

УДК 535.375.56

Исследование перемешивания газовой смеси с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света

В. В. Тихонов, А. А. Юхимчук, А. И. Гуркин, В. В. Балувев

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, Нижегородская обл., Россия
arkad@triton.vniief.ru

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является перспективным и быстроразвивающимся методом определения состава различных газовых смесей. Неоспоримым преимуществом данного метода является возможность проведения анализа состава газа без отбора проб и в режиме реального времени. В РФЯЦ-ВНИИЭФ спектроскопия КРС используется, в том числе, для определения состава газовых смесей, содержащих изотопы водорода при высоких давлениях. В настоящей работе представлено описание оптических зондов, которые позволяют регистрировать спектры комбинационного рассеяния газов при высоких давлениях, а также представлены результаты исследования процесса перемешивания N_2-D_2 газовой смеси в замкнутом объеме в режиме реального времени.

1. Введение

Для проведения анализа состава газовых смесей с помощью спектроскопии КРС, в общем случае, требуются: источник возбуждающего монохроматического излучения (лазер), анализатор рассеянного излучения (монохроматор-спектрограф) и оптическая ячейка, содержащая газовую смесь [1, 2].

В качестве оптических ячеек могут использоваться либо оптические кюветы, ввод и вывод излучения в которых происходит через прозрачные стекла [3, 4], либо оптические зонды, в которых оптическое излучение передается с помощью оптических волокон [5–7]. Преимуществом использования оптических зондов является компактность оптической ячейки, а также «гибкость» оптической системы (компоненты оптической системы могут быть разнесены друг от друга на десятки метров и находится в разных помещениях).

Ранее в РФЯЦ-ВНИИЭФ были разработаны оптические зонды для спектроскопических исследований газов при высоких давлениях (до 410 МПа) [8], рис. 1. Корпус оптического зонда представляет собой стандартный штуцер 1, применяемый для стыковки трубопроводов. Крепление штуцера осуществляется с помощью накидной гайки 2. В корпусе зонда выполнены два отверстия, в которых герметично установлены оптические волокна 3, внешний диаметр оптического волокна составляет 600 мкм, диаметр световодной части 400 мкм. С внешней стороны зонда волокна оканчиваются оптическими разъемами 4 для подключения к источнику излучения и анализатору. С другой стороны концы волокон соединены между собой по боковой поверхности с помощью пайки, а торцы заполированы.

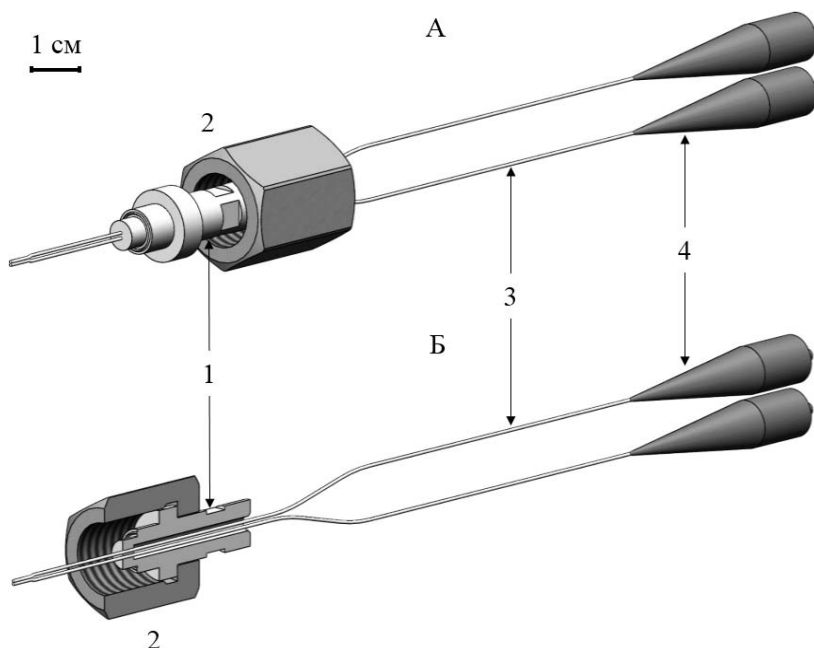


Рис. 1. Оптический зонд: общий вид в сборе (А), вид с разрезом корпуса (Б): 1 – корпус зонда, 2 – накидная гайка, 3 – оптическое волокно, 4 – оптический разъем

