



Optyczna metoda diagnostyki gazu syntezowego z biomasy

Paweł Komada^{}, Sławomir Ciężczyk^{*},
Oxana Zhirnova^{**}, Nursanat Askarova^{**}*
^{}Politechnika Lubelska*

*^{**}Kazakh National Research Technical University
named after K.I. Satpayev*

1. Wstęp

Spektroskopia jest dziedziną nauki, której początki sięgają czasów Newtona. Mimo tak długiej historii, problem analizy danych spektroskopowych jest wciąż aktualny. Jednym z jej ich głównych zastosowań jest analiza jakościowa i ilościowa składu mieszanin. Aktualność problematyki wynika z kilku powodów. Po pierwsze, rozwój techniki pozwala na stosowanie nowych, nieznanych wcześniej, narzędzi i technik pomiarowych. Po drugie, nowoczesne narzędzia pozwalają na analizę widm spektroskopowych w dotychczas nieatrakcyjnych zakresach widmowych (np. z powodu zbyt słabych widm). Po trzecie, istnieje duże zapotrzebowanie na pomiary składu mieszanin, co wymusza nowe konstrukcje czujników (Innami i in. 2011, Wójcik i in. 2005, Bielecki i in. 2012).

Rozróżnia się widma spektroskopowe emisyjne (gdy są efektem zarejestrowania promieniowania emitowanego przez badany ośrodek) oraz absorpcyjne (gdy są efektem oddziaływania promieniowania z badanym ośrodkiem). I jedno, i drugie widma mogą być wykorzystywane w analizie składu mieszanin gazowych, np. gazu syntezowego będącego produktem zgazowania biomasy.

Widma spektroskopowe są specyficznym przypadkiem danych, gdyż w zależności od urządzenia pomiarowego, czy też zastosowanej

techniki pomiarowej, można uzyskać różniące się od siebie ich postaci, mimo takiego samego składu analizowanej mieszaniny i zakresu analizowanego widma. Uogólniając, wynika to z różnych charakterystyk narzędzi pomiarowych (Ciężczyk 2013). Niezależnie od sposobu uzyskania widma, jest ono źródłem wiedzy o jakościowym składzie badanego ośrodka, ale niesie również informację o ilościowym udziale poszczególnych składników (Lathdavong i in. 2011, Gilbert i in. 2002, Smolarz i in. 2013).

Każda substancja ma charakterystyczny dla siebie rozkład widmowy promieniowania emitowanego, absorbowanego czy rozpraszanego. Niestety mimo tego, widma jednych substancji przypadają na zakresy spektralne, w których istnieją widma innych substancji. Takie nakładanie się widm stwarza problemy w analizie ilościowej, zwłaszcza w przypadku gdy analizowane widma są stosunkowo słabe. Konieczne staje się więc stosowanie metod pozwalających na ograniczenie wpływu czynników zakłócających i zwiększenie sygnału odpowiedzi układu (Komada & Ciężczyk 2013). W takim celu można zastosować metodę *multiple line integrated*.

2. Podstawy teoretyczne

Promieniowanie padające na materię może zostać przez nią pochłonięte. Opisuje to prawo Lamberta-Beera. Otrzymane w ten sposób widmo absorpcyjne składa się z linii, które układają się w pasma. Kształt linii widmowej jest zależny od parametrów ośrodka: temperatury i ciśnienia.

Pojedynczą linię widmową opisać można takimi parametrami jak: centralna długość fali, szerokość połówkowa, natężenie linii. Najczęściej informację o ilościowym udziale analizowanego składnika wyznacza się albo z pomiaru natężenia linii, albo z tzw. intensywności całkowitej A wyrażającej się zależnością:

$$A = \int_{\nu_{start}}^{\nu_{end}} \alpha(\nu) n L d\nu \quad (1)$$

gdzie: $\alpha(\nu)$ – współczynnik absorpcji, n – koncentracja czynnika absorbującego, L – długość drogi optycznej.

