

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ РАМАНОВСКИЙ ЛИДАР С УЛЬТРАСПЕКТРАЛЬНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

А. С. Гришканич, С. В. Кащеев, В. В. Елизаров, А. П. Жевлаков

АО «ГОИ им. С. И. Вавилова», Санкт-Петербург

Введение

Преобладающее использование нефти и газа в мире предопределило приоритетность всех вопросов, связанных с разведкой, добычей, транспортом, переработкой и использованием их. Происходит постоянное совершенствование, в первую очередь, разведки месторождений, в эксплуатацию вовлекаются месторождения морского шельфа, идет освоение добычи нефти с больших глубин, прорабатываются технологии добычи нефти в циркумполярной зоне Северного Ледовитого океана. Осваиваются месторождения с глубиной залегания 4–5 км, что требует разработки новых принципов экологического контроля объектов. Разрабатываются мероприятия по увеличению безопасности на объектах добычи и транспортировки нефти и газа. Происходящий в условиях нарастающего антропогенного пресса процесс глобальных изменений настоятельно требует разработки и внедрения в практику новейших технологий инструментальной диагностики окружающей природной среды (ОПС). В этом случае совершенствованию должны подлежать не только методы традиционных химических и физических наблюдений и измерений «ин ситу», но и существующая ныне система мультиспектрального дистанционного мониторинга воды, воздуха и суши. В этом смысле одной из важнейших задач современного общества становится разработка технологий дистанционного контроля нефтяных загрязнений, поскольку нефть и нефтепродукты, как известно, являются в настоящее время основными источниками для функционирования промышленности и транспорта товара, но при этом они крайне опасны для ОПС. На долю нефти в совокупном мировом энергопотреблении приходится около 40 %, и эта цифра в ближайшие годы в лучшем случае останется неизменной. Для современной России добыча нефти оказывается основополагающей отраслью экономики. Так что объемы ее добычи и транспортировки по морю будут лишь увеличиваться, а риск аварий, приводящих к разливам, будет иметь тенденцию к дальнейшему увеличению. Во избежание катастроф, будь то локального, регионального или глобального масштаба, необходимо развивать не только технологии безопасной добычи нефти и ее транспортировки с помощью судов и нефтепроводов, но и технологии аэрокосмического мониторинга для оперативного слежения за состоянием разнотипных водоемов, обнаружения возможных утечек и разливов и их быстрой ликвидации [1]. Для решения рассматриваемой задачи перспективно использование новых высокоэффективных методов оценки геоэкологического состояния природных и природно-техногенных систем, позволяющих определять параметры составляющих атмосферы и гидросферы, которые дистанционно в принципе не могут быть измерены другими методами. Сенсоры, основанные на дистанционном лазерном зондировании, способны проводить детальный анализ исследуемых объектов и компонентов окружающей среды по их спектральным характеристикам в условиях существенно ниже предельного уровня пространственного разрешения наблюдательных систем. Комплексование метода лазерного зондирования с другими современными технологиями, в первую очередь с тепловизионной съемкой, позволит создать эффективную систему, способную решать задачи оценки и мониторинга состояния объектов добычи и переработки нефти и газа в различных гидрологических и климатических условиях.

Преимуществами данного метода являются: дистанционность, бесконтактность, возможность непрерывного площадного и профильного сканирования с одновременным определением широкого набора химических элементов и соединений, а также высокая чувствительность и скорость детектирования. Достоинства лидаров, по сравнению с радиоволновыми радарами, заключаются, прежде всего, в их помехоустойчивости и более высоком пространственном разрешении, не говоря уже

о выявлении спектральных признаков обнаруживаемых объектов. Развитие и внедрение новых физических методов нелинейного увеличения чувствительности детектирования позволяет реализовать богатейшие и практически неисчерпаемые информационные возможности лазерного зондирования для создания высокоэффективной и конкурентоспособной технологии дистанционного мониторинга геоэкологической обстановки объектов добычи и переработки месторождений углеводородов.

Экспериментальное исследование комбинационных спектров веществ-индикаторов – необходимо для дополнительного уточнения теоретически рассчитанных длин волн эхо-сигналов веществ. Кроме того, в спектре исследованных веществ содержатся многоатомные молекулы с количеством атомов до 10 и элементов до 3, теоретический расчет комбинационных спектров для таких сложных архитектур представляет собой очень непростую математическую задачу, решение которой требует создания специальных 3D колебательных моделей. Создание таких моделей (кроме своей математической сложности) требует большого количества времени и позволяет транслировать результаты моделирования на другие вещества похожей структуры с большими ограничениями. Таким образом, наиболее результативным способом определения комбинационных сдвигов веществ является эмпирический путь.