Зонд работает следующим образом. После монтажа оптического зонда концы волокон находятся в исследуемой газовой среде. Зонд с помощью разъемов 4 подключается к источнику излучения и анализатору. По одному из оптических волокон передается излучение, которое возбуждает молекулы газа, что приводит к переизлучению ими фотонов КРС. Излучение КРС собирается вторым оптическим волокном, которое подключено к анализатору. С помощью анализатора происходит регистрация спектра КРС и его дальнейшая обработка.

Преимуществом конструкции разработанного зонда является то, что длина выхода оптических волокон за пределы корпуса может быть произвольной. Таким образом, можно устанавливать глубину погружения волокон в га-

зовую емкость и, тем самым, определять конкретную точку пространства, в которой будет производиться определение содержания компонентов газовой смеси. Кроме того, для проведения исследований не требуется производить какую-либо доработку газовой емкости. Волокна могут быть заведены в емкость через подходящий к ней трубопровод (рис. 2).

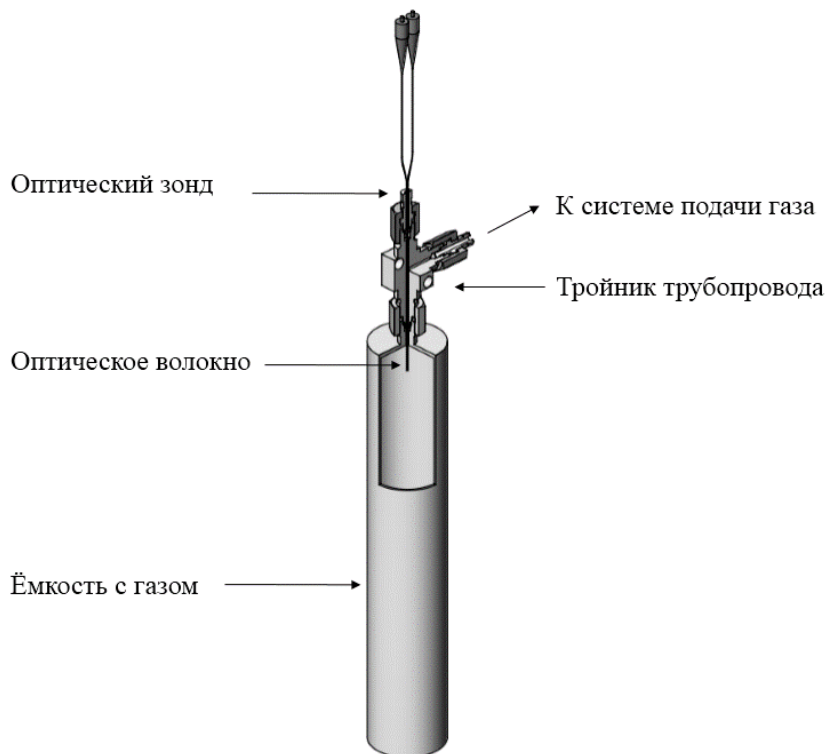


Рис. 2. Установка оптического зонда для газового анализа в цилиндрическую емкость

2. Экспериментальная часть

Разработанное оборудование было использовано в эксперименте по изучению процесса перемешивания двухкомпонентной газовой смеси N_2-D_2 . Для проведения исследования была выбрана газовая емкость цилиндрической формы. Длина емкости составляла 34 см, внешний диаметр 6 см. Внутренний объем емкости равнялся ≈ 693 см³. Для проведения спектроскопического анализа газовой смеси в верхнюю часть емкости был смонтирован оптический зонд, как показано на рис. 2. Оптические волокна зонда оканчивались на расстоянии ≈ 2 см от верхней стенки емкости (точка окончания оптических волокон соответствует точке проведения газового анализа).

