ISSN 1993-9981 Методи та прилади контролю якості, № 23, 2009

УДК 681.2.53.082:543.27

ГАЗОДИНАМІЧНИЙ СИНТЕЗАТОР ДЛЯ КАЛІБРУВАННЯ ХРОМАТОГРАФІВ НА ПРИРОДНИЙ ГАЗ

І.В. Ділай, З.М. Теплюх

Національний університет "Львівська політехніка", вул.С.Бандери,13, м. Львів, 79013,
e-mail: divlv@ukr.net

Обґрунтована необхідність побудови газодинамічних синтезаторів сумішей для калібрування хроматографів природного газу. Описаний синтезатор на основні компоненти природного газу, який забезпечує необхідну точність задання концентрацій компонентів і може бути використаний в системах вимірювання витрати газу.
Ключові слова: хроматограф, природний газ, газодинамічний синтезатор, газова суміш, калібрування гідродинамічний дросель, багатостадійне розширення

Обоснована необходимость построения газодинамических синтезаторов поверочных газовых смесей для калибрования хроматографов на природный газ. Описан синтезатор на основные компоненты природного газа, который обеспечивает необходимую точность задания концентраций компонентов и который можно использовать в системе определения расхода газа.
Ключевые слова: хроматограф, природный газ, газодинамический синтезатор, газовая смесь, калибрование гидродинамический дроссель, многостадийное расширение

The necessity of gas-dynamic synthesizers calibration compositions construction for chromatograph calibration with natural gas is proved. The synthesizer on basic natural gas components, what ensures high precision of given components concentration and which could use in system of gas flow rate definition is described.
Keywords: khromatograf, natural gas, gas-dynamic synthesizer, gas mixture, calibration hydrodynamic throttle, multi-phasic expansion

Аналіз останніх досліджень і публікацій показує, що останнім часом контролю складу і енергоємності природного газу (ПГ) приділяють значну увагу. Для аналізу багатокомпонентних газових сумішей (серед яких і ПГ) дедалі ширше застосовують хроматографічний метод, що зумовлено, насамперед, його універсальністю [1 – 4]. Проте впровадженню газових хроматографів у практику перешкоджає проблема метрологічного забезпечення, зокрема, недосконаліть методики калібрування і необхідність наявності багатьох газових сумішей для калібрування (ПГС) із точно заданими концентраціями компонентів. Аналіз існуючого стану метрологічного забезпечення показує, що найперспективнішим для отримання ПГС є застосування пристроїв неперервного змішування – газодинамічних синтезаторів (ГДС) [5, 6].

Метою роботи є висвітлення принципів побудови і обґрунтування доцільності застосування ГДС сумішей для калібрування хроматографів ПГ, що забезпечує необхідну точність задання концентрацій компонентів суміші та підтримання її в процесі калібрування.

Енергетична вартість ПГ безпосередньо залежить від його складу. У табл. 1 наведені узагальнені дані по УМГ “Львівтрансгаз” про склад ПГ, а також внесок його компонентів у загальний енерговміст, звідки видно, що майже вся енергія у ПГ внесена метаном. Відносний внесок вищих вуглеводнів (пентани, гексан) є набагато меншим від похибок визначення вказаних компонентів. В той же час зміни концентрацій всіх вуглеводнів призводять до значної зміни енергетичної вартості ПГ, що свідчить про необхідність суттєвого підвищення точності визначення компонентного складу газу. Для визначення як компонентного складу ПГ, так і його енергетичної вартості найпоширенішим є хроматографічний метод, який забезпечує визначення не лише названих параметрів, але й розрахунок за результатами аналізу таких параметрів газу, як густини, в'язкості, коефіцієнту стискуваності ПГ тощо, за якими визначають витрату газу, що підвищує точність визначення витрати газу.