Analiza ilościowa wykorzystująca natężenie linii widmowej generalnie jest ograniczona do przypadków próbek o małych ciśnieniach, gdyż wtedy linie charakteryzują się dużą amplitudą i małą wartością FWHM. Przy wyższych ciśnieniach zwykle wykorzystuje się pomiar intensywności całkowitej (Karpf & Rao 2009).

Jak już wspomniano wyżej, problemem w analizie ilościowej jest to, że dla różnych substancji linie absorpcji mogą występować w tych samych zakresach spektralnych. Powoduje to wzajemnie nakładanie się linii, tak więc informacja ilościowa o danym składniku zostaje zafałszowana (Komada & Cieszczyk 2013). Najprostszym rozwiązaniem tego problemu jest wykorzystanie takiego zakresu spektralnego, w którym widma poszczególnych składników mieszaniny nie nachodzą na siebie lub ten wpływ mieści się w akceptowalnych granicach. Pierwsze rozwiązanie wymaga analizy w zakresie średniej lub dalekiej podczerwieni, gdzie widma z reguły nie nakładają się, a przy tym mają największe amplitudy. Wymaga to jednak wykorzystywania specjalizowanych elementów optoelektronicznych, które są stosunkowo drogie. W drugim przypadku można korzystać z elementów powszechnie dostępnych, a więc i znacznie tańszych. Minimalizowanie wpływu składników zakłócających uzyskuje się w tym przypadku poprzez specjalne techniki pomiarowe lub analizy danych. Pomocna może być w tym przypadku analiza widma z wykorzystaniem metody *multiple line integrated* (Wójcik i in. 2005, Bielecki i in. 2012, Lathdavong i in. 2011).

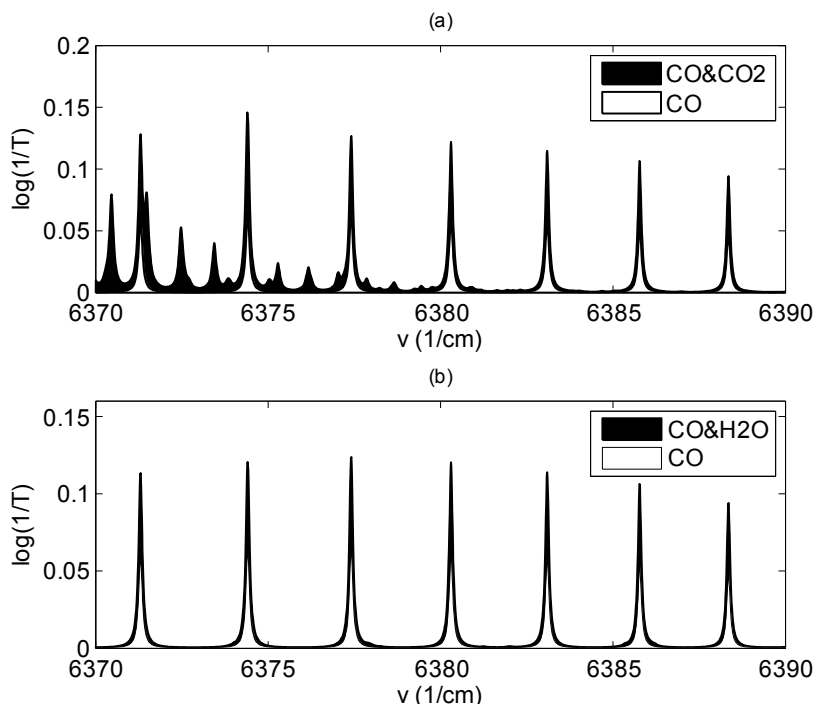
Metoda *multiple line integrated* jest przeznaczona do pozyskiwania lub/i analizy spektrogramów w celu poprawy stosunku sygnał-szum analizatora (Karpf & Rao 2009, Rao & Karpf 2011). Polega ona na uzależnieniu stężenia szukanej substancji od pola powierzchni nie jednej, a wielu linii absorpcyjnych. W tym celu zwykle konstruowana jest najpierw krzywa (krzywa kalibracyjna) wiążąca pole powierzchni wybranych linii z odpowiadającymi im stężeniami substancji. Podczas pomiarów służy ona do przeliczania pola powierzchni pod spektrogramem na szukane stężenie. W metodzie tej analizowany zakres spektralny jest zwykle z góry określony i obejmuje kilka sąsiadujących ze sobą linii spektralnych – jest więc ciągły. Nie jest wykluczone jednak wykorzystanie kilku linii nie leżących obok siebie – takie właśnie rozwiązanie jest omówione poniżej.

