

07;12

Портативный оптический анализатор содержания воды в нефти на основе оптопары „светодиодная матрица–широкополосный фотодиод“ среднего ИК диапазона (1.6–2.4 μm)

© К.В. Калинина,¹ С.С. Молчанов,² Н.Д. Стоянов,² А.П. Астахова,²
Х.М. Салихов,² Ю.П. Яковлев²

¹ ООО „АИБИ“,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: karina_kalinina@inbox.ru

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 25 марта 2009 г.)

Впервые предложен оптический метод измерения воды в нефти на базе светодиодов и широкополосного фотодиода средней ИК-области спектра (1.6–2.4 μm). Для разработки данного метода были исследованы спектры поглощения чистой воды, необводненной нефти и водо-нефтяных эмульсий с различным содержанием воды с использованием десяти типов светодиодов в спектральном диапазоне 1.6–2.4 μm . Показано, что чистая вода сильно поглощает излучение светодиодов в области 1.85–2.05 μm , нефть — в диапазоне 1.67–1.87 μm , а излучение светодиода с максимумом 2.20 μm одинаково слабо поглощается как водой, так и нефтью. Разработана оптическая ячейка анализатора воды в нефти на основе трехэлементной светодиодной матрицы с максимумами излучения на длинах волн 1.65 (детектирование нефти), 1.94 (детектирование воды) и 2.2 μm (опорный сигнал) и широкополосного фотодиода, перекрывающего спектральный диапазон 1.3–2.4 μm . Определена калибровочная кривая, представляющая собой зависимость концентрации воды в нефти от значения приведенного сигнала, полученного обработкой трех сигналов светодиодов. На основе разработанного оптического метода измерения воды в нефти создан опытный образец портативного анализатора, позволяющий проводить измерения в оперативном режиме непосредственно на нефтяной скважине.

Введение

Определение концентрации воды в водо-нефтяной эмульсии имеет большой практический интерес. На данный момент не существует портативного прибора для проведения экспресс-анализа содержания воды в сырой нефти непосредственно на скважинах и на участках первичной переработки нефти. Применяемые методы основаны на гравитационном отстаивании, центрифугировании, тепловой и холодной обработке, микроволновой и ультразвуковой сепарации, сепарации под воздействием постоянного электрического поля [1,2]. Перечисленные методы измерения содержания воды в нефти трудоемки, предполагают использование громоздкого оборудования, требуют много времени, поэтому не позволяют проводить измерения в оперативном режиме.

Настоящая работа посвящена разработке метода измерения содержания воды в нефти, основанного на спектральном анализе оптического поглощения водо-нефтяной смеси. В качестве источников и приемников излучения были выбраны свето- и фотодиоды, разработанные в лаборатории ИК-оптоэлектроники ФТИ им. А.Ф. Иоффе совместно с ООО „АИБИ“, на основе гетероструктур в системе GaSb–InAs, перекрывающие спектральный диапазон 1.6–5 μm [3–9]. В этом диапазоне, как известно, находятся характеристические линии поглощения многих химических веществ, в том числе воды и углеводородов. На базе свето- и фотодиодов

среднего ИК-диапазона уже предложены варианты портативных систем измерения влажности бумаги [10], концентраций углекислого газа и метана [11–14].

Цель настоящей работы — разработка оптического метода измерения содержания воды в нефти на основе свето- и фотодиодов средней ИК-области спектра (1.6–2.4 μm) и создание портативного оптического анализатора на его основе.

1. Исследование поглощения воды и нефти с помощью светодиодов, излучающих в диапазоне 1.6–2.3 μm

Принцип оптической спектроскопии основан на селективном поглощении энергии излучения молекулами вещества. Спектр вещества в среднем ИК-диапазоне представляет собой ряд полос поглощения, отвечающих разным колебательным энергетическим переходам в молекулярной системе.

Как известно, вода и углеводороды имеют полосы поглощения в диапазоне 1.5–4 μm . Детальный спектр поглощения воды в диапазоне 1.5–4 μm по данным международного каталога HITRAN [15] представлен на рис. 1.

Зависимости оптической плотности воды и различных типов нефти от длины волны пропускаемого через

нефть излучения в диапазоне $0.4\text{--}2.5\ \mu\text{m}$, полученные в компании Schlumberger, представлены на рис. 2 [16].