Хроматограф, який є складною аналітичною системою періодичної дії, потребує постійного підтвердження його градуювальних характеристик за допомогою ПГС [6, 7]. Для забезпечення високої точності визначення

хроматографом вмісту компонентів ПГ такі суміші за своїм складом повинні відповідати аналізованому газу [4, 8].

Для визначення складу ПГ і розрахунку його теплоти згоряння застосовують різні хроматографи, серед яких "Кристалл 2000М" (табл. 1), "Кристаллюкс 4000М" (фірма "МЕТА-ХРОМ"), "ENCAL 2000" (фірма "Instruments Technology Corporation"), DANALYZER (компанія "Daniel Industries Ltd"), "Agilent 3000A" (компанія "Agilent Technologies" – колишня "Hewlett Packard").

Відносна похибка визначення нижчої теплоти згоряння за допомогою хроматографа "Кристалл 2000М" в діапазоні значень від 31 до 35,2 МДж/м^3 згідно з його технічною характеристикою не перевищує 0,63 %. В той же час за даними "ВНИИМ" (Росія, Санкт-Петербург) похибка розрахункового методу визначення теплоти згоряння за компонентним складом може сягати 6 %. Причину цього вбачаємо саме в існуючих методиках калібрування газових хроматографів.

Таблиця 1 - Склад, вміст та калорійність компонентів ПГ у системі УМГ "Львівтрансгаз",діапазони та похибки їх вимірювання хроматографом "Кристалл 2000М"

Компонент	Вміст, %об.	Нижча теплота згоряння, МДж/м^3	Внесок енергії		Діапазон вимірювання, %об.	Похибки вимірювання	
			МДж/м^3	%		абсолютна, %об.	відносна, %
1	2	3	4	5	6	7	8
метан (CH_4)	97±1,5	33,41	32,41±0,50	96,11±1,48	82,50-99,57	0,4	0,40-0,48
етан (C_2H_6)	1,25±0,85	59,85	0,75±0,51	2,24±1,51	0,150-5,500	0,015-0,025	0,45-10
пропан (C_3H_8)	0,35±0,25	86,53	0,30±0,22	0,89±0,65	0,050-3,000	0,006-0,025	0,83-12
н-бутан (н-C_4H_{10})	0,07±0,05	114,27	0,08±0,06	0,24±0,18	0,010-0,500	0,002-0,015	3-20
і-бутан (і-C_4H_{10})	0,06±0,03	113,81	0,07±0,03	0,21±0,09	0,010-0,300	0,002-0,015	5-20
н-пентан (н-C_5H_{12})	0,01±0,01	135,39	0,01±0,01	0,03±0,03	0,001-0,100	0,002-0,006	6-200
і-пентан (і-C_5H_{12})	0,02±0,01	135,79	0,03±0,01	0,09±0,03	0,001-0,300	0,002-0,015	5-200
нео-пентан (нео-C_5H_{12})	0,01±0,01	136,09	0,01±0,01	0,03±0,03	0,001-0,100	0,002-0,006	6-200
гексан (C_6H_{14})	0,04±0,03	161,36	0,06±0,05	0,18±0,15	0,001-0,100	0,002-0,006	6-200
водень (H_2)	–	–	–	–	0,001-0,100	0,002-0,006	6-200
азот (N_2)	0,8±0,4	–	–	–	0,200-4,000	0,015-0,025	0,63-7,5
кисень (O_2)	0,004±0,004	–	–	–	0,001-1,000	0,002-0,015	1,5-200
вуглекислий газ (CO_2)	0,4±0,3	–	–	–	0,005-2,500	0,006-0,025	1-12

З огляду на проблеми отримання ПГС в нормативних документах для газового аналізу (наприклад, [9]) в залежності від характеру вихідного сигналу аналітичного приладу передбачено його градуювання проводити лише в трьох точках (0+3, 50±3, 100-15 % – для лінійної шкали), або лише в чотирьох (0+3, 35±3, 70±3, 100-15 % – для нелінійної шкали) діапазону вимірюваної величини. Оскільки хроматограф необхідно градувати на кожний компонент, то для цього потрібно щонайменше сорок ПГС з різним вмістом визначального компоненту. Крім того, концентрації супутніх компонентів в таких сумішах повинні відповідати номінальним і залишатися незмінними для кожної зміни концентрації визначального компонента, що є практично неможливим в реалізації.