Главные задачи экспериментального исследования веществ-индикаторов: уточнение КР-спектров веществ, определенных теоретически; определение КР-спектров веществ сложного строения, теоретическое определение КР сдвигов для которых представляет собой очень сложную задачу; создание специализированной базы данных КР-сдвигов, для ее использования в составе автоматических авиационных лидарных комплексов в качестве набора реперных точек;

Как указывалось [1–3], метан, этан, пропан, бутан и пентан являются основными индикаторными веществами. Для выбора метода лазерного зондирования молекул углеводородов и создания информационной базы необходимо опираться на спектральные характеристики веществ-индикаторов. Для выявления специфики каждого из перечисленных углеводородов были проведены измерения спектров поглощения. Газы поочередно наполнялись в кювету длиной 50 мм с оптическими окнами из ФКИ (CaF_2). Измерения спектров поглощения проводились на спектрометре ФСМ 1201 (разрешение 2 см^{-1}).

Из анализа полученных данных следует, что у предельных углеводородов в ИК области спектра наблюдается переналожение полос поглощения. Поскольку в реальных условиях ореолы углеводородов одновременно формируются молекулами нескольких газов то, очевидно, для дистанционной идентификации состава индикаторных веществ целесообразно использовать метод спонтанного комбинационного рассеяния (СКР).

В отличие от других (дифференциального поглощения, флуоресценции) рамановский метод является прямым источником информации о химическом составе сложных сред. Отсутствие переналожения спектров СКР в широком диапазоне длин волн открывает возможности селекции искомым веществ на фоне подстилающей поверхности Земли при наблюдении с борта летательных аппаратов. Только этот метод позволяет при зондировании одним лазером одновременно регистрировать широкий набор и непосредственно измерять абсолютные значения концентраций химических веществ – газовых компонентов, жидкостей и аэрозолей – без изменения состава и режима аппаратуры.

Хотя молекулярные колебания имеют ширину спектральной линии не более 1 см^{-1} , спектры рамановского рассеяния различных молекул могут располагаться близко друг к другу. Например, у азота и метана значения волновых чисел колебательных переходов мало отличаются. Поэтому использование рамановского метода для селекции широкого набора атмосферных примесей требует ультравысокого спектрального разрешения, что позволяет исключить перекрытие спектральных линий СКР при существенной разнице концентраций соответствующих молекул.

Экспериментальные исследования рамановских спектров (рис. 1, 2) и предварительные испытания системы проводились лазерной газоанализаторной установке. В качестве источника излучения использовался твердотельный лазер с длиной волны 0,523, 0,355, 0,262 мкм, а также титан-сапфировый твердотельный лазер. Лазер засвечивал герметичную кювету длиной с оптическими окнами. Наполнение кювет УВГ осуществлялось после предварительной вакуумной откачки. Давление газов выбиралось из расчета эквивалентности оптической плотности зондируемой среды

в кювете и в реальных условиях ореолов индикаторных веществ. Поэтому в меньшей кювете (0,2 м) давление метана, пропана и бутана составляло $\sim 0,01$ Тор, что соответствует ореолу ~ 30 ppm каждого из этих индикаторных веществ.

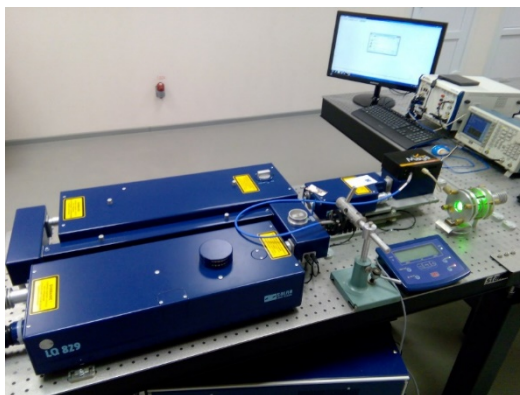


Рис. 1. Экспериментальный стенд для исследования спектральных характеристик молекул-индикаторов УВГ