При создании анализатора воды в водо-нефтяной смеси использовались полосы поглощения воды $1.86\text{--}1.94\ \mu\text{m}$ и поглощения нефти в области $1.6\text{--}1.8\ \mu\text{m}$, перекрываемые разработанными световыми фотодиодами.

Для исследования спектров поглощения воды и нефти было использовано 9 типов светодиодов, излучающих в диапазоне $1.6\text{--}2.4\ \mu\text{m}$, с максимумами интенсивности на длинах волн 1.6 (LED16), 1.7 (LED17), 1.8 (LED18), 1.9 (LED19), 2.0 (LED20), 2.1 (LED21), 2.2 (LED22), 2.3 (LED23) и $2.4\ \mu\text{m}$ (LED24).

С помощью данных светодиодов были исследованы спектры поглощения воды и нефти. Спектральные характеристики различных типов нефти отличаются друг от друга (рис. 2). В настоящей работе исследовалась нефть типа „девон“ (Бирючевский ЦПС ОАО „ТАТНЕФТЬ“, г. Бугульма).

На рис. 3 представлены исходные спектры излучения светодиодов (а), спектры светодиодов при прохождении излучения через пробу с чистой водой (b) и необводненной нефтью (c).

Зависимости коэффициентов пропускания воды и нефти от длины волны падающего излучения были получены

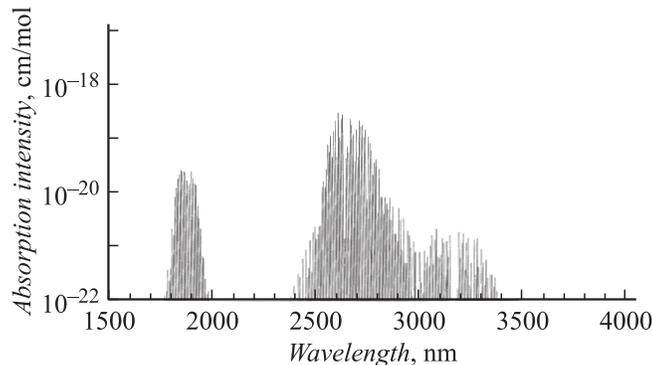


Рис. 1. Спектр поглощения воды по данным HITRAN.

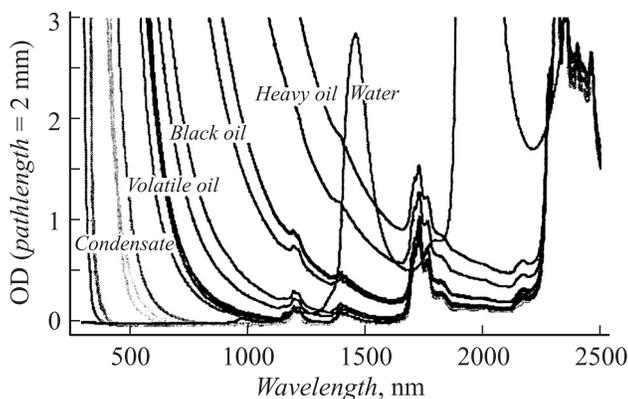


Рис. 2. Зависимости оптической плотности воды и нефти от длины волны пропускаемого излучения.

