

## Источники неопределенности измерений потокowego газового хроматографа в составе САУ ГИС

В.Л. Сельченков (ЗАО "Объединение БИНАР")

Рассматриваются источники дополнительных погрешностей определения физико-химических параметров (ФХП) газа, участвующих в алгоритмах автоматической записи данных с потоковых хроматографов в вычислители расхода газа, выполняемых измерительной системой (ИС) ГИС.

Ключевые слова: измерительная система, система автоматического управления, газоизмерительные станции, потокoвый газовый хроматограф.

### Введение

До настоящего времени разработка АСУТП и САУ газоизмерительных станций (ГИС) проводится без применения единой методологии и технической политики. В частности, не разработаны единые алгоритмы автоматической записи данных с потоковых газовых хроматографов в вычислители расхода газа для САУ ГИС дочерних обществ ОАО "Газпром". Также плохо проработаны:

- алгоритмы определения правильности единичного измерения потокoвого газового хроматографа в условиях отбора пробы из реального потока газа;
- алгоритмы усреднения данных хроматографа с контролем достоверности данных;
- допустимая частота автоматической записи данных хроматографа в вычислители расхода газа.

Прецизионность определения компонентного состава газа современными хроматографами весьма высока. Оценка прецизионности и методика выполнения измерений записана в ГОСТ 31371.1-7-2008. "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности" распространяется как на лабораторные газовые хроматографы, так и на потоковые хроматографы. Но в упомянутом стандарте отмечается: "описанный метод применяется в случае точечного отбора проб и лабораторного анализа, но не является обязательным для поточного метода анализа".

Проанализируем обоснованность применения единой методики проведения измерений как для лабораторного, так и для потокового газовых хроматографов. В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002. "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений" параметры метода действуют в условиях повторяемости.

Факторы, определяющие условия повторяемости для лабораторных и потоковых хроматографов сравниваются в табл. 1. Анализ табл. 1 показывает, что лабораторный хроматографический метод и метод градуировки потокового хроматографа соблюдают условия повторяемости, могут быть отнесены к стандартному методу измерений и имеют одинаковую повторяемость и воспроизводимость.

Автоматическое измерение потоковым газовым хроматографом не попадает в условия повторяемости. Наибольшее влияние на условия повторяемости имеют факторы 3, 4, 9 и 10.

### Факторы, влияющие на правильность измерений

В ИС ГИС требуется определять не столько состав газа, сколько вычисляемые на его основе значения физических свойств газа, такие как плотность, коэффициент сжимаемости и теплота сгорания. В ГОСТ 31369-2008. "Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава" отмечается:

Таблица 1. Факторы, определяющие условия повторяемости хроматографических методов для ИС ГИС

№	Фактор	Лабораторный метод	Градуировка потокового хроматографа	Автоматическое измерение потоковым хроматографом
1	Оператор	сменные операторы	нет оператора	нет оператора
2	Используемое оборудование	постоянное	постоянное	постоянное
3	Пробоотбор	из баллона в условиях равновесия и гомогенности состава	из баллона в условиях равновесия и гомогенности состава	из потока в неравновесных условиях турбулентности и пульсаций
4	Репрезентативность пробы	да	да	нет
5	Температура пробы в точке пробоотбора, °С	комнатная	20±5	широкий диапазон температур
6	Длина пробоотборной трубки, м	≤ 2	≤ 3	в большинстве случаев 5...40
7	Температура по длине пробоотборной трубки	постоянная	постоянная	переменная
8	Поток газа в пробоотборной трубке	периодический	периодический	постоянный
9	Систематическая погрешность, вносимая линиями пробоотбора	отсутствует	можно пренебречь	зависит от длины труб пробоотбора и концентрации тяжелых фракций
10	Число возможных отборов пробы газа одинакового состава	любое	любое	только одна проба