Перед заполнением емкости проводилась ее предварительная откачка до давления $\approx 10^{-1}$ Па (10^{-3} мбар). После откачки емкость заполнялась азотом до давления 2 МПа и регистрировался спектр КРС чистого азота (рис. 3). Приготовление газовой смеси осуществлялось путем дозаполнения емкости дейтерием до давления 4 МПа. Дейтерий подавался в емкость путем медленного перепуска газа из баллона (в течение ≈ 5 мин), для достижения конечного давления понадобилось 5 перепусков. В результате заполнения в емкости образовалась газовая смесь N_2-D_2 при давлении 4 МПа с соотношением концентраций компонентов 1:1. После приготовления газовой смеси проводился мониторинг соотношения компонентов с помощью спектроскопии КРС.

3. Результаты

На первоначальном этапе заполнения был зарегистрирован спектр КРС газообразного азота при давлении 2 МПа (рис. 3).

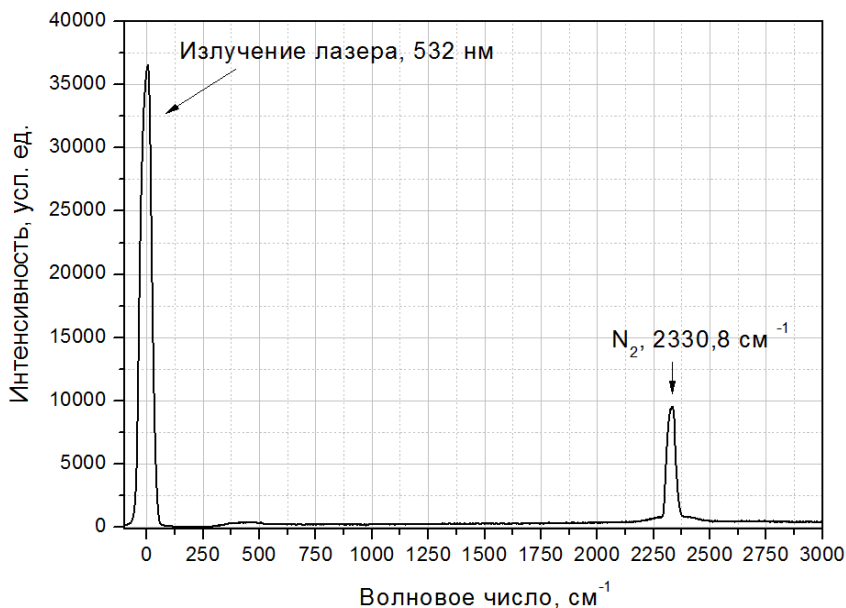


Рис. 3. Спектр КРС N_2 при давлении 2 МПа (мощность излучения лазера 1 Вт, время экспозиции 30 с)

Положение пика азота в зарегистрированном спектре хорошо совпало с опубликованными данными. В работе [7] положение пика КРС газообразного азота характеризуется волновым числом $2330,7 \text{ см}^{-1}$.

Регистрация спектра КРС газовой смеси, находящейся в емкости, проводилась с различной периодичностью в течение 381 часа (≈ 16 суток), рис. 4.

