

基于声吸收谱峰值点的天然气燃烧特性检测理论

张克声 陈刘奎 欧卫华 蒋学勤 龙飞

A theory for monitoring combustion of natural gas based on the maximum point in sound absorption spectrum

Zhang Ke-Sheng Chen Liu-Kui Ou Wei-Hua Jiang Xue-Qin Long Fei

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 054302 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.054302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.054302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

大地震前出现的异常次声波观测研究

[Observation and study of precursor infrasound waves emitted before several strong earthquakes](#)

物理学报.2014, 63(13): 134302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.134302>

混合气体声复合弛豫频谱的解析模型

[Analytical model for acoustic multi-relaxation spectrum in gas mixtures](#)

物理学报.2012, 61(17): 174301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.174301>

基于声吸收谱峰值点的天然气燃烧特性检测理论*

张克声¹⁾ 陈刘奎²⁾ 欧卫华^{3)†} 蒋学勤¹⁾ 龙飞⁴⁾¹⁾

1)(贵州理工学院信息工程学院, 贵阳 550003)

2)(重庆科技学院电气与信息工程学院, 重庆 404100)

3)(贵州师范大学数学与计算科学学院, 贵阳 550001)

4)(贵州大学智能信息处理研究所, 贵阳 550025)

(2014年6月6日收到; 2014年8月19日收到修改稿)

天然气的成分构成会随产地来源变化而不同, 使其具有不同的燃烧特性和经济价值. 本文利用声吸收谱峰值点随气体成分变化而改变的声分子弛豫现象, 提出一种天然气燃烧特性检测理论. 它基于两频点上声测量值可合成声吸收谱峰值点, 且依赖于频率的声吸收谱可由峰值点重建的物理原理; 可利用峰值点对应的特征量——弛豫频率和弛豫吸收最大值与气体成分的关系, 从两个维度同时定量检测天然气成分. 该理论避免了传统上测量声吸收谱峰值点方法需要不断改变气体腔体压强的问题, 还具有无需测量气体密度的优点.

关键词: 分子弛豫, 气体检测, 声吸收谱, 声传感器

PACS: 43.35.Ae, 43.35.Fj

DOI: 10.7498/aps.64.054302

1 引言

天然气的主要成分是甲烷, 还含有少量乙烷、丁烷、戊烷、二氧化碳、氧气、水蒸气等其他气体^[1]. 天然气中能量成分甲烷的含量(摩尔分数)通常会随产地的不同而分布在70%—98%之间^[2]. 因此, 就需要有一个燃烧特性传感器监控甲烷的含量, 以了解天然气的燃烧特性和经济价值, 同时还可实时反馈给控制器使得燃烧装置保持一个最优的燃烧效率. 目前测量天然气能量成分的方法一般为气体色谱分析或热量分析^[1]. 但是, 这两种方法都需要气体采样进行单独分析, 造成分析的实时性很差; 其次, 它们的分析成本昂贵. 这两个问题造成气体色谱分析或热量分析方法无法适用于供气管道客户端对天然气质量的实时在线检测.

超声换能器具有低成本、低功耗、耐用、快速瞬态响应、易于安装和维护、适合于易燃易爆气体

环境使用等优点, 这使得超声传感器在天然气质量检测中具备独有的实用价值^[3]. Luptow等^[2]通过测量单频点上的声速值, 并以经典声速理论为基础测量天然气体中甲烷含量. 然而, 首先, 该方法忽略了可激发气体(双原子或多原子分子气体)中声速依赖于声频率的声弛豫现象; 其次, 它仅适用于两气体成分分子摩尔质量有较大差别的情况, 无法检测当两种气体具有相同分子质量时的情况. Carlson等^[4]通过测量气体声弛豫过程所引起的超声脉冲外形变化来检测乙烷-氧气二元混合气体中的乙烷摩尔分数, 但该方法存在以下三个问题: 1) 缺乏相应的物理模型对测量结果进行理论分析; 2) 在对背景气体和混合气体分别进行测量后, 还需对两者的测量结果进行主元分析(principal component analysis)和正交信号修正(orthogonal signal correction), 才可得到待测气体的摩尔分数, 进而造成算法复杂度较高; 3) 需要改变气体腔体压强(变化范围为1.54—7.4 bar (1 bar = 10^5 Pa)), 增加

* 国家自然科学基金(批准号: 61461008, 61402122, 61371139)、贵州理工学院高层次人才引进项目(批准号: XJGC20140601)、重庆市自然科学基金(批准号: cstcjjA40041)和重庆市教委科学技术研究项目(批准号: KJ131422)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ouweihuahust@gmail.com

了传感装置的制造难度和成本. Petculescu等^[5]给出了利用声吸收谱进行气体检测的传感器原型,其利用了声吸收谱随气体成分变化而改变的分子弛豫现象,并对甲烷和空气混合气体进行了实测.然而,该传感器原型采用了传统声吸收谱的测量方法,需要改变气体腔体压强(变化范围为0.2—32 atm (1 atm = 1.01325 × 10⁵ Pa)),而不适用于低成本的大规模实际应用. Petculescu和Lueptow(PL)^[6,7]则进一步提出一种定量实时监测天然气成分构成的声吸收谱重建算法.虽然PL算法避免了需要改变气体腔体压强的问题,但需要额外测量气体平衡态压强和密度^[8].需要测量更多的参量,特别是气体密度的测量,会很大程度上增加测量装置的复杂度和成本^[9].同时,更多参量的测量误差会降低声吸收谱的重建准确性.