ПГС готують, в основному, методом парціальних тисків в балонах, який є достатньо

дорогим та трудомістким [10]. Тому на практиці калібрування відбувається однією ПГС (за однією точкою для кожного компоненту), що суперечить методикам, прийнятим в метрології і не забезпечує якісного калібрування.

Принципові схеми та елементна реалізація ГДС можуть суттєво відрізнятися в залежності від складу синтезованої суміші та діапазонів концентрацій її компонентів, точності задання концентрацій, кількості синтезованих сумішей, витрати і тиску суміші на виході ГДС, можливих змін параметрів зовнішнього середовища і споживача тощо. Високі метрологічні та експлуатаційні характеристики ГДС можна забезпечити, дотримуючись таких базових підходів до їх створення:

- побудова ГДС за схемою суматора потоків. ГДС доцільно будувати за схемою суматора потоків, в якому кожен з компонентів 1, 2, ..., N синтезованої суміші дозують окремим дроселем (пакетом дроселів), а потоки з виходів усіх дроселів сумуються, утворюючи потрібну суміш. Завдяки цьому підходу забезпечують неперервний синтез як бінарних, так і багатокомпонентних сумішей. Слід зазначити, що така побудова ГДС дає можливість градувати його за виміряними витратами компонентів. Концентрацію r_i компонента можна визначити згідно із залежністю

$$r_i = Q_i / \sum_{j=1}^{N} Q_j , \quad i, j = \overline{1, N} , \qquad (1)$$

де Q_i, Q_j – витрата i-го та j-го компонентів газів, дозованих дроселями у відповідних каналах ГДС;

- встановлення в каналах окремих компонентів пакетів дроселів з дискретно змінюваним газодинамічним опором. Такий пакет є паралельним з'єднанням дроселів, кожен з яких можна вмикати/вимикати за допомогою відповідного клапана. Задаючи комбінацію увімкнених клапанів, можна дискретно змінювати витрату газу через пакет, а значить і концентрацію компонентів суміші на виході суматора потоків.

- забезпечення однакових умов дозування компонентів синтезованої суміші. Умови дозування газу визначаються формою і розмірами прохідного каналу дроселя, значеннями абсолютних тисків на його вході та виході, температурою газу, а також формою і розмірами підвідного та відвідного каналів дроселя. Підтримання однакових умов роботи для всіх дроселів ГДС створює можливість компенсації змін тисків та температур дозованих газових потоків, що забезпечує підвищення точності задання і підтримання концентрацій компонентів суміші;

- створення стабільних умов дозування компонентів отримуваної суміші. Цей підхід передбачає стабілізування температур і тисків газових потоків усіх компонентів в дроселях суматора з метою уникнення впливу зовнішніх факторів і тим самим забезпечення високої стабільності концентрацій компонентів отримуваної суміші;

- застосування як дроселів капілярних елементів (скляних або металевих капілярних трубок). У створюваних високоточних ГДС як дозуючі елементи необхідно застосовувати скляні капілярні трубки, перевагами яких порівняно з іншими типами дроселів є можливість: точного підбирання значення газодинамічного опору плавною зміною довжини прохідного каналу трубки; зміни характеру витратної характеристики зміною співвідношення діаметра та довжини прохідного каналу; стабільність конструктивних розмірів каналу, а також технологічність їх монтажу;

