                        | 0,2 – 1,1·10 <sup>12</sup>                |
| 4     | Диоксид серы – SO <sub>2</sub>                    | 2499,1                   | 4,001           | 0,02                                                                     | 0,5 – 4,7·10 <sup>12</sup>                |
| 5     | Оксид углерода – CO                               | 2123,7                   | 4,709           | 2,8                                                                      | 5,0 – 1,1·10 <sup>14</sup>                |
| 6     | Диоксид углерода – CO <sub>2</sub>                | 2349,3                   | 4,257           | -                                                                        | 27000 – 3,7·10 <sup>17</sup>              |
| 7     | Метан – CH <sub>4</sub>                           | 2914,5                   | 3,391           | 0,6                                                                      | 7000 – 2,6·10 <sup>17</sup>               |
| 8     | Этан – C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>              | 2954                     | 3,348           | 1,14                                                                     | 50 – 5,0·10 <sup>15</sup>                 |
| 9     | Пропан – C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>            | 2886                     | 3,370           | 0,8                                                                      | 300 – 4,3·10 <sup>15</sup>                |
| 10    | Бутан – C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>            | 2890                     | 3,372           | -                                                                        | 200 – 2,1·10 <sup>15</sup>                |
| 11    | Пентан – C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>           | 2885                     | 3,370           | -                                                                        | 100 – 8,4·10 <sup>14</sup>                |
| 12    | Гексан – C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>           | 2886                     | 3,369           | 1,72                                                                     | 60 – 4,2·10 <sup>14</sup>                 |

Анализ спектров ИК поглощения молекул оксидов из [6, 9] и молекул алканов из спектральных библиотек [7–9] показал, что из-за значительного различия в волновых числах максимумов их полос ИК поглощения есть возможность для количественного анализа алканов в газовом сырье. Однако полосы ИК поглощения

алканов имеют близкие значения волновых чисел и при условии, что содержание метана в сырье превышает 99 %, будем рассматривать его концентрацию как долю всех алканов в этом сырье. В исследуемом газовом сырье для количественных расчетов используется закон Бугера-Ламберта-Бееера [9] в виде  $D = \epsilon Nl = \ln(I_0/I)$  – оптическая плотность;  $\epsilon$  – сечение поглощения молекулы,  $l$  – толщина поглощающего слоя и  $N$  – концентрация молекул.

## 2. Экспериментальные исследования светодиодной ИК системы

В работе [5] было предложено для мониторинга выбросов алканов при хранении и транспортировке в газозове использовать ИК систему для измерения концентрации газовых молекул в смеси в реальном времени.

Для измерения концентрации исследуемых алканов в газовом сырье при хранении, транспортировке и других технологических операциях был разработана ИК система, работающая в средней области спектра ИК поглощения. Метод измерения оптической плотности газовой среды в инфракрасном диапазоне для определения концентрации алканов реализован в двухлучевой схеме [5] с применением полупроводниковых диодов – светодиода LED34 в качестве излучателя на длине волны 3,39 мкм и двух фотодиодов PD34WB в качестве фотоприемников в измерительном и опорном каналах производства IoffeLed (Санкт-Петербург, РФ).

Длина волны излучателя равна 3,4 мкм ( $2949 \text{ см}^{-1}$ ) с полушириной 0,3 мкм [5, 10]. Длина волны максимума полосы поглощения валентных С-Н колебаний молекул метана, который составляют 99 мол.% смеси, практически совпадает с данной длиной волны излучателя. Такая схема ИК системы реализована в одном измерительном объеме с длиной трассы 43 мм и имеет компактные габариты за счет минимального расстояния от излучателя до фотодиода опорного канала. По измеренным значениям напряжений с фотодиода измерительного канала были рассчитаны значения оптической плотности  $D$  газовой смеси для разных значений концентрации метана в смеси. Эта зависимость оптической плотности выглядит практически линейной в области концентраций от 20 до 80 об. %, как на рис. 1.

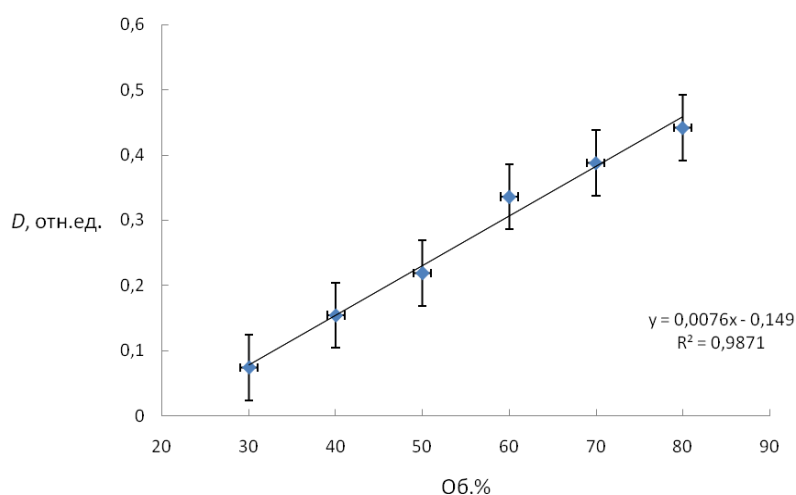


Рис. 1. График зависимости оптической плотности газовой смеси  $D$  разной концентрации метана в смеси в об. %. этой ИК системы

Далее концентрации в объемных долях в этой области линейности были пересчитаны в массовые концентрации  $C$  и счетные концентрации  $N$ , которые приведены во втором и третьем столбцах таблицы. В четвертом столбце таблицы приведены значения счетной концентрации  $N_s$ , рассчитанные по значениям сечения поглощения молекулы метана из работы [9] на длине волны 3,39 мкм  $\varepsilon = 0,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ . На рис. 2 приведены графики зависимостей между этими значениями концентраций.