本文给出一种基于声吸收谱峰值点的天然气燃烧特性检测方法.它利用了声吸收谱峰值点位置随气体成分变化而改变的分子弛豫现象,并基于两频点上声测量值可合成声吸收谱峰值点位置对应的两个特征量——弛豫频率和最大弛豫吸收值,利用这两个特征量可重建依赖于频率的整条声吸收谱的物理原理.该气体检测理论一方面考虑了可激发气体中的声弛豫现象,当两种气体具有相同分子质量时仍然有效,可从声吸收谱的弛豫频率和最大弛豫吸收值与气体成分关系,这两个维度定量检测气体成分;另一方面同时避免了传统声吸收谱的测量方法中需要改变气体腔体压强和PL声吸收谱重建算法需要额外测量气体密度的问题,只需获得两个频点上的声吸收和声速测量值即可合成得到声吸收谱的峰值点,再通过简单的查表方式,就可实现实时定量监测天然气中的甲烷摩尔分数.

2 可激发气体中的声弛豫吸收

可激发气体中,总的声吸收系数 α 为两个部分之和,即与传输现象(热传导、黏度和扩散)相关的经典吸收 α_c 和与分子内外自由度之间较慢的能量交换(转动弛豫和振动弛豫)相关的弛豫吸收 α_r ^[10].室温下,大多数多原子分子气体中, α_c 在 $f/P < 10^6$ Hz·atm⁻¹时与 α_r 相比很小,以致可被忽略^[11].因此,在研究多原子分子气体中的弛豫现象时,往往只需要考虑弛豫吸收部分^[6].

当没有声波扰动时,气体处于热平衡状态,则分子各模式(平动、振动和转动模式)之间的瞬态温

度应相等.在声压缩过程中,分子平动能会首先增加.而部分声波能量可通过气体分子间的非弹性碰撞由平动进入分子内部,这会造成分子各运动形式的温度都会增加.在声膨胀过程中,由平动能传递建立起热平衡所需时间的数量级约为10⁻¹⁰ s,使得平动温度通过分子间的几次碰撞就可以恢复到平衡态温度,这对于声波周期来说可认为是瞬间完成的,使得平动温度变化是同相位的;转动的调整稍慢于平动,但和平动是一个数量级,也可认为转动温度的变化能跟得上声波的波动^[10].然而,振动模式因具有较大的能级间隔,通常需要几千次碰撞才能将振动激发能转移给外自由度,则造成振动温度跟不上平动温度的波动,需要一段时间才能回到热平衡态.振动温度回归热平衡态的过程便被称为振动弛豫过程,而它相对平动温度波动所滞后的时间被称为振动弛豫时间^[12].振动温度变化的滞后,会使得分子振动模式在声压缩过程中获得的那部分激发能,在声膨胀过程结束时并不能及时返还给声波,而是以热的形式进行弛豫而造成声速频散和声弛豫吸收^[10].

3 声弛豫吸收谱峰值点与振动弛豫的解析关系

声波通过可激发气体时,声扰动使得气体热容成为了依赖于声波频率的有效热容.有效热容是分子的内自由度温度波动跟不上外自由度(声波)温度波动的宏观足迹,反映了微观分子能量弛豫的特征^[6].大多数可激发气体中实测声吸收谱线的只存在一个吸收峰(一个声吸收峰对应一个振动弛豫过程),说明了大多数情况下副弛豫过程因其弛豫强度太小而可被忽略,而只存在一个显著的主弛豫过程^[11,13].可设主弛豫过程的有效热容为^[6,13]

$$C_V^{\text{eff}}(f) = C_V^\infty + \frac{C_{\text{vib}}^*}{1 + i2\pi f\tau}, \quad (1)$$

其中, C_V^∞ 为混合气体外自由度(包含平动和转动自由度)热容; C_{vib}^* 和 τ 分别是主弛豫过程的振动耦合热容和等温弛豫时间^[13].首先,由(1)式可以看到声扰动使得气体热容成为一个复数 C_V^{eff} ,这使得有效热力学声速 $c_e = \sqrt{P_0/\rho_0} \sqrt{(C_V^{\text{eff}} + R)/C_V^{\text{eff}}}$ (P_0 和 ρ_0 分别为静态压强和密度, R 为摩尔气体常量)也成为复数;其次, c_e 和有效波数 k_e 由关系 $k_e = \omega/c_e$ (其中 ω 是声波角频率)所联系;最后,由关系 $k_e = \omega/c(f) - i\alpha(f)$

(其中, $c(f)$ 和 $\alpha(f)$ 分别为依赖于频率的声速和声幅度吸收系数) 影响到声波的传播特性, 造成了声频散和声弛豫吸收^[13,14]. 可见, 声传播谱的特征正是由反映气体弛豫特性的有效热容 $C_V^{\text{eff}}(f)$ 所确定. 因此, 可用测量得到的声传播谱特征来获取气体分子的振动弛豫特性.