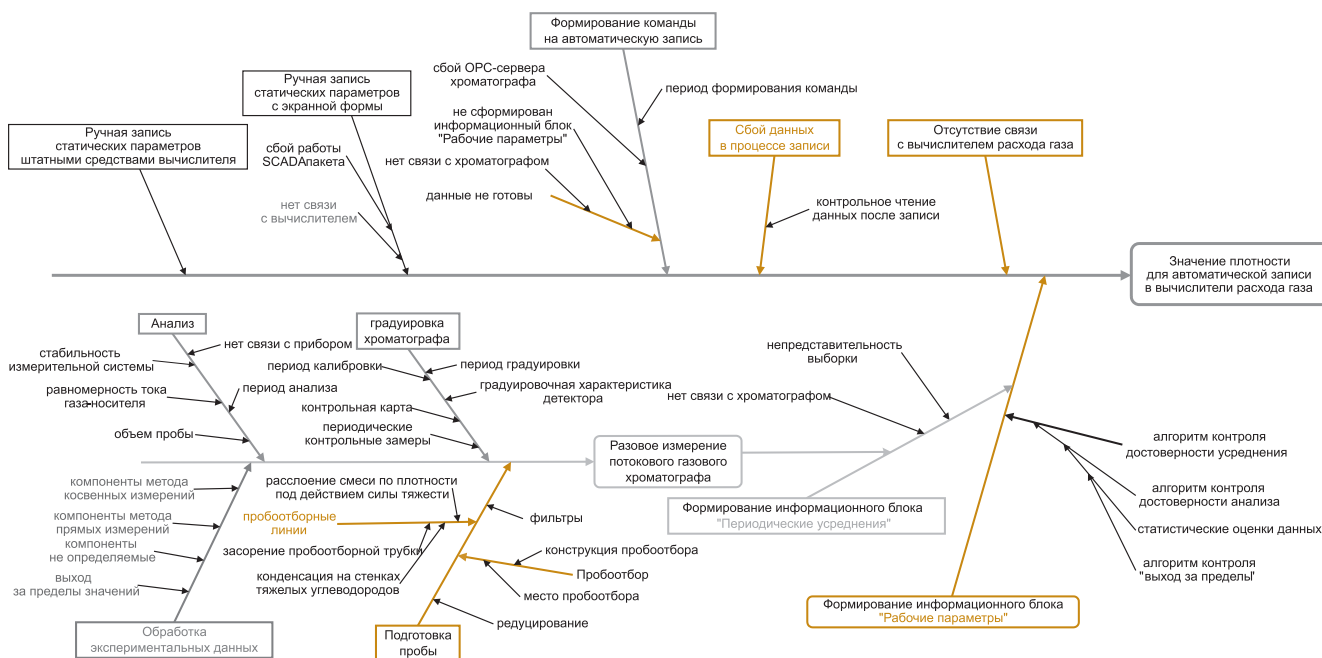


Рис. 1. Причинно-следственная диаграмма формирования плотности газа для записи в вычислителе расхода газа

*"Оценки прецизионности аналитических данных не могут рассматриваться, как имеющие какое-либо значение для оценки правильности вычисленных значений; вполне возможно достичь высокой прецизионности одновременно с очень плохой правильностью."*

*Правильность вычисленного значения физического свойства должна рассматриваться как комбинация независимых источников систематических погрешностей..."*

Определить источники неопределенности измерений при автоматической работе потокового газового хроматографа в составе ИС ГИС помогает причинно-следственная диаграмма. На рис. 1 приведен пример причинно-следственной диаграммы формирования плотности газа для записи в автоматический вычислитель расхода газ в ИС ГИС производства ЗАО "Объединение БИНАР".

Остановимся на рассмотрении наиболее значимых источников систематических и случайных погрешностей, влияющих на измерения потокового газового хроматографа.

### Репрезентативность пробы

Автоматический потоковый хроматограф имеет объем дозируемых проб анализируемых веществ  $\leq 0,0015 \text{ дм}^3$ . Для магистрального газопровода с потоком в тысячи  $\text{м}^3/\text{с}$  подобная проба является точечной.

Турбулентность и конвективные потоки не только способствуют перемешиванию и усреднению пробы, но и способны приводить к мгновенным локальным изменениям концентраций газа и плотности газа.