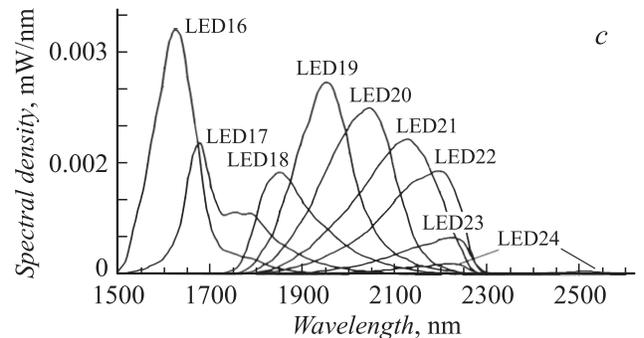
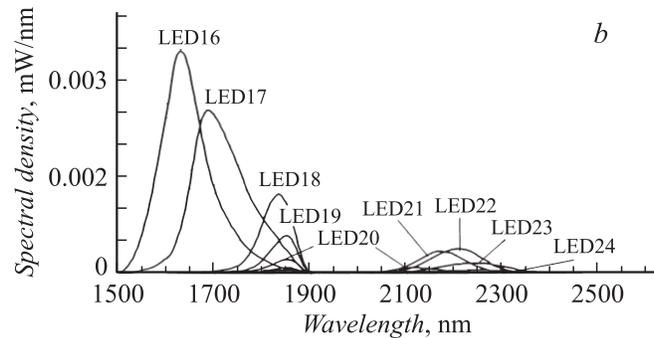
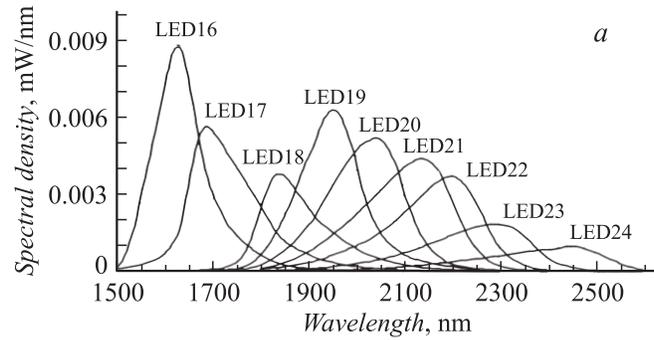


Рис. 3. Спектры излучения светодиодов: а — исходные, b — через пробу с чистой водой, c — через пробу с необводненной нефтью.

делением соответствующего спектра излучения, проходящего через пробу с водой или нефтью, на спектр излучения светодиода, измеренный в отсутствие пробы (рис. 4).

Вода поглощает излучение светодиодов в области $1.85\text{--}2.05$, $2.4\text{--}2.6\ \mu\text{m}$, нефть — в диапазонах $1.65\text{--}1.87$ и $2.24\text{--}2.47\ \mu\text{m}$ (рис. 3). Для одновременного детектирования и воды, и нефти необходимо подобрать два измерительных светодиода таким образом, чтобы излучение одного из них максимально поглощалось водой, другого — нефтью. При этом на поглощение излучения светодиода, детектирующего воду, нефть должна оказывать минимальное влияние и наоборот: вода не должна сильно влиять на поглощение излучения, детектирующего нефть. Исходя из таких соображений для детектирования нефти можно использовать светодиоды

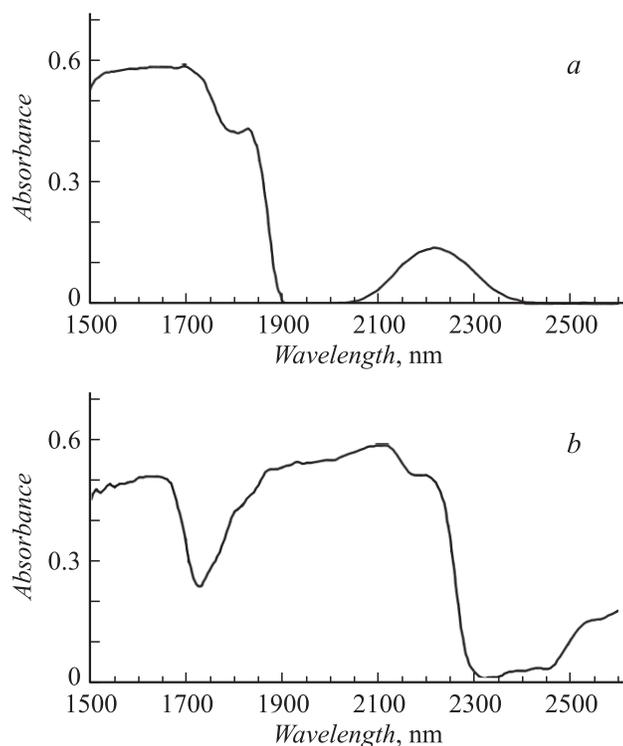


Рис. 4. *a* — пропускание ИК-излучения водой, *b* — пропускание ИК-излучения нефтью.

с максимумами излучения в диапазоне $1.67\text{--}1.87\ \mu\text{m}$, для детектирования воды — в диапазоне $1.85\text{--}2.05\ \mu\text{m}$.