- оптимізація конструкції суматора за критерієм мінімізування похибки концентрацій від основних факторів впливу. Стабілізація основних факторів впливу (тиски та температури) хоча і забезпечує побудову високоточних ГДС, проте має такі два суттєві недоліки: ускладнює синтезатор, похибки стабілізації спричинюють відчутні похибки концентрацій компонентів синтезованої суміші. У зв'язку з цим для побудови ГДС необхідно забезпечити компенсацію тисків на виходах джерел чистих компонентів, барометричного тиску, навантаження синтезатора, температур компонентів і середовища. Така компенсація реалізується відповідним підбиранням геометричних розмірів капілярів і забезпечує побудову якісних та дешевих ГДС на базі простих пристроїв стабілізації;

- застосування дроселів з рівними газодинамічними опорами на одному і різних газах. З метою досягнення відповідної точності синтезу газових сумішей доцільно використовувати дроселі з рівними газодинамічними опорами. Виготовити такі дроселі можна з точністю, яка набагато перевищує точність атестації газових сумішей відомими методами. Застосування таких дроселів дає можливість атестувати суміш за співвідношенням опорів дроселів в каналах компонентів. Так, наприклад, для розрахунку концентрації r_i компонента суміші використовують залежність

$$r_i = m_i / \sum_{j=1}^{N} m_j , \qquad (2)$$

де m_i, m_j – відповідно, кількість ввімкнених рівнопорових дроселів в каналі *i*-го компонента та *j*-му каналі компонента;

- використання еквівалентних дроселів з кратним значенням опору відносно базового. Побудова ГДС на дроселях з рівними газодинамічними опорами для сумішей з концентраціями компонентів, які значно відрізняються між собою, вимагає встановлення в каналах окремих компонентів суматора значної кількості дроселів. В таких випадках доцільно застосовувати замість багатьох дроселів один дросель, газодинамічний опір якого еквівалентний сумарному опору замінюваних ним дроселів, що суттєво полегшує конструювання пристрою. Відносну провідність S_e еквівалентного дроселя, який замінює n однакових за провідністю дроселів, можна визначити за формулою

$$S_e = n \cdot S_0 , \qquad (3)$$

де S_0 – відносна провідність базового дроселя, n – кількість замінюваних дроселів.

Як видно із табл. 1 ПГ, містить компоненти як з макро, так і мікро концентраціями, що суттєво ускладнює технічну реалізацію ГДС. Приготування таких ПГС (наприклад, концентрації окремих компонентів, які є рівними 0,01%) за допомогою ГДС вимагає або застосування дроселів з великою різницею довжин чи діаметрів їх прохідних каналів (наприклад, в 104 разів), або використання надто великої кількості (наприклад, порядку 103) дроселів в каналах компонентів, концентрація яких має бути високою. Вказані особливості приготування таких складних багатокомпонентних сумішей як ПГ потребують спеціальних додаткових заходів до побудови ГДС, а саме:

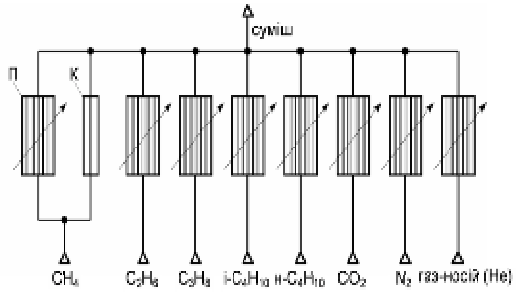
- використання багатостадійного розчинення газу для одержання низьких концентрацій компонентів. Багатостадійне розчинення забезпечує уникнення великої різниці в конструктивних розмірах дроселів (або надто великої кількості дроселів), а тим самим і у витратах компонентів синтезованої суміші, завдяки чому підвищується точність задання концентрацій компонентів, спрощується конструкція ГДС, а також уможливлюється застосовування у каналах всіх компонентів невеликої кількості дроселів (наприклад, до 10);