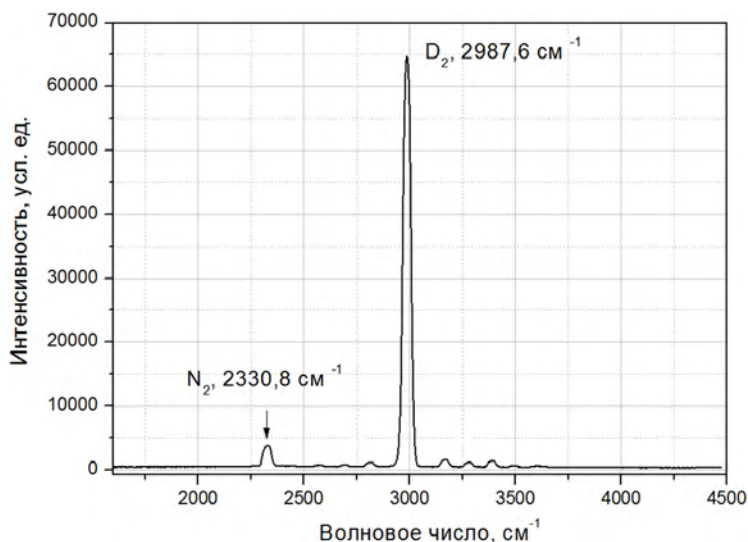


Рис. 4. Спектр КРС газовой смеси при давлении 4 МПа, зарегистрированный сразу после заполнения емкости

В результате исследования было выявлено, что процесс заполнения емкости дейтерием, путем медленных перепусков, не привел к полному перемешиванию газовой смеси. Через 1,5 часа после заполнения, концентрация молекул азота в точке анализа увеличилась примерно в 5 раз (таблица). Это говорит о том, что сразу после заполнения дейтерий сконцентрировалась в верхней части емкости. В течение некоторого времени после заполнения происходило усреднение концентраций компонентов газовой смеси по всему объему емкости в результате взаимной диффузии газов. Для проверки гипотезы о возможном «расслоении» газовой смеси под действием силы тяжести, спустя 307 часов после заполнения емкость была перевернута вверх дном, однако это не привело к заметному изменению соотношения компонентов газовой смеси в точке анализа, что и следовало ожидать.

Результаты измерения соотношения концентраций азота и дейтерия в газовой смеси с течением времени

Измерение	Время, ч	D ₂ /N ₂	Δ
1	0	9,79	± 0,29
2	1,5	2,41	± 0,07
3	17,8	1,04	± 0,03
4	21,3	1,02	± 0,03
5	41,1	1,04	± 0,03
6	65,9	1,00	± 0,03
7	186,4	1,00	± 0,03
8*	307	0,99	± 0,03
9	307,5	1,00	± 0,03
10	309	1,00	± 0,03
11	311,5	1,00	± 0,03
12	381	1,00	± 0,03

* – после данного измерения емкость была перевернута вверх дном.

Данные таблицы представлены в графическом виде на рис. 5.