3. Środowisko badane

Problem, który skłonił autorów do poszukiwania niestandardowych metod analizy spektrogramów, wynika z potrzeby opracowania skutecznej metody diagnostyki procesów spalania i współspalania biomasy i paliw tradycyjnych. Związane jest to głównie z tym, że wykorzystywane paliwa mają niejednorodne parametry, co powoduje zmienność procesu, a więc i trudności w jego prawidłowym prowadzeniu. Konieczna staje się więc analiza składu gazów – począwszy od paliw gazowych, przez atmosferę panującą wewnątrz kotła, aż po gazy wylotowe. Z punktu widzenia bezpieczeństwa procesu bardzo istotne są pomiary składu mieszaniny gazów stanowiących paliwo, zwłaszcza jak jest nim gaz syntezowy powstały ze zgazowania biomasy. Szczególnie istotny w tym przypadku jest pomiar zawartości CO (Smolarz i in. 2012).

Wśród gazów, które dominują w składzie gazu powstałego wskutek zgazowania biomasy należy wymienić azot, parę wodną, tlenek i dwutlenek węgla, związki siarki. Główne (najsilniejsze) pasma absorpcji dla tych gazów przypadają na zakres średniej podczerwieni. Słabsze pasma pochłaniania można zaobserwować również dla zakresu 1500-1600 nm (oprócz azotu, który w tym zakresie nie wykazuje absorpcji) (Gilbert & Swann 2002). Ten właśnie zakres jest od pewnego czasu uważany za bardzo atrakcyjny do wykorzystania w pomiarach spektroskopowych ze względu na dużą dostępność pasywnych i aktywnych elementów optoelektronicznych o dobrych parametrach i stosunkowo niskich cenach. Jest to związane z rozwojem telekomunikacji światłowodowej, która wykorzystuje ten właśnie zakres widma (Lathdavong i in. 2011).

Widma CO, CO₂ oraz H₂O w zakresie 1500-1600 nm pokazane zostały na rysunku 1. Zostały one wyznaczone na podstawie bazy danych HITRAN (Rothman i in. 1998) dla długości ścieżki 10 m, stężenia CO₂ i H₂O równych 10% ([CO₂] = [H₂O] = 10%) oraz stężenia CO równego 2% ([CO] = 2%) Są to wielkości odpowiadające warunkom przemysłowym spotykanym wewnątrz komory spalania, gdzie możliwe do osiągnięcia ścieżki pomiarowe mają długości ok. 10 m, a gazy występują w następujących ilościach: CO do 30% (przy współspalaniu biomasy), CO₂ oraz H₂O do 20% (Cięszczyk 2013, Smolarz i in. 2012).



