

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПОТОКОВЫМ ХРОМАТОГРАФОМ ДЛЯ ГИС С РАСШИРЕННЫМ ДИАПАЗОНОМ ИЗМЕНЕНИЙ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ГАЗА

Р.Р. Клепча (ЗАО "Объединение БИНАР")

Хроматограф газовый промышленный предназначен для автоматического анализа компонентного состава природного газа с последующим расчетом на основании полученных данных, высшей и низшей теплоты сгорания, плотности и числа Воббе. В настоящее время применяют стандартную методику измерений, описанную в ГОСТ 31371.7-2008. «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности». Данная методика хорошо работает в узком диапазоне градуировки. В статье рассматривается аттестованная методика, разработанная компанией БИНАР, работающая в широком диапазоне изменений компонентного состава природного газа.

Ключевые слова: измерительная система, методика выполнения измерений, газоизмерительные станции, потоковый газовый хроматограф.

### Введение

Современные потоковые газовые хроматографы являются точными системами измерений (СИ) с широким диапазоном измерений [1, 2]. Их работа регламентирована методикой определения состава методом газовой хроматографии (ГОСТ 31371.7-2008). Для упрощения градуировки хроматографа и снижения затрат на эксплуатацию используется метод градуировки по одной точке. Но простота даром не дается — традиционная методика требует ежедневной градуировки, и градуировочный диапазон очень узок (табл. 1).

Например, хроматограф газовый модели 700 фирмы Emerson имеет диапазон измерений объемной доли пентана 0,001...2,5 %. Если в качестве градуировочной смеси взята смесь с содержанием пентана 0,01 %, то допустимый диапазон измерений концентраций пентана в соответствии с табл. 1 окажется всего лишь 0,005... 0,02 %.

Одна из распространенных ошибок проектировщиков в том, что, выбирая хроматограф, они ориентируются только на паспортный диапазон, не учитывая ограничений градуировки. В результате, если задан диапазон по пентану 0,005...0,1 %, то проектировщик заказывает одну градуировочную смесь с концентрацией примерно в 0,05 %. В действительности же, в соответствии с табл. 1, подобный диапазон смогут обеспечить только три (!) градуировочные смеси с содержанием пентана: 0,01%; 0,03% и 0,06...0,09%. То есть эксплуатационному персоналу придется, в зависимости от состава газа, регулярно переключать баллоны с градуировочным газом и заново градуировать хроматограф, что крайне неудобно и дорого.

Для решения данной задачи ЗАО "Объединение БИНАР" совместно с ФГУП "ВНИИМ им. Д. И. Менделеева" разработало документ 242/166 "Методика измерений молярной доли компонентов природного газа переменного состава с помощью хроматографа газового Модели 700" (свидетельство об аттестации методики измерений № 334/206- (01.00250-2008)-2012). Методика интересна тем, что не требует привязки

значений молярной доли компонентов градуировочного газа к значениям молярной доли компонентов анализируемого газа. В узлах измерения расхода газа, где периодически изменяется состав анализируемого газа в трубопроводе, методика измерений по документу 242/166 может быть очень востребованной.

Таблица 1. Допускаемое относительное отклонение значений молярной доли компонента в градуировочном и анализируемом газе ГОСТ 31371.7-2008

Значение молярной доли компонента в пробе, %	Относительное отклонение значения молярной доли компонента в градуировочном газе от его значения в анализируемом газе, %
0,001...0,1	-50...100
0,1...1	±50
1...10	±10
10...50	±5
50...100	±3

### Общие характеристики методики 242/166

Значения молярной доли измеряют для индивидуальных компонентов: диоксида углерода, этана, пропана, изобутана, нормального бутана, неопентана, изопентана, нормального пентана.

Содержание высококипящих углеводородов определяют суммарно как содержание  $C_{6+}$  «высшие», молярная доля которого измеряется по гексану ( $C_{6+}$  «высшие» по  $n-C_6H_{14}$ ).

Содержание азота и кислорода определяют суммарно.

Содержания компонентов, не определяемых по методике измерений 242/166 (He, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, водяные пары), следует учитывать как условно-постоянные значения молярной доли в течение определенного периода времени. Информация о содержании их в анализируемом газе может быть получена в аккредитованной лаборатории, имеющей возможности и ресурсы для выполнения этих измерений..

Молярную долю метана вычисляют как разность между 100 % и суммой измеренных и принятых как условно-постоянные значения молярной доли компонентов.

Измерение молярной доли компонентов пробы природного газа проводят в автоматическом режиме.

Значения физико-химических показателей пробы природного газа устанавливают расчетным методом на основании результатов хроматографического измерения молярной доли компонентов в пробе природного газа и известных табличных данных физических свойств индивидуальных веществ в соответствии с ГОСТ 31369-2008. «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава».