在作者前期提出的声弛豫谱的解析模型^[15]中, 已求得由主弛豫过程引起的声弛豫吸收谱 $\mu(f) = \alpha(f)\lambda$ (λ 是声波波长) 的解析式为

$$\begin{aligned} \mu(f) &= 2\pi \cdot \{[(B/C)^2 + 1]^{1/2} - B/C\}, \\ B &= x^2(f) + y^2(f) + Rx(f), \quad C = Ry(f), \\ x(f) &= C_V^\infty + \frac{C_{\text{vib}}^*}{1 + (2\pi f\tau)^2}, \\ y(\omega) &= \frac{2\pi f\tau C_{\text{vib}}^*}{1 + (2\pi f\tau)^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $x(f)$ 和 $y(f)$ 分别为(1)式气体有效热容的实部和虚部. 由于 B/C 的最小值对应 $\mu(f)$ 的最大值, 令 $d(B/C)/df = 0$, 可以求得 $\mu(f)$ 最大值点对应的声频率, 即弛豫频率为

$$f_m = \frac{1}{2\pi\tau} \sqrt{\frac{(C_V^\infty + C_{\text{vib}}^*)(C_V^\infty + C_{\text{vib}}^* + R)}{C_V^\infty(C_V^\infty + R)}}. \quad (3)$$

将式(3)代入式(2), 可求得最大值点对应的高度, 即弛豫吸收最大值 μ_m 为

$$\begin{aligned} \mu_m &= \frac{\pi}{2} \frac{\varepsilon}{\sqrt{(1-\varepsilon)}}, \\ \varepsilon &= \frac{C_{\text{vib}}^* R}{(C_V^\infty + C_{\text{vib}}^*)(C_V^\infty + R)}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中, ε 是主弛豫过程的弛豫强度. 由于通常有 $C_{\text{vib}}^* \ll C_V^\infty$ 或 $\varepsilon \ll 1$, 根据(3)式可知声吸收谱的峰值点在横轴的位置, 也即弛豫频率 f_m 反比于弛豫时间 τ ; 根据(4)式可知吸收最大值的幅度 μ_m 正比于弛豫强度 ε (即 $\mu_m \approx \pi\varepsilon/2$). 所以, 声吸收谱峰值点的特征是由分子弛豫过程的弛豫强度和弛豫时间来确定. 那么, 如果能测量得到声吸收谱峰值点所对应的两个特征量——弛豫频率和吸收幅度最大值, 由(3)和(4)式的关系就可确定一个分子振动弛豫过程的特性.

4 声弛豫吸收谱峰值点的两频点测量方法

大多数可激发气体介质中, 常温常压条件下的声吸收和声频散谱线所覆盖的频率范围为

$10\text{--}10^8$ Hz^[10,11]. 在实际测量中, 采用改变测量声传感器频率来覆盖主弛豫过程频率范围的方法是非常困难的. 传统上, 这一困难是利用弛豫时间与环境压强成反比的特性来进行解决, 也即采用一个(或几个)频点的声传感器, 通过不断改变腔体压强进行一系列的测量而获得一个宽范围频率-压强比 (f/P) 以覆盖主弛豫过程的频率范围^[11]. 但是该传统测量方法带来了以下四个问题: 首先, 因需要变化气体腔体的压强, 则会明显增加测量装置的制造难度; 其次, 较小的压强会使得接收信号被淹没在噪声中, 或者较大的压强使得声传播谱重建时需要考虑气体的非理想特性; 第三, 为了获得所需的压强范围, 则需要对气体腔进行抽气和充气, 这使得该方法的实时性较差; 第四, 必须进行气体采样, 操作复杂度较高. 因此, 这导致了声传播谱的传统测量方法, 无法满足声气体传感器低成本、实时性的应用需求.

根据 Kneser 声激发的气体振动热弛豫理论, 对于一个具有单弛豫时间的单一弛豫过程, 其所引起的依赖于频率的声弛豫吸收谱 $\mu(f) = \alpha(f)\lambda$ (λ 是声波波长) 可表示为^[8,16]

$$\mu(f) = \frac{2\mu_m f_m f}{f^2 + f_m^2}. \quad (5)$$

(5)式表明依赖于声频率的弛豫吸收谱 $\mu(f)$ 可由横坐标上的弛豫频率 f_m 和纵坐标上的吸收最大值 μ_m 所确定. 具体而言: 某一频点上的声弛豫吸收的大小一方面取决于弛豫强度 ε 或吸收最大值 μ_m 的大小((4)式给出了 μ_m 与 ε 之间的换算关系); 另一方面还取决于气体分子内外自由度相互交换能量的多少, 即声波角频率 ω 和弛豫频率 f_m 之间的匹配度. 当 $\omega/f_m \gg 1$ 或 $\omega/f_m \ll 1$ 时内外自由度之间可认为没有能量交换, 而只有当两者接近时才会有明显的弛豫吸收发生. 所以, 如果 f_m 和 μ_m 这两个特征量可在无需改变腔体压强的条件下, 通过声测量值合成得到, 就可以重建整个频率范围的 $\mu(f)$, 同时避免了传统测量方法难以大规模实用化的问题.