Rys. 1. Widma absorpcyjne: a) CO i CO + CO₂, b) CO i CO + H₂O

Fig. 1. Absorption spectra of: a) CO and CO & CO₂, b) CO and CO & H₂O

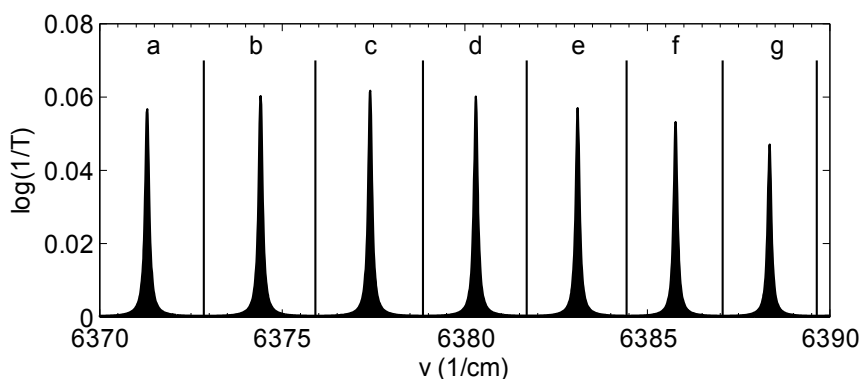
Przy analizie widma CO można zauważyć, że najsilniejsze linie absorpcyjne częściowo nakładają się na linie wody i dwutlenku węgla. Istnieje więc tu problem opisany wyżej. Problem ten opisywano i próbowano rozwiązywać w pracach (Wójcik i in. 2005, Lathdavong i in. 2011, Komada & Cieszczyk 2013).

Postanowiono więc sprawdzić możliwość wykorzystania metody multiple line integrated nie tylko do poprawy stosunku sygnał-szum, ale również minimalizowania wpływu czynników zakłócających. W tym celu poszukiwano takiego zestawu linii absorpcyjnych, dla których zastosowanie metody multiple line integrated da najwyższą wartość sygnału wyjściowego oraz wykaże się najmniejszym wpływem czynników zakłócających. Działania takie mają na celu optymalny wybór metody analizy do zastosowania w budowanym analizatorze stężenia CO w warstwie przyściennej kotła energetycznego.

4. Algorytm analizy spektrogramu

Wszystkie analizy zostały wykonane z wykorzystaniem bazy danych HITRAN (Rothman i in. 1998), z pomocą której wyznaczono widma absorpcyjne analizowanych gazów dla warunków istniejących we wnętrzu kotłów energetycznych ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 1200 \text{ K}$).

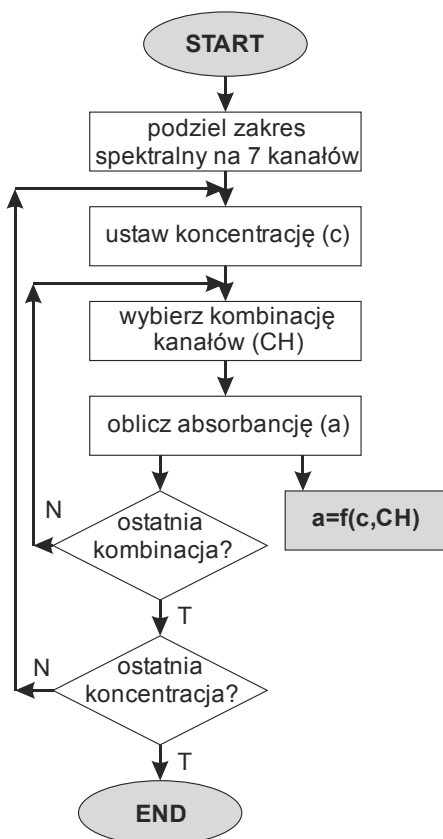
Przyjęto, że analizie będzie podlegała tzw. gałąź R widma, która odpowiada krótszym długościom fal, gdyż wykazuje wyższe intensywności linii niż pasmo P. Pasma R składa się z 22 linii (Gilbert & Swann 2002), spośród których dalszej analizie poddane zostały najsilniejsze z nich: od R5 do R11. Zakres widmowy został w związku z tym podzielony na 7 przedziałów (kanałów spektralnych) o równej szerokości, oznaczonych od a (dla R5) do g (dla R11). Przedstawia to rysunek 2.