2. Оптическая ячейка портативного анализатора воды в нефти

Объект анализа — водонефтяная эмульсия — имеет сложную неомогенную структуру. Вода в нефти находится, как правило, в эмульгированном состоянии, в виде капель разного размера. Такая смесь называется „обратной“ эмульсией („вода в масле“) с непрерывной фазой в виде нефти, в которой распределены капли воды. С увеличением содержания воды (от 35 до 70%) происходит обращение эмульсии, она становится „прямой“ („масло в воде“), непрерывной фазой смеси в этом случае является вода. Водонефтяные эмульсии с

разным содержанием воды пропускают излучение по-разному, при этом большое влияние оказывает не только поглощение нефти и воды, но и рассеивание на границах раздела фаз нефть—вода.

Для анализа водо-нефтяной эмульсии была разработана трехканальная схема измерений с использованием в качестве излучателей трех светодиодных чипов. Один излучатель (измерительный) обеспечивает детектирование воды (сигнал максимально поглощается водой), второй (измерительный) — детектирование нефти (сигнал максимально поглощается нефтью), третий является опорным, максимум его излучения находится в области прозрачности воды и нефти. Математическая обработка трех сигналов позволит, прежде всего, определить поглощение воды и нефти, а также скомпенсировать влияние рассеивания на границах фаз нефть—вода, а также других факторов, не связанных с поглощением воды и нефти.

В соответствии с рис. 3 в области поглощения воды $1.85\text{--}2.05\ \mu\text{m}$ максимально поглощается излучение светодиода с максимумом на длине волны $1.94\ \mu\text{m}$ (LED19), в области поглощения нефти $1.67\text{--}1.87\ \mu\text{m}$ (LED17). Однако на излучение LED17 достаточно сильно влияет поглощение воды, поэтому для детектирования нефти используется светодиод с максимумом излучения $1.65\ \mu\text{m}$ (LED16). В качестве опорного сигнала применяется светодиод с максимумом на длине волны $2.2\ \mu\text{m}$ (LED22), излучение которого достаточно слабо поглощается и водой, и нефтью. Для регистрации сигналов от трех светодиодов используется фотодиод PD24 с широким диапазоном чувствительности $1\text{--}2.4\ \mu\text{m}$. Основные параметры светодиодов LED16, LED19, LED22 и фотодиода PD24 [3,6,9] представлены в табл. 1.

Оптическая мощность и спектр излучения светодиода, а также чувствительность фотоприемника сильно зависят от температуры, поэтому в конструкциях излучателя и приемника предусмотрен миниатюрный термохолодильник, позволяющий стабилизировать температуру в диапазоне $-10\text{--}+50^\circ\text{C}$. Три светодиодных чипа на керамике смонтированы в едином корпусе с термохолодильником, при такой конфигурации обеспечиваются одинаковые условия работы трех светодиодных каналов (рис. 5).

Оптическая ячейка анализатора реализована в виде, представленном на рис. 6, *a*. Вертикальное расположе-

Таблица 1. Основные параметры светодиодов LED16, LED19, LED22 и фотодиода PD24

Светодиод	Длина волны в максимуме излучения, μm	Ширина спектра на полувысоте, nm	Мощность в квазинепрерывном режиме при $I = 200\ \text{mA}$, mW
LED16	1.65	110	0.9
LED19	1.94	120	1.2
LED22	2.20	190	1.1
PD24	Граничная длина волны, μm 2.4	Чувствительность, A/W 0.9–1.1	Обнаружительная способность, $\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ (3 – 8) · 10 ¹⁰