Таблица 2. Диапазоны молярной доли компонентов природного газа

Наименование компонента	Диапазон молярной доли по методике 242/166, %	Диапазон молярной доли по ГОСТ 31371.7–2008, %
Метан	71,0 ... 99,0	40,0 ... 99,9
Этан	0,5 ... 15,0	0,001 ... 15,0
Пропан	0,10 ... 5,0	0,001 ... 6,0
Изо-бутан	0,010 ... 0,5	0,001 ... 4,0
Н-бутан	0,010 ... 0,5	0,001 ... 4,0
Нео-пентан	0,002 ... 0,05	0,0005 ... 0,05
Изо-пентан	0,002 ... 0,2	0,001 ... 2,0
Н-пентан	0,002 ... 0,2	0,001 ... 2,0
Гексаны	0,002 ... 0,2	0,001 ... 1,0
Азот + Кислород	0,5 ... 5,0	0,005 ... 15
Диоксид углерода	0,020 ... 2,0	0,005 ... 10,00

Таблица 3. Сравнительный анализ методик измерений по [1] и по методике 242/166

Наименование	Методика по ГОСТ 31371.7–2008	Методика 242/166
Условия применения методики	Постоянство состава природного газа.	Состав природного газа может меняться.
Градуировка хроматографа	Ежесуточная	Только при: - внедрении методики измерений; - возобновлении работы после замены одной или нескольких основных частей хроматографа; - неудовлетворительных результатах контроля стабильности градуировочной характеристики.
Зависимость состава градуировочного газа от состава анализируемого газа	Узкий диапазон отклонения между составом градуировочного и анализируемого газа	Состав градуировочного газа не зависит от количественного состава анализируемого газа.
Контроль точности измерений	Контроль характера изменений градуировочного коэффициента при каждой градуировке.	Ежесуточный контроль
Вычисления значений физико-химических показателей	Производится по компонентному составу газа в соответствии с ГОСТ 31369–2008	

### Сравнительный анализ методик измерения компонентов природного газа по методике 242/166 и по ГОСТ

Основное отличие методик в градуировке хроматографа. Если по ГОСТ градуировка проводится ежесуточно по одной точке и с корректировкой градуировочных характеристик хроматографа, то по методике 242/166 градуировка производится на заводе и градуировочная характеристика хроматографа в процессе работы не меняется.

Градуировку хроматографа проводят путем установления для каждого компонента, кроме метана, градуировочной характеристики с использованием не менее двух экземпляров ГСО — имитаторов природного газа с содержанием компонентов, соответствующим 20...40% и 70...90% верхней границы диапазона измерений молярной доли компонентов (табл. 2). Для методики 242/166 не действуют

ограничения табл. 1, и градуировочный диапазон соответствует полному диапазону измерений.

Расширение градуировочного диапазона закономерно приводит к некоторому сужению общего диапазона измерений.

Диапазоны молярной доли компонентов природного газа, определяемых по методике 242/166 и по ГОСТ, представлены в табл. 2.

Сводная таблица сравнительного анализа методик измерения компонентов природного газа приведена в табл. 3.

### Контроль точности измерений

Контроль градуировочной характеристики выполняют ежедневно с помощью одной из градуировочных смесей, использованных при установлении градуировочной характеристики, по компонентам, молярная доля которых составляет не менее 0,010%.

Стандартный образец запускают не менее трех раз, проводят проверку приемлемости полученных значений сигнала детектора (площади пика) для каждого компонента (кроме метана).

Для пропана, диоксида углерода и азота контролируют стабильность текущих значений с помощью контрольных карт. При построении контрольных карт за базовое значение показателя принимают его среднее арифметическое значение из не менее 10 предшествующих началу построения карты определений. Рассчитываются границы предупреждения и границы действия.

На карту наносятся значения, полученные при каждом использовании контрольной смеси.

Если измеренное значение находится между линиями предупреждения, хроматограф работает удовлетворительно. В случае попадания измеренного значения молярной доли между линиями предупреждения и действия более двух раз подряд, а также при попадании за линию действия, заново строят градуировочную характеристику.

### Выводы

1. Результаты измерений молярной доли компонентов природного газа по данной методике измерений согласуются с результатами измерений молярной доли компонентов по ГОСТ 31371.7–2008 в рамках приписанных значений неопределенностей.

2. Методику измерений 242/16, установленную на хроматографы модели 700, целесообразно использовать на узлах измерения расхода природного газа с переменным составом газа.

### Список литературы

1. Сельченков В.Л. Информационно-измерительный канал потокового хроматографа для газоизмерительных станций // Автоматизация в промышленности. 2013. №6.
2. Сельченков В.Л. Источники неопределенности измерений потокового газового хроматографа в составе САУ ГИС // Автоматизация в промышленности. 2011. №6.

*Клепча Рамзия Рустамовна — инженер-химик ЗАО "Объединение БИНАР".  
Контактные телефоны: (83130) 7-47-11, факс (83130) 7-47-04.  
E-mail: klepchi@binar.ru  
Http://www.binar.ru*