Rys. 2. Spektrogram dla tlenku węgla z podziałem na kanały (a, b, ..., g – nazwy kanałów)

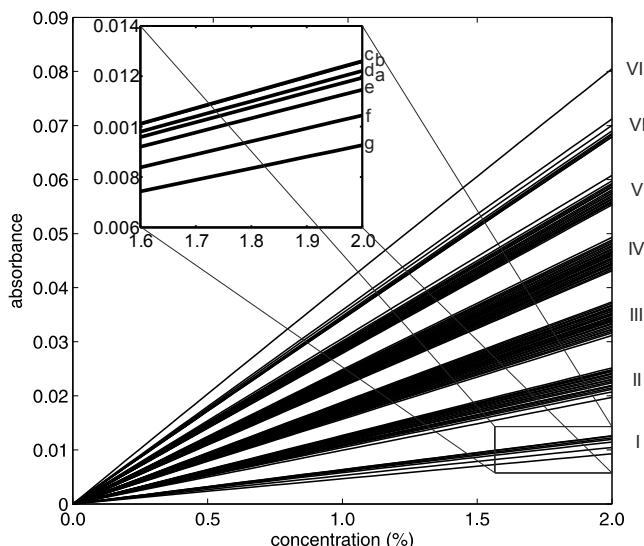
Fig. 2. Spectrogram for carbon monoxide divided into channels (a, b, ..., g – names of channels)

Zastosowanie metody multiple line integrated wymaga rozpoczęcia analizy od wyznaczenia krzywych kalibracyjnych dla różnej liczby analizowanych kanałów i różnego ich zestawu. W związku z tym przeprowadzono szereg symulacji zgodnie z algorytmem przedstawionym na rysunku 3.



Rys. 3. Algorytm wyznaczania krzywej kalibracyjnej
Fig. 3. The algorithm determining a calibration curve

Ponieważ analizowany spektrogram jest uzyskany w wyniku symulacji, więc pole pod krzywą było wyznaczane jako suma próbek w rozpatrywanym kanale. W badaniach zmieniano zawartość CO w zakresie od 0 do 2% ze skokiem 0,05%. Przykładowe krzywe kalibracyjne, w postaci funkcji liniowych od stężenia CO zostały przedstawione na rysunku 4. Można zauważyć, że najwyższą czułością charakteryzuje się przypadek VII, w którym uwzględniono wszystkie kanały oraz kanał c przy analizie tylko jednej linii. Najmniejsza czułość przypada natomiast dla przypadku analizy pojedynczej linii – dotyczy to kanału c, b, d, a, e, f, g (kolejno od najwyższej do najniższej czułości).



Rys. 4. Krzywe kalibracyjne uzyskane przy zastosowaniu algorytmu z rys. 3 (a, b, ..., g – nazwy kanałów, I – kombinacja 1. z 7. kanałów, II – kombinacja 2. z 7. kanałów itd.)

Fig. 4. Calibration curves obtained after using the algorithm from Fig. 3 (a, b, ..., g – name of channels, I – combination 1 of 7 channels, II – combination 2 of 7 channels, etc.)