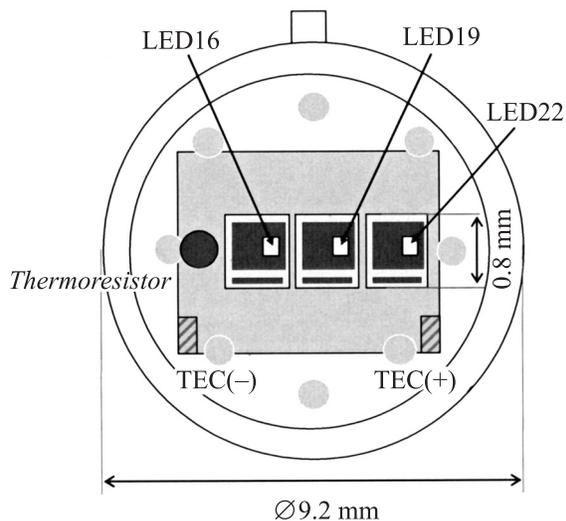
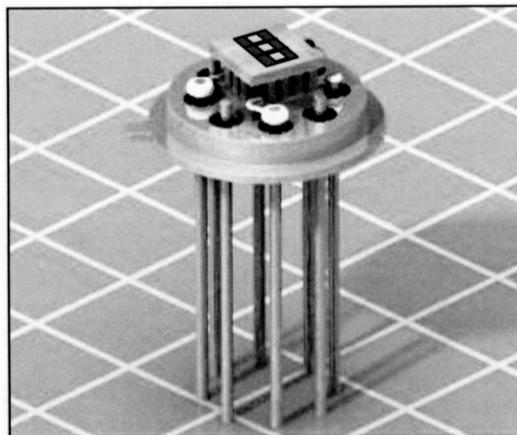


Рис. 5. Конструкция трехэлементной светодиодной матрицы.



ние оптопары и горизонтальное расположение кюветы с водо-нефтяной смесью являются предпочтительными, поскольку в этом случае не происходит гравитационного расслаивания смеси. Фотоприемник и трехэлементная светодиодная матрица смонтированы на стандартных корпусах ТО-5. Для сужения диаграммы направленности излучения и защиты от механических повреждений к

корпусам привариваются параболические рефлекторы из кварцевых стекол. Между светодиодной матрицей и фотоприемником помещается кювета с измеряемой пробой. Толщина слоя, через который проходит излучение, составляет 0.1–0.5 mm. Широкополосный фотодиод PD24 позволяет детектировать излучение двух измерительных сигналов (LED16, LED19) и опорного сигнала (LED22) (рис. 6, b).

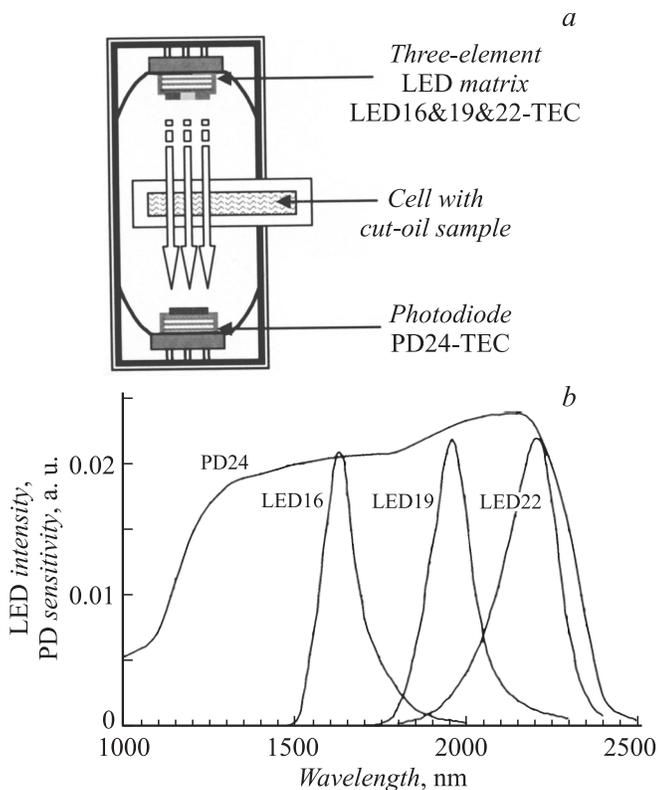


Рис. 6. a — конструкция оптической ячейки, b — спектры излучения светодиодов LED16, LED19, LED22 и спектральная чувствительность фотодиода PD24.