假设声吸收系数 α 和声速 c 可以在两个选定的频点 f_1 和 f_2 分别测得, 则有

$$\begin{aligned} \mu(f_1) &= \alpha(f_1)c(f_1)/f_1, \\ \mu(f_2) &= \alpha(f_2)c(f_2)/f_2. \end{aligned} \quad (6)$$

由(5)式, $\mu(f_1)$ 和 $\mu(f_2)$ 可改写为以下形式:

$$\mu(f_1) = \frac{2\mu_m f_m f_1}{f_1^2 + f_m^2}, \quad (7)$$

$$\mu(f_2) = \frac{2\mu_m f_m f_2}{f_2^2 + f_m^2}. \quad (8)$$

由(7)式得到

$$\mu_m = \frac{\mu(f_1)(f_1^2 + f_m^2)}{2f_m f_1}. \quad (9)$$

联立(8)和(9)式, 可求得

$$f_m = \left[\frac{\mu(f_1)f_1 - \mu(f_2)f_2}{\mu(f_2)/f_2 - \mu(f_1)/f_1} \right]^{1/2}. \quad (10)$$

可见, 利用(6)式中两频点上测量获得的 $\mu(f_1)$ 和 $\mu(f_2)$, 便可依次通过(10)式计算得到 f_m , 通过(9)式计算得到 μ_m . 最后, 将合成的 f_m 和 μ_m 代入(5)式, 就可以重建由一个主弛豫过程引起的声吸收谱[8]. 声弛豫吸收谱具有随气体成分变化而改变的特性, 文献[5—7, 17]已证明可利用其进行气体成分的实时定量检测. 然而, 利用声吸收谱峰值点可以重建整条声弛豫吸收谱, 就意味着: 声弛豫吸收谱峰值点位置也具有随气体成分变化而改变的特性, 则同样可被用于气体成分的实时定量检测. 同时, 本文提出的基于声吸收谱峰值点的气体

检测方法避免了传统声弛豫吸收谱测量方法[5]和Carlson方法[4]中需要改变气体腔体压强的问题, 还避免了PL重建算法[7]中需要测量气体密度的问题.

5 仿真与讨论

如果有两个频点的 $f_1 = 10$ kHz, $f_2 = 100$ kHz声传感装置可测量得到可激发气体介质中的声速和声衰减.

首先, 本文将以 N_2-CH_4 混合气体为例, 展示如何通过两频点的声测量值俘获声吸收谱的峰值点, 同时将仿真结果与实测数据进行对比. 表1给出了在两个频点上的声测量值——声吸收系数和声速(由作者前期提出的物理模型[13]计算得到), 以及利用这些声测量值俘获到的声弛豫吸收谱峰值点的位置特征量——弛豫频率和吸收幅度最大值. 在图1中, Ejakov实验数据[18]是总的声吸收, 它等于弛豫吸收和经典吸收之和. 在忽略经典弛豫吸收

表1 不同比例 N_2-CH_4 混合气体中两频点 $f_1 = 10$ kHz, $f_2 = 100$ kHz上的声吸收系数和声速, 以及俘获到的声吸收谱峰值点位置($P = 1$ atm)

混合气体	T/K	$\alpha(f_1)/m^{-1}$	$c(f_1)/m \cdot s^{-1}$	$\alpha(f_2)/m^{-1}$	$c(f_2)/m \cdot s^{-1}$	f_m/Hz	μ_m
20%CH ₄ -80%N ₂	293.2	0.1295	361.98	1.416	362.78	3.34×10^4	0.0085
40%CH ₄ -60%N ₂	293.0	0.1660	377.22	3.232	378.67	4.80×10^4	0.0157
60%CH ₄ -40%N ₂	293.4	0.1630	395.86	5.048	397.71	6.61×10^4	0.0218
80%CH ₄ -20%N ₂	295	0.1398	419.20	6.540	421.14	9.32×10^4	0.0276