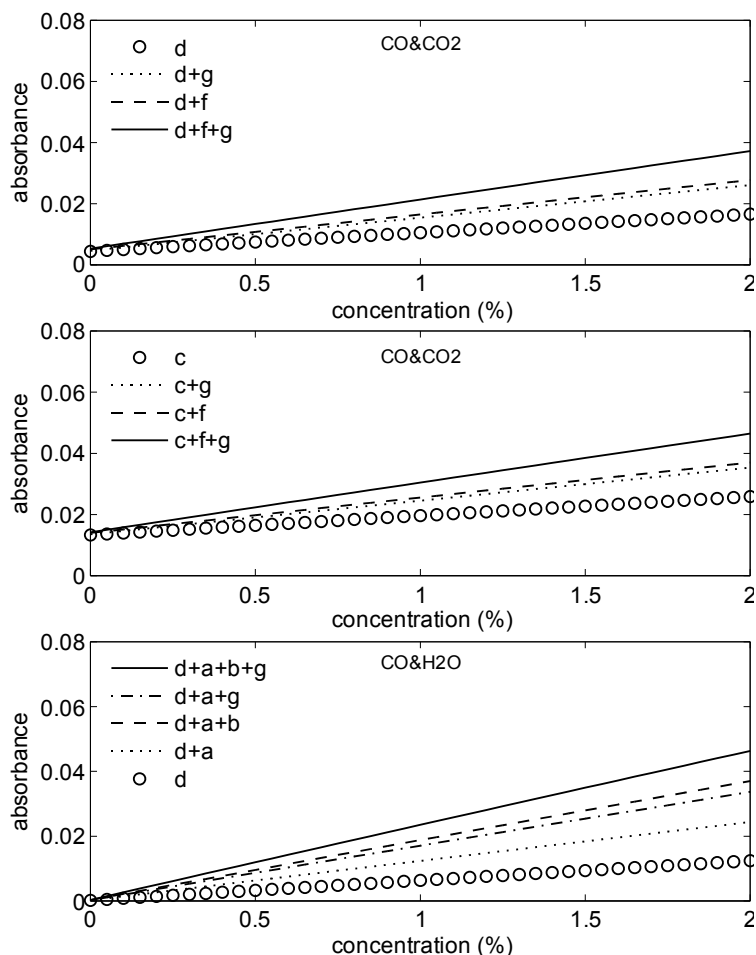
Drugą (zasadniczą) część badań stanowiła analiza spektrogramów dla przypadków, w których oprócz CO obecny jest CO₂ (przypadek 1) oraz H₂O (przypadek 2). Analizy prowadzono dla stężeń tych gazów równych 10%. Algorytm analizy był analogiczny jak przy wyznaczeniu krzywej kalibracyjnej.

Przykładowe, charakterystyczne wyniki otrzymanej zależności pola pod krzywą od stężenia CO dla niezerowych stężeń CO₂ lub H₂O przedstawia rysunek 5.

Dla przypadków z pojedynczymi kanałami można określić te, na które duży wpływ ma CO₂ i/lub H₂O. CO₂ ma największy wpływ na kanały a, b i c, zaś H₂O na f, c, e. Kanał g nie ulega w ogóle zakłóceniom. Ma on jednak najmniejszą czułość na zmiany CO.

Uzyskane zależności pozwoliły następnie na wyznaczenie błędów wynikających z zakłócania pomiaru CO przez obecność w mieszaninie CO₂ oraz H₂O. Dla lepszego zobrazowania zależności błędów od anali-

zowanego zestawu kanałów przedstawiono to w tabelach 1 i 2. W tabelach przez a_i i b_i oznaczono parametry opisujące proste będące zależnością absorbancji od stężenia CO dla odpowiednich zestawów kanałów (absorbancja = $a_i \cdot [\text{CO}] + b_i$).



Rys. 5. Przykładowe wyniki analizy zawartości CO przy obecności CO₂ oraz H₂O metodą multiple line integrated

Fig. 5. Analysis results examples of determining CO concentration with CO₂ and H₂O by multiple line integrated method

Tabela 1. Wpływ zestawu analizowanych widm (CH) na błąd wyznaczania CO przy obecności CO₂

Table 1. The impact of the set of analysed spectral channels on the errors in analysis resulting from the presence of spectra CO₂ in the spectrogram

CH	[CO ₂] = 0%		[CO ₂] = 10%		błąd względny (%) dla koncentracji CO		
	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	0,05%	1%	2%
c	0,630	0,003	0,628	1,330	4203,2	210,6	104,7
c,f	1,152	0,006	1,150	1,400	2411,7	121,1	60,1
c,g	1,093	0,005	1,091	1,355	2462,5	123,6	61,3
c,f,g	1,615	0,007	1,613	1,425	1747,3	87,9	43,5
d	0,610	0,003	0,609	0,440	1422,6	71,7	35,4
d,f	1,133	0,005	1,132	0,510	882,1	44,7	21,9
d,g	1,074	0,005	1,072	0,465	849,4	43,0	21,1
d,f,g	1,596	0,007	1,595	0,535	653,3	33,2	16,2
g	0,463	0,002	0,463	0,025	93,6	5,2	2,3
g,e	1,036	0,005	1,036	0,203	374,8	19,3	9,3
g,f	0,985	0,004	0,985	0,095	176,7	9,4	4,4
g,e,f	1,558	0,007	1,558	0,272	333,1	17,2	8,3