Малый объем пробы хроматографа не даст значительного усреднения пробы, и разовая выборка в реальных условиях не будет репрезентативной, что существенно повышает вероятность выброса в результатах измерений.

Опыт показывает, что очень многие разработчики, ссылаясь на высокую точность прибора, пытаются использовать разовые измерения потокового хроматографа в качестве статических параметров вычислителей расхода газа. Понятие репрезентативности выборки при этом полностью игнорируется. Подобные попытки могут привести (и приводят) к существенным потерям при измерениях объемов газа.

### Физические процессы в обогреваемых пробоотборных линиях

Система пробоотбора для хроматографа задерживает грязь и крупные капли. По длинной тонкой обогреваемой пробоотборной трубке с небольшой скоростью ( $\sim 1 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ) идет непрерывный ток газа. Время прохождения газа по пробоотборной трубке может составлять десятки минут (для длинных линий), соответственно на пробу начинают оказывать влияние различные физические процессы. Приведем некоторые, наиболее значимые.

Длинную пробоотборную трубку трудно равномерно обогревать по всей длине. Всегда есть участки перегибов и стыков изоляции, где температура обогрева существенно снижена. В холодное время года на таких участках возможна конденсация тяжелых углеводородов. На рис. 2 представлена диаграмма массива суммы тяжелых углеводородов от пентана и выше, полученных в результате разовых измерений потокового газового хроматографа.

Ноябрьские ночные заморозки привели к конденсации тяжелых углеводородов в ночное время и испарению их днем. Аналогичный процесс за более длительный период приведен в [1].

На изгибах, неровностях и наиболее холодных участках пробоотборной трубки начинает оседать пленка тяжелых углеводородов. Толщина пленки постепенно растет, пока не отрывается капля.

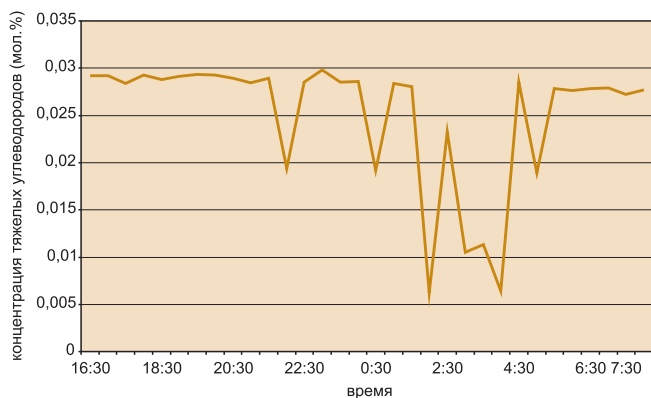


Рис. 2. Конденсация тяжелых углеводородов

Капля летит по трубке с током газа. При попадании в обогреваемый редуктор капля испаряется, создавая локальное значительное изменение состава газа. Если в этот момент хроматограф произведет отбор пробы, то данное измерение окажется выпадающим из общего ряда измерений (рис. 3).

Изменение концентрации тяжелых углеводородов на рис. 3 незначительно: 0,02...0,14 мол.%. Подобные изменения в большинстве случаев не отслеживаются общепринятыми пороговыми проверками. Влияние на плотность газа изменения концентраций тяжелых углеводородов при испарении капли также слабо выражено: плотность газа в измерении №35 на рис. 3 составляет 0,6876 кг/м<sup>3</sup>, тогда как средняя плотность газа за предыдущие сутки – 0,6843 кг/м<sup>3</sup>, соответственно изменение составляет 0,43 %.

Такие изменения плотности проверками типа "выход за пределы" не отслеживаются. Но если вычислить среднеквадратичное отклонение (СКО) плотности газа в измерениях за предыдущие сутки и сравнить с рассматриваемым скачком плотности, то окажется, что перепад плотности составил 23 СКО. Поскольку полученное отклонение превосходит 3 СКО, то измерение №35 на рис. 3 должно считаться выбросом и полученные в нем данные не должны использоваться для записи в вычислители расхода газа.