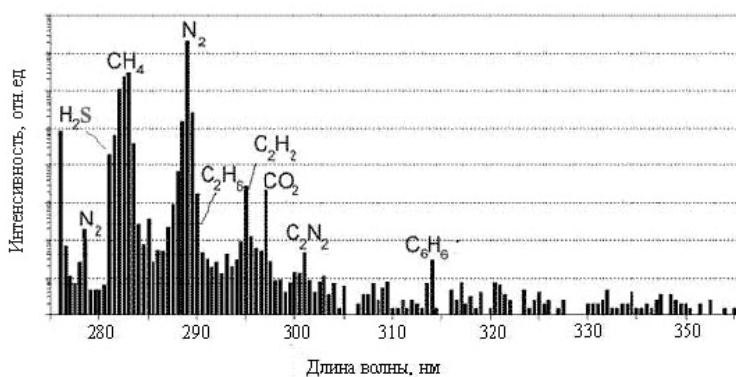


Рис. 2. Спектр КР-сдвигов исследуемых веществ

Из результатов исследования видно (табл. 1), что частота эхо-сигналов некоторых веществ лежит чрезвычайно близко друг от друга, в некоторых случаях не превышая 1–2 нм, что в свою очередь говорит о необходимости применения в лидаре спектрального тракта с очень высоким разрешением.

Таблица 1

Спектральные СКР сдвиги молекул-индикаторов УВГ

Название, формула	Сдвиг СКР (см^{-1})
Метан (CH_4)	2914,8 3020,3
Этан (C_2H_6)	1000; 2895; 2995
Пропан (C_3H_8)	870; 1060; 2883; 2937
Бутан (C_4H_{10})	847; 1029; 2883; 2843; 2854; 2913
Пентан (C_5H_{12})	401; 840; 1442; 1462; 2853; 2864; 2879; 2900; 2915; 2938; 2967
Гексан (C_6H_{14})	893; 901; 1305; 1440; 1460; 2852; 2863; 2877; 2901; 2916; 2940; 2966
Гептан (C_7H_{16})	310; 1304; 1438; 1458; 2854; 2878; 2912; 2937; 2963
Октан (C_8H_{18})	282; 1304; 1440; 1459; 2853; 2878 ;2904; 2939; 2964
И-бутан ($\text{CH}(\text{CH}_3)_3$)	800; 2883

Название, формула	Сдвиг СКР (см ⁻¹)
И-гексан (C ₆ H ₁₄)	446; 815; 1039; 1446; 1465; 2848; 2872; 2913; 2938; 2964
И-пентан ((CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃)	461; 764; 796; 1446; 1462; 2854; 2875; 2909; 2935; 2965
N ₂	2610,8
H ₂ S	2329,66

Так как КР обладает невысоким сечением рассеяния, очень узкими и близко расположенными характеристическими линиями, малым временем жизни (10^{-14} – 10^{-10} с), то для создания эффективно-го лидара необходимо применять специальные средства для повышения отношения сигнал/шум при сохранении приемлемых размеров и энергетической эффективности: работа в области спектра экранирования солнечного излучения озоновым слоем, повышение энергии импульса зондирующего лазера и его частоты, использование высококачественной зеркальной оптики, ультраспектральное ($\lambda/\Delta\lambda \geq 1000$) разрешение спектрального блока прибора, работа приемного тракта в субгигагерцовом или выше диапазоне частот с возможностью реализации счета фотонов.

Выводы

Проведены теоретические и экспериментальные исследования по обоснованию методов и средств экспериментального и теоретического исследования процессов мониторинга и экологического контроля окружающей среды с использованием технологий фотоники. На основании анализа литературных источников, посвященных научным основам и исследованиям процессов дистанционного обнаружения аномально низких концентраций примесных веществ в атмосфере, и проведенных теоретических исследований определены и обоснованы принципы действия и методов лазерного зондирования, пригодных для обнаружения природных и техногенных примесей в атмосфере с концентрацией на уровне ниже ПДК. Установлено, что наиболее достоверную информацию о примесях с малой концентрацией обеспечивает метод комбинационного рассеяния, обладающей высокой спектральной селективностью и чувствительностью при зондировании на одной длине волны и регистрации широкой гаммы химических веществ и соединений.

Список литературы

1. Zhevlakov A. P. et al. Remote laser spectroscopy of oil and gas deposits //SPIE Sensing Technology+ Applications. – International Society for Optics and Photonics, 2014. С. 91121F-91121F-8.
2. Zhevlakov A. P. et al. Hydrocarbon halo-laser spectroscopy for oil exploration needs //SPIE Photonics Europe. – International Society for Optics and Photonics, 2014. С. 914125-914125-8.
3. Zhevlakov A. P. et al. Oil and gas deposits determination by ultraspectral lidar //SPIE Sensing Technology+ Applications. – International Society for Optics and Photonics, 2015. С. 94860V-94860V-9.
4. Grishkanich, A. S. et al. "Laser remote spectroscopy for geological exploration of hydrocarbons deposits." *SPIE/COS Photonics Asia*. International Society for Optics and Photonics, 2014.