3. Определение калибровочной кривой

Калибровочная кривая представляет собой зависимость концентрации от значения приведенного сигнала, полученного обработкой трех сигналов фотодиода. Кривая была определена для нефти типа „девон“ (Бирючевский ЦПС ОАО „ТАТНЕФТЬ“, г. Бугульма) в диапазоне концентраций воды в смеси от 0 до 80%. Измерялись значения сигналов S_{16}^n , S_{19}^n , S_{22}^n светодиодов LED16, LED19, LED22 соответственно при прохождении излучения через пробу водо-нефтяной смеси с известной концентрацией воды, затем рассчитывались значения относительных сигналов:

$$S_{16} = S_{16}^n / S_{16}^0, \quad S_{19} = S_{19}^n / S_{19}^0, \quad S_{22} = S_{22}^n / S_{22}^0,$$

где S_{16}^0 , S_{19}^0 , S_{22}^0 — значения сигналов LED16, LED19, LED22 в отсутствие пробы.

С увеличением концентрации воды в смеси значения всех трех относительных сигналов падают (рис. 7, a). Главным образом, это связано с сильным влиянием рассеяния на границах раздела фаз нефть–вода. Поскольку рассеяние оказывает примерно одинаковое влияние на все три канала излучения, то деление сигналов измерительного светодиода для нефти S_{16} и для воды S_{19} на значение опорного сигнала S_{22} , находящегося в области прозрачности для воды и нефти, позволяет компенсировать влияние рассеяния (рис. 7, b).

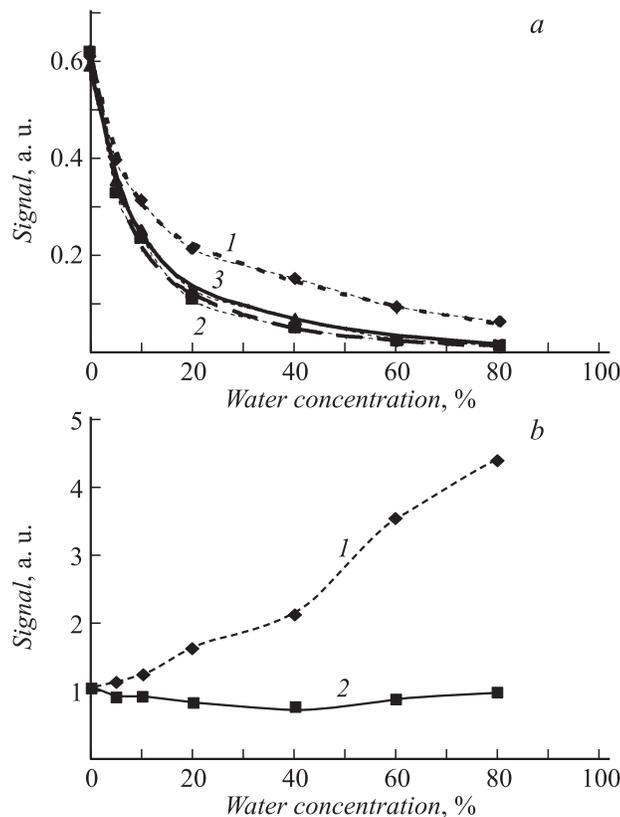


Рис. 7. *a* — зависимость исходных сигналов светодиодов от концентрации воды в смеси; *b* — зависимость приведенных сигналов от концентрации воды в смеси. 16/22 (1), 19/22 (2), LED16 (1), LED19 (2), LED22 (3).

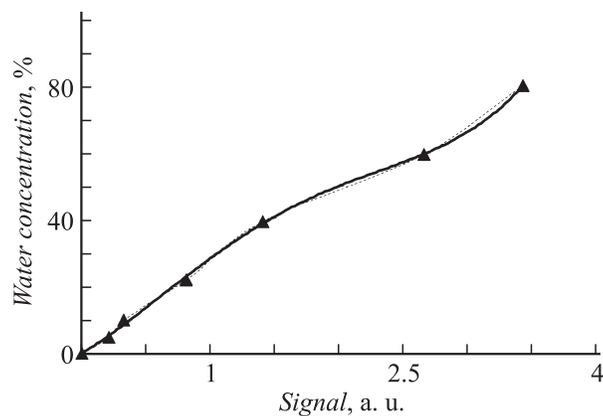


Рис. 8. Калибровочная кривая 16/22–19/22.