Najwyższy wpływ na wyniki pomiarów obserwuje się (czego należało się spodziewać) dla analizy pojedynczego kanału spektralnego. Na przykład dla linii absorpcyjnej R7 (kanał c) błąd oceny zawartości CO przekracza 4200% dla stężenia CO 0,05% i CO₂ 10%. Można zauważyć, że najmniejszy wpływ obecności CO₂ uzyskuje się dla przypadku, w którym analizie podlegają linie absorpcyjne CO: g, g+f. Drugi z przypadków zapewnia silniejszy sygnał niż w przypadku pierwszym, a przy tym obserwuje się porównywalne czułości i błędy.

Tabela 2. Wpływ zestawu analizowanych widm na błąd wyznaczania CO przy obecności H₂O

Table 2. The impact of the set of analysed spectral channels on the errors in analysis resulting from the presence of spectra H₂O in the spectrogram

CH	[H ₂ O] = 0%		[H ₂ O] = 10%		błąd względny (%) dla koncentracji CO		
	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	0,05%	1%	2%
c	0,630	0,003	0,630	0,059	166,7	9,0	4,1
c,b	1,258	0,007	1,093	0,064	93,4	5,4	2,3
c,g	1,093	0,005	1,258	0,071	99,5	5,6	2,4
c,a,b,d,g	2,928	0,014	1,615	0,119	51,7	3,3	1,3
c,a,b,d,f,g	3,501	0,017	2,928	0,102	52,4	3,3	1,3
c,f,g	1,615	0,007	3,501	0,123	130,4	7,1	3,2
d	0,610	0,003	0,611	0,021	49,6	3,2	1,2
d,a	1,208	0,006	1,208	0,026	25,0	1,9	0,6
d,a,b	1,835	0,009	1,671	0,031	23,3	1,9	0,6
d,a,g	1,671	0,008	1,835	0,038	20,3	1,7	0,5
d,a,b,g	2,298	0,011	2,298	0,044	20,2	1,7	0,5
g	0,463	0,002	0,463	0,005	8,0	1,0	0,2
g,a	1,060	0,005	1,060	0,011	3,4	0,8	0,1
g,a,b	1,688	0,008	1,688	0,023	9,5	1,1	0,2

5. Wnioski

W niniejszej pracy przeanalizowano możliwość wykorzystania metody multiple line integrated do analizy spektrogramu. Posłużyła ona do minimalizacji wpływu na wynik pomiarów zakłóceń, których źródłem są widma gazów obecnych w mieszaninie gazu. Badania symulacyjne przeprowadzono dla widma z jakim można spotkać się przy ocenie składu gazu syntezowego poddawanego spalaniu. Z przeprowadzonych badań symulacyjnych wynika, że największy wpływ na wynik pomiarów ma obecność CO₂, gdy stężenia CO wyznaczane są z analizy kanału a.

Metoda multiple line intergated najskuteczniej ogranicza wpływ:

- CO₂ dla analizy kanałów d wraz z e, f, g lub e wraz z f i g,
- H₂O dla analizy kanałów e wraz z g, b, a lub f wraz z a, b, d, g.

W stosunku do pomiarów z wykorzystaniem tylko jednej linii absorpcyjnej CO obserwuje się obniżenie błędów z wartości 35% dla linii R7 na wartość 16% dla kombinacji kanałów d wraz z e, f, g. Świadczy to więc to tym, że zaproponowana metoda multiple line integrated może być z powodzeniem stosowana do analizy gazu syntezowego. Badania przeprowadzono przy stosunkowo niewielkiej, jak na gaz syntezowy, zawartości CO. Znacznemu udziałowi tego gazu (rzędu 30%) w mieszaninie (co jest charakterystyczne dla gazu syntezowego) będą więc towarzyszyć znacznie niższe wartości błędów. Potwierdzono tym samym możliwość analizy spektrogramu wybraną metodą i uzyskanie polepszenia charakterystyki urządzenia pomiarowego, które je stosuje.