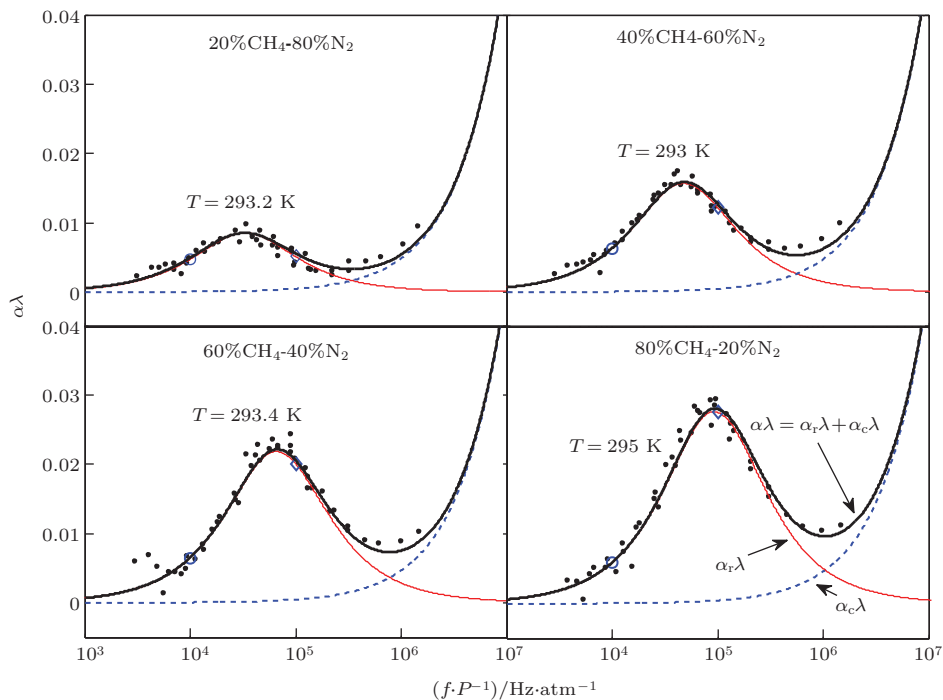


图1 重建的声弛豫吸收谱 $\alpha_r\lambda$ (细实线)和Ejakov实验数据[18](点)的对比. 圆形: $f_1 = 10$ kHz时的无量纲声吸收值; 菱形: $f_2 = 100$ kHz时的无量纲声吸收值; 虚线: 理论经典声吸收谱 $\alpha_c\lambda$; 粗实线: 理论总声吸收谱 $\alpha\lambda = \alpha_c\lambda + \alpha_r\lambda$

谱 $\alpha_c\lambda$ (虚线, 由 Stokes-Kirchhoff 公式^[19] 计算得到) 的情况下, 利用 (5) 式重建得到的声弛豫吸收谱 $\alpha_r\lambda$ (细实线) 成功地俘获到了实验数据的峰值点. 这说明当 f/P 在 MHz/atm 数量级以下时, 在 N_2 - CH_4 混合气体中 $\alpha_r\lambda$ 起主导作用, 可将 $\alpha_c\lambda$ 对峰值点俘获精度的影响所忽略. 当 f/P 逐渐增大至 MHz/atm 数量级以上时, 经典弛豫吸收谱 $\alpha_c\lambda$ 起主导作用, 引起了实验数据的上翘. 进一步将 $\alpha_r\lambda$ 和 $\alpha_c\lambda$ 叠加后, 就可以得到与 Ejakov 实验数据一致的理论总声吸收谱 $\alpha\lambda = \alpha_c\lambda + \alpha_r\lambda$ (粗实线).

可见, 在 N_2 - CH_4 混合气体中, 声传感装置测量得到的虽然是总的声吸收系数(经典和弛豫吸收之和), 但经典吸收只在兆赫兹数量级以上的高频范围内才起主导作用. 天然气主要成分是强弛豫性的甲烷, 那么对于天然气中声吸收(常压下)而言, 将声传感装置测量频点设定在 200 kHz 以下时, 只考虑弛豫吸收而将经典吸收忽略, 是几乎不会影响到天然气中声吸收谱峰值点的俘获精度.

由图 1 还可以看到, 声弛豫吸收谱会随气体成分的变化而改变, 可被用于气体成分的检测. 然而, 声弛豫吸收谱峰值点可重建整条谱线, 这就说明不同气体成分的声弛豫吸收谱之间的差别, 就在于峰值点所对应的两个特征量 f_m 和 μ_m . 因此, f_m 和

μ_m 具有随气体成分变化而改变的特性, 可被用于气体成分的实时检测. 从表 1 中, 可以看到弛豫频率和吸收最大值均正比于混合气体中 CH_4 的含量, 这意味着可以通过测量得到的弛豫频率和吸收最大值的变化, 从两个维度反推出 N_2 - CH_4 混合气体中 CH_4 的含量.

其次, 以 CH_4 -air(干燥空气, 假设为 79% N_2 和 21% O_2 组成) 和混合气体 CO_2 -air 为例, 从定性和定量两个角度分析本文理论在气体检测中的应用前景.

1) 定性分析

图 2(a) 和 (b) 分别是 CH_4 -air(79% N_2 和 21% O_2 组成的干燥空气) 和混合气体 CO_2 -air($T = 303$ K 和 $P = 1$ atm), 当 CO_2 和 CH_4 摩尔分数由 0% 变化至 100% 时, 混合气体主弛豫过程的弛豫频率 f_m 和吸收最大值 μ_m 的变化曲线(由物理模型^[13] 计算所得). 从图 2 可以看到, 当空气中混入 CO_2 与混入 CH_4 , 无论是弛豫频率 f_m 还是吸收最大值 μ_m , 在不同的摩尔浓度下的变化曲线都是不重合的(除两种混合气体的 f_m 变化曲线有一个交点外). 这就意味着, 如果背景气体空气中混入的外来气体只可能是 CO_2 或 CH_4 时, 是可以通过测量得到的 f_m 和 μ_m 来定性地判断外来气体的种类.

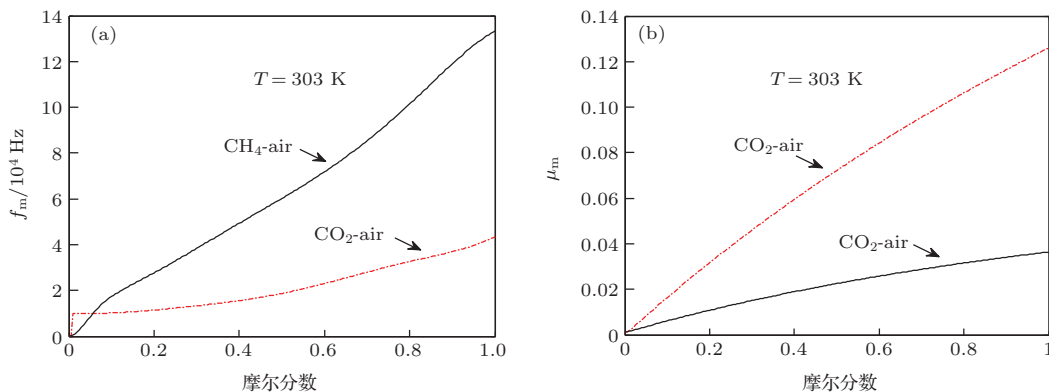


图 2 标准大气压下 CO_2 -air(干燥空气) 和 CH_4 -air 混合气体, 当 CO_2 和 CH_4 摩尔分数由 0% 变化至 100% 时, 混合气体主弛豫过程的弛豫频率 f_m 和弛豫吸收最大值 μ_m 的变化曲线