Калибровочная зависимость (рис. 8) рассчитывалась как зависимость концентрации воды в смеси от значения разности приведенных сигналов в соответствии с выражением:

$$S = S_{16}/S_{22} - S_{19}/S_{22}.$$

На калибровочной кривой можно выделить два участка: в диапазоне концентраций воды от 0 до ~40% и от ~40 до 80%. Это связано с существованием

двух различных типов эмульсий на этих участках — „обратной“ и „прямой“, — которые характеризуются разными оптическими свойствами и по-разному рассеивают проходящее излучение.

4. Портативный анализатор воды и нефти

В состав анализатора входит оптический блок (оптическая ячейка), основным элементом которой является оптопара „трехэлементная матрица–фотодиод“, и электронный блок управления и обработки результатов измерений с микропроцессором (рис. 9).

Электронный блок анализатора обеспечивает независимое управление тремя светодиодными каналами, синхронное усиление сигнала фотодиода, управление и стабилизацию температуры светодиодов и фотодиода. В микропроцессоре производится математическая обработка сигналов от трех каналов и определяется значение концентрации воды по калибровочной кривой, занесенной в память микропроцессора. Основные параметры электронного блока представлены в табл. 2.

Заключение

Исследованы спектры поглощения воды, необработанной нефти и водо-нефтяной смеси с различным содержанием воды с использованием светодиодов, излучающих в среднем ИК-диапазоне. Определены светодиоды, излучение которых максимально поглощается нефтью (LED16 с максимумом излучения $1.65 \mu\text{m}$), водой (LED19 с максимумом излучения $1.94 \mu\text{m}$), и светодиод, излучающий в области относительной прозрачности и воды, и нефти (LED22 с максимумом излучения $2.2 \mu\text{m}$). Подобран спектрально согласованный с данными светодиодами широкополосный фотодиод PD24. Разработана конструкция трехэлементной светодиодной матрицы с возможностью температурной стабилизации излучения в диапазоне значений температуры $-10 - +50^\circ\text{C}$. Разработана конструкция оптической ячейки на базе оптопары „светодиодная матрица–фотодиод“. Создан опытный образец портативного прибора для экспресс-анализа водо-нефтяной эмульсии, для него определена однозначная калибровочная кривая. Разработанный анализатор позволяет определять концентрацию воды в водо-нефтяной смеси в диапазоне от 0 до 80% с погрешностью $\sim 2-3\%$.

Таблица 2. Основные параметры электронного блока

Параметр	Значение
Длительность импульса, μs	40
Частота, kHz	3
Диапазон значений по току, mA	0–500
Диапазон рабочих температур, $^\circ\text{C}$	$-5 - +20$
Питание, V DC	+12
Размер, mm	$150 \times 80 \times 30$
Вес, g	250

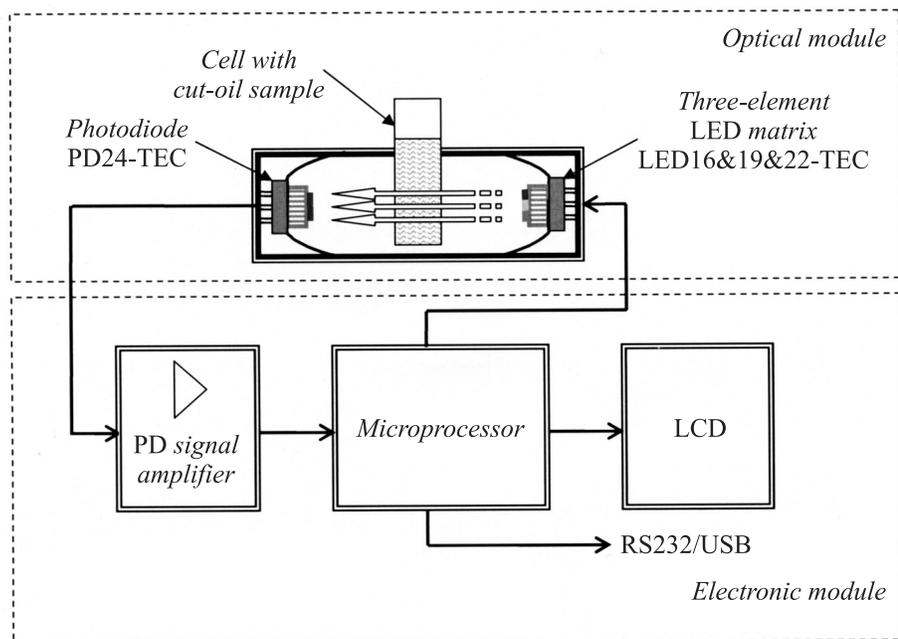


Рис. 9. Схема портативного анализатора воды и нефти.