- побудова системи тисків живлення ГДС на базі лінійних подільників тиску для синтезу сумішей з малими концентраціями окремих компонентів. Цей підхід також забезпечує зменшення кількості дроселів з рівними (кратними) газодинамічними опорами, але вже за рахунок задання різних за значенням тисків живлення дроселів змішувача. Міждросельні тиски подільника відтворюють повторювачами, встановленими в лініях чистих компонентів ГДС – на входах дозуючих дроселів. Важливою особливістю подільника є те, що при зміні тиску на його вході всі міждросельні тиски змінюються лінійно, забезпечуючи постійність співвідношення перепадів тисків на усіх капілярах подільника тиску, а тим самим постійність концентрації компонентів синтезованої суміші;

- одночасне використання в одному ГДС капілярів, які за їх опорами є кратними базовому. Внаслідок значної відмінності в концентраціях компонентів дозуючі дроселі малих концентрацій виконують із значеннями опорів, а дроселі великих концентрацій - із значеннями провідностей, кратних прийнятому за базовий.

Основу ПГ складають сім компонентів (CH4, C2H6, C3H8, N2, CO2 і бутани), а їх загальний вміст становить більше 99,9 %. Для усунення впливу супутніх компонентів під час калібрування і вимірювання у синтезовану ПГС як додатковий компонент введений гелій (у разі використання його як газу-носія у хроматографі).

На рис. 1 наведена схема ГДС, на якій показані дроселі виконані як пакети (*П*) із змінною кількістю увімкнених дроселів і окремий дросель (*К*) в каналі CH4, а також канали, які з'єднують ці елементи між собою. Керовані електромагнітні клапани пакетів (на рис. 1 не показані) забезпечують дискретну зміну витрати компонентів суміші, а тим самим і її склад на виході.



П – пакет капілярних елементів; К – окремий капіляр

Рисунок 1 - Принципова схема ГДС на основні компоненти ПГ

Найважливішим питанням розроблення такого ГДС є забезпечення високої точності співвідношення між газодинамічними опорами дроселів у каналах компонентів.

Підбирання рівних та еквівалентних за опором (провідністю) дроселів здійснюють спеціальними пристроями для встановлення рівності газодинамічного опору на одному і на різних газах [11]. Ці пристрої забезпечують підбирання опорів двох дроселів з відносною похибкою, яка може не перевищувати 0,001 % [12]. Таким чином встановлене співвідношення провідностей дроселів схеми визначає і точно встановлене співвідношення витрат компонентів ПГС, а отже і розрахунок вмісту її компонентів.

Відносні провідності дроселів у каналах компонентів можна розрахувати за формулою (3) відповідно до даних табл. 1 і вибраної базової провідності (табл. 2). Провідності дроселів забезпечують задання різних концентрацій компонентів синтезованої суміші відповідно до вказаних у табл. 1. Номінальна провідність, вказана у табл. 2, задає суміш із середнім очікуваним вмістом компонентів згідно з табл. 1, а діапазони зміни провідностей задані в табл. 2 найменшими і найбільшими провідностями дроселів відповідних каналів. Так, наприклад, пакет у каналі C_2H_6 складений з трьох дроселів з провідностями S_1=0,5; S_2=1; S_3=2, а пакет у каналі CO_2 – з провідностями S_1=0,25; S_2=0,25; S_3=0,5. Провідності дроселів пакетів наведені в круглих дужках. У каналі CH_4, крім пакету, встановлений постійний дросель з провідністю S=93.