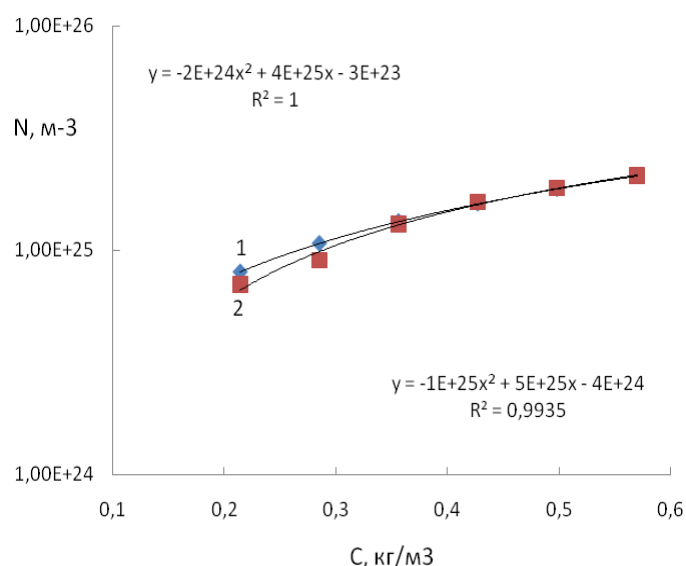


Рис. 2. График корреляционных зависимостей между значениями счетных концентраций  $N$ , полученными из измеренных значений массовой концентрации метана в газо-воздушной смеси (кривая 1), и  $N_s$ , полученными из измеренных значений оптической плотности газовой смеси  $D$  (кривая 2), для разных значений концентрации метана в смеси на этой ИК системе

### 3. Обсуждение результатов

В работах [5, 10] в качестве калибровочного значения было выбрано сечение поглощения молекулы н-гексана. А в качестве образцового метода в [10] для оценки погрешности измерения ИК детектора был выбран метод газовой хроматографии, и относительная погрешность измерения составляет  $\pm 23 \%$ . По результатам статистической обработки суммарная погрешность многократных измерений на ИК системе и хроматографе составила  $3 \%$ . В итоге суммарная погрешность измерений с учетом погрешности образцового метода составила  $25 \%$ , что удовлетворяет требованиям, установленным для газоаналитического оборудования в ГОСТ 12.1.005-88 [11].

### Заключение

Полученные в работе результаты позволяют использовать ИК систему измерения концентрации метана в смеси в реальном времени с относительной

погрешностью 25 %. Предложенную ИК систему можно применять для мониторинга концентрации молекул метана и для автоматизации технологических процессов при его транспортировке.

### Библиографические ссылки

1. Перевозка сжиженного природного газа морским транспортом (танкеры-газовозы) [Электронный ресурс] // Ships Hub. 2008–2023. URL: <https://www.shipshub.com> (дата обращения 24.09.2023).
2. Ахмедов Э. Р., Понуровский Я. Я. Газоанализатор дистанционного измерения концентрации метана на основе диодного лазера ближнего ИК диапазона и выносного оптоволоконного датчика // Вестн. МГТУ МИРЭА. 2015. №2(7). С.67–82.
3. Сканирующий инфракрасный анализатор метана и паров углеводородов в атмосферном воздухе: пат.214 288 РФ на полезную модель / А. В. Загнитько, В. В. Пименов, Д. Ю. Федин, С. Е. Сальников: дата публ. 19.10.2022.
4. Щербакова С. Н., Венгеров А. С. Анализ методов детектирования утечек метана // Российский. хим. ж. (Ж. Рос. хим. общества). 2021. Т. LXV. № 4. С. 72–76.
5. Васильев А. О. Мониторинг выбросов углеводородов при хранении и транспортировке нефти и нефтепродуктов / А. О. Васильев, В. Г. Шеманин, П. В. Чартий // Безопасность в техносфере. 2011. №5. С. 3–7.
6. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул (Физика и техника спектрального анализа) / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер., Е. П. Крайнев. – М.: Наука, 1970. 559с.
7. Pacific Northwest National Laboratory [Electronic resource] // URL: <http://www.pnl.gov/> (дата обращения 01.12.2011).
8. HITRAN [Электронный ресурс] // URL: <https://hitran.org/xsc/> (дата обращения 01.12.2011).
9. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. – М.: Мир, 1987. 550 с.
10. Васильев А. О. Метрологическое обеспечение инфракрасного детектора выбросов углеводородов в атмосферу / А. О. Васильев, П. В. Чартий, В. Г. Шеманин // Безопасность в техносфере. 2012. № 5. С. 19–22/
11. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. Введ. 1989-0101. – М.: Изд. стандартов, 1988.