然而, 由 (1) 式可看到, 混合气体弛豫过程的有效热容由三个要素——外自由度热容 C_V^∞ ; 耦合热容 C_{vib}^* ; 弛豫时间 τ 所构成, 它们完整地描述了一个声弛豫过程. C_V^∞ 是各气体分子外自由度热容的摩尔分数加权和, C_{vib}^* 是混合气体中所有振动模式热容(或能量转移)相互耦合后的结果, τ 与所有振动模式的能量转移速率都相关^[13]. 一方面, C_{vib}^* 与 τ 都取决于所有振动模式的能量转移速率; 另一

方面由 (3) 和 (4) 式可知两个特征量 f_m , μ_m 与 C_V^∞ , C_{vib}^* 都相关. 这就意味着, 弛豫频率 f_m 和声吸收最大值 μ_m 相互不独立, 且 f_m 和 μ_m 是所有气体成分分子特性耦合作用后的结果. 因此, 利用声吸收谱难以进行严格意义上的气体成分定性判断. 但对于大多数气体监测实际应用, 是属于混合气体的各组成成分的种类已知, 但各组成成分的含量未知的情况^[20]. 比如: 化工氯碱系统氯化氢的生产流程中,

需要分析氯气空气混合气体中氯气的浓度; 天然气中需要监测 CH₄ 的含量等.

2) 定量分析

对于成分一定的可激发混合气体, 各成分的摩尔分数变化会导致不同分子的振动模式对弛豫过程的贡献不同, 会使得弛豫吸收谱的弛豫频率和吸收最大值发生变化, 这使得利用声吸收谱峰值点位置对气体成分进行实时定量监测成为可能. 当两种气体成分具有相同分子质量时, 比如 CO₂ 和 C₃H₈ 的分子质量都是 44 amu; N₂ 和 C₂H₄ 的分子质量都是 28 amu, 依靠声速这一个参量将不能区分两者的变化. 但是, f_m 和 μ_m 主要取决于各分子振动模式间的声激发能量的转移速率大小, 而非分子质量^[13]. 因此, 当两种气体成分具有相同分子质量时, 基于声吸收谱峰值点的方法也可用于监测气体成分的变化. 如图 3 (a) 所示, 当混合气体 CO₂-air 中 CO₂ 摩尔分数为 40% 时 $\mu_m = 0.05951$, $f_m = 1.558 \times 10^4$ Hz; 当 CO₂ 摩尔分数变为 45% 时 $\mu_m = 0.06596$, $f_m = 1.702 \times 10^4$ Hz. 如图 3 (b) 所示, 当混合气体 CH₄-air 中 CH₄ 摩尔分数为 40% 时

$\mu_m = 0.01896$, $f_m = 4.935 \times 10^4$ Hz; 当 CH₄ 摩尔分数变为 45% 时 $\mu_m = 0.02060$, $f_m = 5.476 \times 10^4$ Hz. 可见, 一定环境条件下, 通过简单的查表方式, 就可利用声吸收谱峰值点所对应的弛豫频率或吸收最大值进行混合气体的定量检测, 且具有适中的检测灵敏度.

最后, 分析当天然气中含有不同比例杂质气体时, 声吸收谱峰值点的变化情况. 天然气的化学组成及其物理化学特性因地而异, 其主要成分是甲烷, 还含有少量高分子碳氢化合物、二氧化碳、氮气、硫化氢等. 假设背景气体是纯甲烷气体, 杂质气体分别是氮气和二氧化碳, 并考虑以下四种场景: 100%CH₄, 94%CH₄-6%N₂, 94%CH₄-6%CO₂, 88%CH₄-6%CO₂-6%N₂ ($T = 300$ K, $P = 1$ atm). 表 2 给出了在两个频点上的声吸收系数和声速测量值 (物理模型^[13] 所计算的结果), 以及利用这些声测量俘获得到的声吸收谱峰值点所对应的弛豫频率和吸收幅度最大值. 图 4 则给出了由表 1 中的弛豫频率和吸收幅度最大值所重建的声吸收谱.