Предложенный подход к созданию портативных оптических анализаторов нового поколения позволяет обеспечить быстрые и вполне точные измерения, значительно уменьшив размеры и энергопотребление прибора. Разработанная в статье методика использования светодиодных матриц на основе гетероструктур средней ИК-области с различным количеством элементов делает возможным решение множества других задач, связанных с экспресс-анализом многокомпонентных сред в медицине, экологии, химической, пищевой промышленности и т.д.

Авторы выражают благодарность Б.Е. Журтанову, Е.В. Куницыной и И.А. Андрееву за создание светодиодов и фотодиодов, а также Е.В. Кузнецову и Е.А. Егоренко за техническую помощь.

Настоящая работа была выполнена в рамках научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по государственному контракту Федерального агентства по науке и инновациям № 02.523.12.3006-5 от 3 сентября 2007 г.

Список литературы

- [1] ГОСТ 2477-65. Нефть и нефтепродукты. Методы определения содержания воды.
- [2] Самигуллин Р.Р., Хазиев Д.Р. // Физика и технические приложения волновых процессов. Тез. докл. IV Междунар. НТК. Н. Новгород: НГТУ, 2005. 249 с.
- [3] Данилова Т.Н., Журтанов Б.Е., Именков А.Н., Яковлев Ю.П. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 11. С. 1281–1311.
- [4] Стоянов Н.Д., Журтанов Б.Е., Астахова А.П., Именков А.Н., Яковлев Ю.П. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 8. С. 996–1009.

- [5] Стоянов Н.Д., Астахова А.П., Молчанов С.С., Кизяев С.С., Журтанов Б.Е., Калинина К.В., Гурина Т.И., Михайлова М.П., Именков А.Н., Яковлев Ю.П. // Rusnanotech. 2008. Т. 1. С. 176–178.
- [6] Андреев И.А., Ильинская Н.Д., Куницына Е.В., Михайлова М.П., Яковлев Ю.П. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 8. С. 974–979.
- [7] Андреев И.А., Куницына Е.В., Михайлова М.П., Яковлев Ю.П. // ФТП. 1999. Т. 33. Вып. 2. С. 249–253.
- [8] Именков А.Н., Журтанов Б.Е., Астахова А.П., Калинина К.В., Михайлова М.П., Сиповская М.А., Стоянов Н.Д. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 2. С. 6–35.
- [9] Официальный сайт ООО „АИБИ“ <www.ibsg-st-petersburg.com>.
- [10] Баранов А.Н., Именков А.Н., Колесников А.И., Михайлова М.П., Шутов В.Л., Яковлев Ю.П. // Бум. промышленность. 1989. С. 20–22.
- [11] Mikhailova M.P., Litvak A.M., Andreev I.A., Popov A.A., Sherstnev V.V., Yakovlev Yu.P., Ereemeev V.I., and Molchanov S.S. // Proc. SPIE. 1994. Vol. 2504. P. 571–576.
- [12] Maksyutenko M., Maksyutenko A., Tolstinskiy V., Mikhailova M., Sherstnev V., Astakhova A., Stoyanov N., and Yakovlev Yu.P. // Proc. MIOMD III Aachen. 1999.
- [13] Stoyanov N. // LED & Semiconductor Lighting Seminar. Seoul, South Korea, 2005. P. 131–148.
- [14] Mikhailova M., Stoyanov N., Andreev I., Zhurтанov B., Kizhaev S., Kunitsyna E., Salikhov Kh., Yakovlev Yu.P. // Proc. SPIE „Optical Sensing Technology and Applications“. 2007. Vol. 6285. P. 628 526.
- [15] Каталог HITRAN <www.cfa.harvard.edu/HITRAN>.
- [16] Andrews B. // Proc. MIOMD VI. St. Petersburg, 2004. P. 88.