На физические процессы в пробоотборных трубках оказывают влияние:

- диаметр и длина пробоотборной трубки;
- температура и скорость потока газа в пробоотборной трубке;
- наличие изгибов, уступов и прочих неровностей внутренней поверхности трубки;
- наличие загрязнений внутренней поверхности трубки, особенно маслами;
- градиенты температуры обогрева пробоотборной трубки.

Но основное влияние оказывает именно длина пробоотборной линии.

Оценить вклад физических процессов в пробоотборных линиях в суммарную стандартную неопределенность вычисляемых значений физических свойств газа достаточно сложно. Можно ориентироваться на следующие критерии:

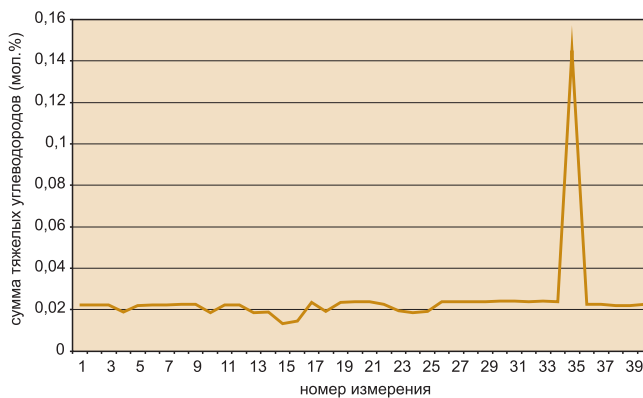


Рис. 3. Испарение капли тяжелых углеводородов

- при длине пробоотборной линии 16 м – вклад в неопределенность равен нулю;
- при длине пробоотборной линии 30 м – вклад в неопределенность зависит от качества изготовления пробоотборной линии и в большинстве случаев можно не учитывать;
- при длине пробоотборной линии >30 м – исключить влияние физических процессов в пробоотборных линиях обычно не удается.

### Место пробоотбора и пробоотборные устройства

Место пробоотбора и конструкция пробоотборных устройств существенно меньше влияют на неопределенность вычисляемых значений физических свойств газа, чем процессы в пробоотборных трубках.

Оптимальным местом для установки блока пробоотбора для систем контроля ФХП газа является выходной коллектор в надземном исполнении, не ближе 8 диаметров от последнего тройника или колена. Если длина пробоотборной линии превысит 30 метров, или коллектор – подземный, рекомендуется установка блоков пробоотбора на нескольких измерительных трубопроводах не ближе 8 диаметров после сужающего устройства (ГОСТ 8.586.5-2005. "Измерение расхода и количества жидкостей и газов с помощью стандартных сужающих устройств"). От каждого блока пробоотбора проводится обогреваемая пробоотборная линия к единому коллектору хроматографа и гигрометра в помещении анализаторов.

При соблюдении указанных условий вкладом в неопределенность мест пробоотбора и конструкции пробоотборных устройств можно пренебречь.

### Обоснование выбора числа последовательных измерений для формирования информационного блока усредненных параметров

Возможность появления выбросов среди измерений хроматографа не позволяет использовать разовые измерения потокового газового хроматографа в качестве статических параметров вычислителей расхода газа. Требуется формирование информационных блоков из усредненных измеренных и вычисленных физико-химических параметров газа.

Алгоритмы усреднения и проверок правильности усредненных данных существенно влияют на неопределенность конечных результатов вычислений. В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 для формирования информационного блока усредненных параметров требуются минимум четыре последовательных измерения.

При выборе числа измерений для усреднения необходимо учитывать не только повышение точности результатов усреднения, но и затрачиваемую на это повышение стоимость измерений. Наибольший вклад в стоимость измерений вносит амортизация оборудования (в основном хроматографических колонок) и расход газа-носителя.

Рассмотрим два основных варианта: когда плотность газа в течение часа меняется незначительно; когда в течение часа возможны значительные изменения плотности.

а) Плотность газа в течение часа меняется незначительно. Данную ситуацию рассмотрим на конкретном практическом примере: потоковый газовый хроматограф ВТУ 8100 производит последовательные измерения из остановленного измерительного трубопровода (то есть плотность газа за все время измерений остается неизменной).