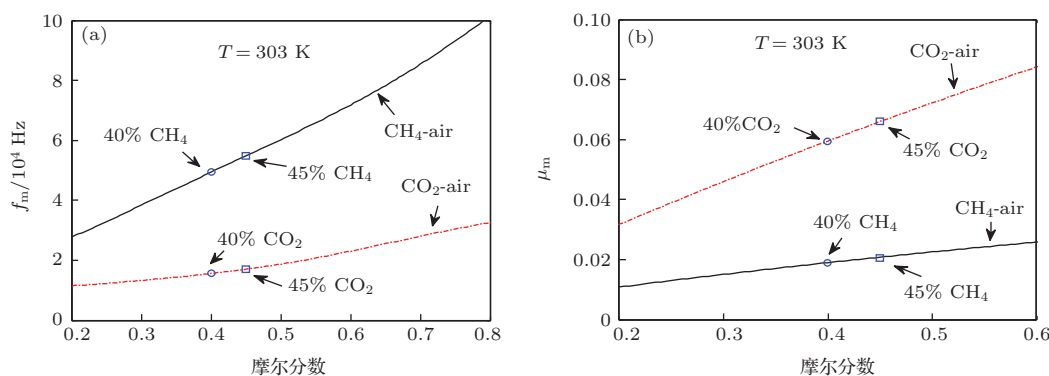


图 3 标准大气压下 CO₂-air (干燥空气) 和 CH₄-air 混合气体, 当 CO₂ 和 CH₄ 摩尔分数由 40% 变化至 45% 时, 混合气体主弛豫过程的弛豫频率 f_m 和弛豫吸收最大值 μ_m 的变化

表 2 天然气中含有不同比例杂质气体时两频点 $f_1 = 10$ kHz, $f_2 = 100$ kHz 上的声吸收系数和声速, 以及俘获得的声吸收谱峰值点位置 ($T = 300$ K, $P = 1$ atm)

混合气体	$\alpha(f_1)/m^{-1}$	$c(f_1)/m \cdot s^{-1}$	$\alpha(f_2)/m^{-1}$	$c(f_2)/m \cdot s^{-1}$	f_m/Hz	μ_m
100%CH ₄	0.1188	450.25	7.396	452.10	1.28×10^5	0.0345
94%CH ₄ -6%N ₂	0.1236	441.24	7.344	443.12	1.21×10^5	0.0331
94%CH ₄ -6%CO ₂	0.1404	428.21	8.714	430.17	1.29×10^5	0.0386
88%CH ₄ -6%CO ₂ -6%N ₂	0.1503	420.50	8.766	422.55	1.18×10^5	0.0375

结合表 2 和图 4, 可见甲烷和二氧化碳的强弛豫特性主导了依赖于频率的声弛豫吸收谱的变化特征, 而氮气为弱弛豫特的双原子分子气体, 它对弛豫吸收谱的变化影响较小. 相比 100%CH₄

的声吸收谱: 混入 6%N₂ 之后, 声吸收谱的弛豫频率降低了 5.5%, 吸收幅度最大值降低了 4%; 混入 6%CO₂ 之后, 弛豫频率增加了 0.7%, 同时吸收幅度最大值增加了 11.9%; 混入 6%CO₂-6%N₂ 之后, 声

吸收谱的弛豫频率降低了7.8%, 吸收幅度最大值增加了8.7%. 造成这一现象的原因在于: N_2 高特征频率的振动模式 ($\nu = 2331 \text{ cm}^{-1}$) 使其具有很弱的弛豫特性 (即对振动耦合热容具有很低的贡献度) 和较长的弛豫时间, 从而拉低了混合气体声吸收谱的幅度最大值和弛豫频率; CO_2 分子具有很低的振动频率 (振动模式 $\nu_2 = 677 \text{ cm}^{-1}$) 使其具有很强的弛豫特性和较短的弛豫时间, 使得 CH_4 和 CO_2 分子的振动声激发能, 可以通过更快的弛豫通道进行释放, 从而提高了混合气体声吸收谱的幅度最大值和弛豫频率. 这说明可激发气体中, 声吸收谱主要取决于各振动能级间隔的相互作用而产生的能量转移速率, 而不同于声速频散谱那样主要取决于气体分子的摩尔质量 [15].

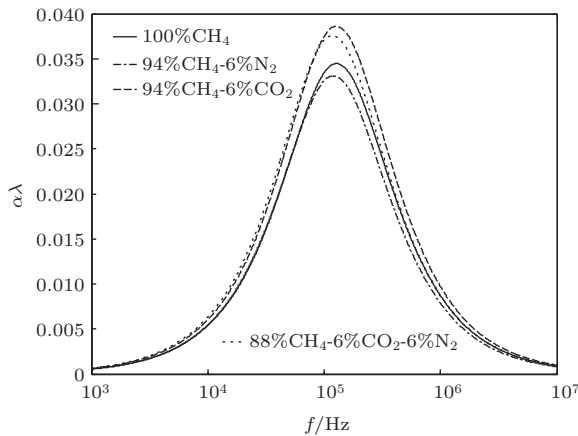


图4 天然气中含有不同比例杂质气体时, 通过两频点 $f_1 = 10 \text{ kHz}$, $f_2 = 100 \text{ kHz}$ 上的声吸收系数和声速所重建的声弛豫吸收谱 ($T = 300 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$)

6 结 论

本文提出了一种基于声吸收谱峰值点的天然气燃烧特性的检测方法理论, 即可从声吸收谱峰值点位置所对应的特征量——弛豫频率和最大弛豫吸收值与气体成分的关系, 这两个维度定量检测气体成分. 相比基于经典声速理论测量天然气中甲烷含量的方法, 该方法考虑了可激发气体中的分子声弛豫过程, 当二元混合气体两种气体具有相同分子质量时仍然有效; 相比传统上测量声吸收谱峰值点方法, 该方法无需改变气体腔体压强; 相比 Carlson 利用超声脉冲外形变化的天然气检测方法, 该方法算法简单且无需改变气体腔体压强, 并给出了对应的物理分析模型; 相比 Petculescu 和 Lueptow 的天然气重建声谱检测理论, 该方法无需测量气体密度. 从而提供了一种简单、鲁棒性好、低成本、功耗小、受工作环境影响小、可实时连续在线

检测、具有适中灵敏度、易于大规律应用、可无损检测易燃易爆气的新型声学气体传感原理.