Literatura

- Innami, Y., Murata, A., Yuki, Y., Yoshimura, E. (2011). Real-time CO Measurement in a Coal Fired Boiler with a TDLS Analyzer. *Proc. of SICE Annual Conference*, 92-96.
- Wójcik, W., Komada, P., Ciężczyk, S., Firago, V.A. (2005). *ECTL application for carbon monoxide measurements*. Proc. of SPIE, 5958, 595837, doi:10.1117/12.622921
- Bielecki, Z. et al. (2012). Sensors and systems for the detection of explosive devices – an overview. *Metrology and Measurement Systems*, 19(1), 3-28.
- Ciężczyk, S. (2013). A multi-band integrated virtual calibration – inversion method for open path FTIR spectrometry. *Metrology and Measurement Systems*, 20(2), 287-298.
- Lathdavong, L., Jie Shao, Kluczynski, P., Lundqvist, S., Axner, O. (2011). Methodology for detection of carbon monoxide in hot, humid media by telecommunication distributed feedback laser-based tunable diode laser absorption spectrometry. *Appl. Opt.*, 50, 2531-2550.
- Gilbert, S.L., Swann, W.C. (2002). *Carbon Monoxide Absorption References for 1560 nm to 1630 nm Wavelength Calibration SRM 2514 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) and SRM 2515 ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$)*. National Institute of Standards and Technology Special Publication, 260-146.
- Smolarz, A., Ballester, J., Garcia-Armingol, T. (2013). Chemiluminescence-based sensing of flame stoichiometry: Influence of the measurement method. *Measurement*, 46(9), 3084-3097.
- Komada, P., Ciężczyk, S. (2013). Application of Multiple Line Integrated Spectroscopy on CO Concentration Measurement. *Elektronika i Elektrotechnika*, 19(9), 46-49.

- Karpf, A., Rao, G.N. (2009). Enhanced sensitivity for the detection of trace gases using multiple line integrated absorption spectroscopy. *Appl. Opt.*, 48(27), 5061-5066.
- Rao, G.N., Karpf, A. (2011). Extremely sensitive detection of NO₂ employing off-axis integrated cavity output spectroscopy coupled with multiple-line integrated absorption spectroscopy. *Appl. Opt.*, 50, 1915-1924.
- Kruczek, H. (2002). Przydatność pomiaru warstwy przyściennej do oceny stopnia zagrożenia korozją wysokotemperaturową (niskotlenową). *Energetyka*, 7, 419-427.
- Smolarz, A., Kotyra, A., Wójcik, W., Ballester, J. (2012). Advanced diagnostics of industrial pulverized coal burner using optical methods and artificial intelligence. *Experimental Thermal And Fluid Science*, 43, nr SI, 82-89.
- Rothman, L.S. et al. (1998). The HITRAN molecular spectroscopic database and Hawks (HITRAN atmospheric workstation): 1996 Edition. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.*, 60, 665-710.

Optical Method for Biomass Syngas Monitoring

Abstract

One of the methods of increasing the overall biomass share in the electricity and heat production is its gasification and subsequent co-combustion of the obtained syngas in conventional power boilers. The process of biomass gasification is relatively well controlled and understood. It does not change the fact that the syngas composition depends on many process factors, as well as the composition of the charge batch. Unfortunately, it means that the obtained product is not homogeneous in time. Consequently, the use of such fuel for electricity production may present a number of problems from the control point of view. Therefore, both during the syngas production and the co-firing process, it is advisable to use information on the composition of produced syngas, or at least its main components. It is possible to use optical methods, which are an interesting alternative to classical methods, even despite unfavorable measurement conditions.

The article presents selected optical method for the synthesis gas monitoring. The results of simulation studies are presented, confirming the possibility of determining the concentration of interesting components in the syngas mixture.

Słowa kluczowe:

spektroskopia, gaz syntezy, diagnostyka

Keywords:

spectroscopy, synthesis gas, diagnostics