Время одного измерения – около 3 мин; за час можно произвести до 20 измерений.

Усреднение по результатам 20 измерений дает значение относительной плотности газа:  $sred_{20} = 0,57687$ ;  $СКО = 1,155E-04$ .

В табл. 2 приведены результаты усреднений по четырем последовательным измерениям в условиях рассматриваемого примера. Рассмотрены три цикла измерений.

Анализ таблицы показывает, что увеличение выборки в диапазоне 4...20 измерений приводит к изменению результата усреднения менее сотой доли процента и много ниже СКО. В то же время стоимость выборки в 20 измерений в пять раз выше стоимости выборки из четырех измерений.

б) В течение часа возможны значительные изменения плотности. В этом случае мы попадаем в область

Таблица 2. Результаты усреднений по четырем последовательным измерениям для хроматографа ВТУ 8100

	Цикл №1	Цикл №2	Цикл №3
Усредненная относительная плотность	0,57683	0,57690	0,57685
Отклонение от $sred_{20}$	4,167E-05	-3,334E-05	1,667E-05
Относительное отклонение от $sred_{20}$ , %	0,00722	-0,00578	0,00289

коррелированного процесса, что существенно меняет алгоритмы оценки дисперсии погрешности измерений. Как следствие: увеличение числа измерений в выборке не приводит к ожидаемому увеличению точности усреднения. Подробно и доступно влияние корреляции на результаты усреднения описано в [2].

Алгоритмы измерений и усреднений должны строиться так, чтобы по возможности работать в области некоррелированных измерений.

### Выводы

1. Существенный вклад в неопределенность измерений потокового газового хроматографа вносят физические процессы в пробоотборных трубках.

2. Нерепрезентативность пробы и ненулевая вероятность появления выбросов в измерениях требуют формирования усредненных параметров ФХП газа.

3. Оптимальным с точки зрения соотношения точность/цена оказывается усреднение по четырем последовательным измерениям, проведенным с минимальным интервалом времени между циклами измерений.

4. Использование для проверки достоверности данных пороговых проверок позволяет выявлять только грубые промахи. Необходимо применять статистические методы контроля.

### Список литературы

1. Сельченков В.Л. Алгоритмы анализа случайных погрешностей измерений потокового газового хроматографа // Автоматизация в промышленности. 2010. №6
2. Денисенко В.В. Повышение точности путем многократных измерений // Современные технологии автоматизации. 2009. №4 и 2010. №1

*Сельченков Валерий Леонидович – начальник бюро Автоматизированных систем измерения расхода газа КБ ИУС ЗАО "Объединение БИНАР".*

*Контактные телефоны: (83130) 3-89-77, 6-94-05, факс (83130) 3-89-07. E-mail: Selchenkov@binar.ru Http://www.binar.ru*

### Компания РТСофт успешно завершила испытания на объектах ОАО "Газпром"

Компания РТСофт успешно завершила комплексные межведомственные испытания подсистемы контроля и управления средствами защиты от коррозии, которые проходили в марте 2011 г. на предприятии ООО "Газпром трансгаз Ухта" (Мышкинское ЛПУ) и ООО "Ставропольское управление подземного хранения газа". Организатором испытаний выступил Департамент по транспортировке, подземному хранению и использованию газа ОАО "Газпром" и ОАО "Газпром автоматизация".

Объектами испытаний являлись программно-аппаратные системы и комплексы, обеспечивающие решение

задач противокоррозионной защиты объектов транспортировки, подземного хранения и добычи газа ОАО "Газпром". В рамках данных испытаний компания РТСофт представила свою разработку: программно-аналитический комплекс "АРМ ЭХЗ".

Автоматизация функций коррозионного мониторинга позволит оперативно отслеживать отказы средств защиты от коррозии и сократить время простоев, а использование функций дистанционного телеуправления средствами защиты от коррозии позволит решать задачи оптимизации режимов их работы.

*Http:// www.rtssoft.ru*