除了可用于检测气体成分外, 本文通过两频点声测量值重建依赖于声频率的声吸收谱的方法还具有其他应用场景, 比如, 用于提供分子能量交换速率的信息, 将化学反应速率和气体分子量子状态理论相联系 [10]; 确定混合气体的混合度 [21]; 测量有机精细化工产品加工过程中结晶微粒大小 [22] 等.

参考文献

- [1] Carlson J E, Martinsson P E 2005 *J. Acoust. Soc. Am.* **117** 2961
- [2] Lueptow R M, varPhillips S 1994 *Meas. Sci. Technol.* **5** 1375
- [3] Hauptmann P, Hoppe N, Puttmer A 2002 *Meas. Sci. Technol.* **13** R73
- [4] Carlson J E, Carlson R 2006 *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* **53** 606
- [5] Petculescu A G, Hall B, Fraenzle R, varPhillips S, Lueptow R M 2006 *J. Acoust. Soc. Am.* **120** 1779
- [6] Petculescu A G, Lueptow R M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 238301
- [7] Petculescu A G, Lueptow R M 2012 *Sensors & Actuators: B. Chemical* **169** 121
- [8] Zhang K S, Wang S, Zhu M, Ding Y 2013 *Meas. Sci. Technol.* **24** 055002
- [9] Zeisel D, Menzi H, Ullrich L 2000 *Sensors and Actuators A: Physical* **80** 233
- [10] Herzfeld K F, Litovitz T A 1959 *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves* (New York: Academic)
- [11] Lambert J D 1977 *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases* (Oxford: Clarendon)
- [12] Bhatia A B 1985 *Ultrasonic Absorption* (New York: Dover)
- [13] Zhang K S, Wang S, Zhu M, Ding Y, Hu Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 014305
- [14] Petculescu A G, Lueptow R M 2005 *J. Acoust. Soc. Am.* **117** 175
- [15] Zhang K S, Wang S, Zhu M, Hu Y, Jia Y Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 174301 (in Chinese) [张克声, 王殊, 朱明, 胡佚, 贾雅琼 2012 物理学报 **61** 174301]
- [16] Edited by Mason W P 1965 *Physical Acoustics* (Vol. II, Pt. A) (New York: Academic Press) Chaps 2-3
- [17] Dain Y, Lueptow R M 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 1955
- [18] Ejakov S G, varPhillips S, Dain Y, Lueptow R M, Visser J H 2003 *J. Acoust. Soc. Am.* **113** 1871
- [19] Bass H E, Chambers J P 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 3069
- [20] Yan S, Wang S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4282 (in Chinese) [鄢舒, 王殊 2008 物理学报 **57** 4282]
- [21] Cottet A, Neumeier Y, Scarborough D, Bibik O, Lieuwen T 2004 *J. Acoust. Soc. Am.* **116** 2081
- [22] Mougou P, Wilkinson D, Roberts K, Tweedie R 2001 *J. Acoust. Soc. Am.* **109** 274

A theory for monitoring combustion of natural gas based on the maximum point in sound absorption spectrum*

Zhang Ke-Sheng¹⁾ Chen Liu-Kui²⁾ Ou Wei-Hua^{3)†} Jiang Xue-Qin¹⁾ Long Fei⁴⁾¹⁾

1) (School of Information Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

2) (School of Electrical and Information Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 404100, China)

3) (School of mathematics and computer science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

4) (Institute of Intelligent Information Processing, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(Received 6 June 2014; revised manuscript received 19 August 2014)

Abstract

Compositions of natural gases are different between each other because of different sources, resulting in the fact that natural gases have different energy contents and monetary value. This paper presents a theory to monitor the combustion properties of natural gas by using the acoustic relaxation phenomenon in which the maximum point of acoustic spectrum varies with gas composition. The theory is developed from the frequency-dependent sound absorption spectrum which can be reconstructed from its maximum point synthesized in the acoustic measurements at two frequencies. The theory uses the relation between the two values of the maximum point (i.e. the relaxation frequency and the maximum relaxational absorption) and gas composition to quantitatively monitor the gas. Moreover, the theory has the advantages of avoiding the detection of the gas density and the variation of the ambient pressure, which is necessary in the traditional way of measuring the maximum point of sound absorption spectrum.

Keywords: molecular relaxation, gas composition monitoring, sound absorption spectrum, acoustic sensors

PACS: 43.35.Ae, 43.35.Fj

DOI: [10.7498/aps.64.054302](https://doi.org/10.7498/aps.64.054302)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61461008, 61402122, 61371139), the recruitment Program of Guizhou Institute of Technology, China (Grant No. XJGC20140601), the Natural Science Foundation Project of CQ CSTC (Grant No. cstcjjA40041), and the Science Technology Research Project of CQJW (Grant No. KJ131422).

† Corresponding author. E-mail: ouweihuahust@gmail.com