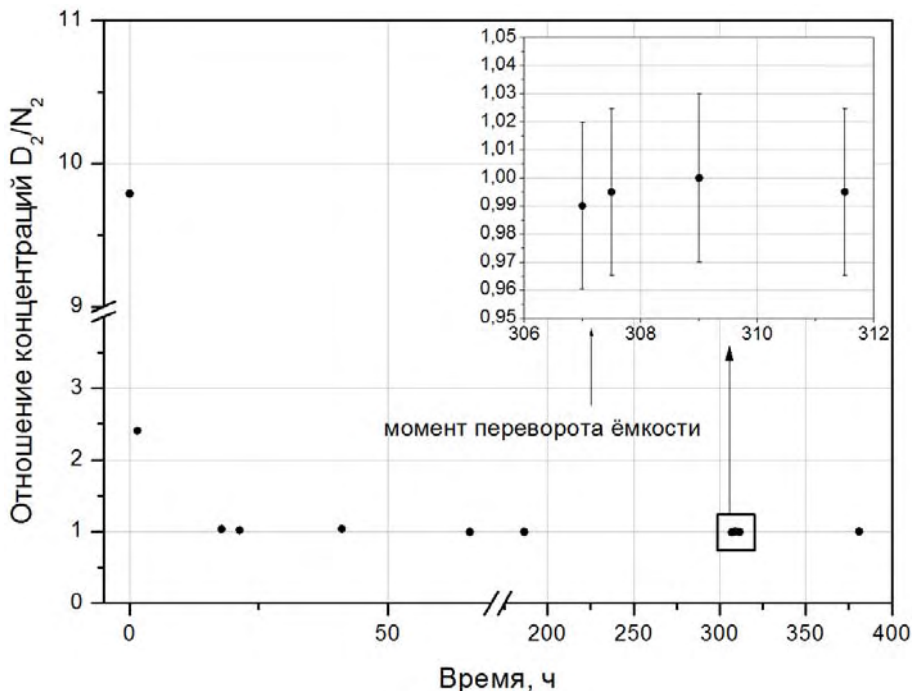


Рис. 5. Изменение соотношения концентраций компонентов газовой смеси

4. Заключение

Разработанные в РФЯЦ-ВНИИЭФ оптические зонды позволяют проводить спектроскопический анализ газовых смесей без отбора проб в газовых емкостях различной формы и объема. При проведении анализа не требуется дополнительная доработка конструкции емкости, поскольку конструкция оптических зондов позволяет завести оптические волокна в емкость через подходящий к ней трубопровод.

Проведенные исследования процесса перемешивания компонентов N_2-D_2 газовой смеси показали, что приготовление смеси путем медленного дозаконения емкости, содержащей один из газов, другим газом, не приводит к равномерному перемешиванию газовой смеси. В условиях проведения эксперимента изменение состава газовой смеси в верхней части емкости наблюдалось в течение 1,5 часов. Исходя из полученных данных, время установления равновесной концентрации компонентов газовой смеси по всему объему может составлять до ≈ 10 часов. Данные результаты необходимо учитывать при проведении работ, где необходимо приготовление газовых смесей различного состава.

Список литературы

1. Weber A. et al. High-resolution Raman spectroscopy of gases with cw-laser excitation* // JOSA. 1967, vol. 57, N 1, p. 19–28.
2. Hendra P. J., Stratton P. M. Laser-Raman spectroscopy // Chemical Reviews. 1969, vol. 69, N 3, p. 325–344.
3. Sherman R. H. et al. Radiochemical reaction studies of tritium mixed gases by laser Raman spectroscopy at TSTA // Fusion Science and Technology. 1992, vol. 21, N 2, p. 2. – p. 457–461.
4. Sturm M. et al. Monitoring of all hydrogen isotopologues at Tritium Laboratory Karlsruhe using Raman spectroscopy // Laser Physics. 2010, vol. 20, N 2, p. 493–507.
5. Berg J. M. et al. Performance of fiber-optic Raman probes for analysis of gas mixtures in enclosures // Applied spectroscopy. 2002, vol. 56, N 1, p. 83–90.
6. Godot A., Coindet G., Hubinois J. C. Analysis of gases by Raman spectroscopy: determination of isotopic composition of hydrogen mixtures (H_2 , D_2 and T_2) // Fusion Science and Technology. 2011, vol. 60, N 3, p. 998–1001.
7. Rugged fiber optic probe and sampling systems for remote chemical analysis via the Raman technique: report / Westinghouse Savannah River Company; Nave S. E. – Aiken, 1996. 19 p. № WSRC-MS-96-0295.
8. Патент на ПМ № 140222. Российская Федерация, МПК G 01 N 6/46. Оптический зонд / Тихонов В. В., Юхимчук А. А., Балуев В. В.; заявитель и патентообладатель Гос. корпорация по атомной энергии «Росатом» ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». – опубли. 10.05.14, Бюл. № 13.

Investigation of gas mixing by raman spectroscopy

V. V. Tikhonov, A. A. Yukhimchuk, A. I. Gurkin, V. V. Baluev

Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia
arkad@triton.vniief.ru

Raman spectroscopy is the most effective means for analyzing, monitoring and controlling different gas mixtures.

The technique has a range of advantages: the ability of operation in real-time, registration of all hydrogen isotopic molecules, and analysis without sampling.

Using the developed in RFNC-VNIIEF optical probes it is possible to record the Raman spectra of gases at the pressures of up to 410 MPa.

In this work we described the special optical probe which allows registration of Raman spectra for gases under high pressure. Also we represented the results of experiments about investigation of mixing N_2 and D_2 gases in enclosures.