Таблиця 2 - Провідності капілярних елементів у каналах ГДС

Канал	Провідності встановлених дроселів	Провідність		
		мініма-льна	номіна-льна	макси-мальна
CH_4	93; (0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 3)	93	96	99,8
C_2H_6	(0,5; 1; 2)	0	1,5	3,5
C_3H_8	(0,1; 0,2; 0,5; 1)	0	0,8	1,8
н-, і-C_4H_{10}	(0,05; 0,05; 0,1)	0	0,1	0,2
CO_2	(0,25; 0,25; 0,5)	0	0,5	1
N_2	(0,5; 0,5; 1)	0	1	2
He	(0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,5; 1; 2; 3)	0	0,1	7,1

В табл. 3 показані деякі склади ПГС на виході ГДС, з яких видно, що при змінній концентрації визначального компонента концентрації супутніх компонентів у сумішах при цьому є постійними і відповідають їх середньому вмісту в ПГ. Для унаочнення можливостей та переваг ГДС в табл. 4 наведені основні перевірювані точки градуювальних кривих хроматографа. Кількість цих точок для кожного компонента однозначно визначається числом комбінацій провідностей дроселів відповідного пакету, тобто їх кількістю і значеннями газодинамічного опору.

Таблиця 3 - ПГС для калібрування хроматографа на вміст C_2H_6

Провідність пакету дроселів у каналі	C_2H_6	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
	He	3	2,5	2	1,5	1	0,5	0
Концентрація компонентів у ПГС, %об.	н-, і-C_4H_{10}	0,1						
	CO_2	0,5						
	C_3H_8	0,8						
	N_2	1						
	C_2H_6	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
	CH_4	94,5						
	He	3	2,5	2	1,5	1	0,5	0
	C_2H_6 + He	3						

Градуювання хроматографа з використанням ГДС виконують окремо для кожного компонента і за кількома точками градуювальної кривої. Для цього сума провідностей дроселів усіх компонентів при градуюванні на кожний компонент повинна бути постійною, а змінюватися одночасно в протилежних напрямках і на однакове значення повинні лише провідності в каналі компонента, на який здійснюється градуювання і в каналі газу-носія (He).

Таблиця 4 - Основні перевірювані точки градуювальних кривих хроматографа

№ точки	н-C_4H_{10}	і-C_4H_{10}	CO_2	C_3H_8	N_2	C_2H_6	CH_4
1	0	0	0	0	0	0	93
2	0,05	0,05	0,25	0,1	0,5	0,5	94
3	0,1	0,1	0,5	0,5	1	1	95
4	0,15	0,15	0,75	0,8	1,5	1,5	96
5	0,2	0,2	1	1,2	2	2	97
6	-	-	-	1,5	-	2,5	98
7	-	-	-	1,6	-	3	99

ВИСНОВКИ

Обґрунтована доцільність калібрування хроматографа природнього газу за допомогою гідродинамічного синтезатора газів. Розроблені

основні підходи до побудови таких синтезаторів газу.

Описана схема синтезатора на основні компоненти природного газу, застосування якого дає можливість точніше визначати реальний склад (природного) газу.

1. Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия : ГОСТ 5542-87.– М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1987. – 4 с. 2. Гиошон Ж. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: В 2-х частях. Ч.I / Ж. Гиошон, К. Гийемен. – М. : Мир, 1991. – 582 с. 3. Хацкевич Е.А. Контроль качества природных газов хроматографическим методом : СПб / Е. А. Хацкевич ; Б.и, 2000. – 218 с. 4. Хацкевич Е. А. Хроматографический метод определения компонентного состава природного газа / Евгений Хацкевич, Тамара Попова // Газовая промышленность. - 1999. - №4. - С.28-29. 5. Коллеров Д.К. Газоанализаторы. Проблемы практической метрологии / Д. К. Коллеров. – М. : Изд-во стандартов, 1980. – 176 с. 6. Коллеров Д. Организация метрологического контроля за газоанализаторами / Дмитрий Коллеров // Измерительная техника. - 1970. - № 10. - С. 70-74. 7. Коллеров Д.К. Метрологические основы газоаналитических измерений. (Теория и практика получения градуировочных и поверочных газов и газовых смесей) / Д. К. Коллеров – М. : Изд-во стандартов, 1967. – 396 с. 8. Заец Е.А. Статические погрешности промышленных хроматографов / Евгений Заец // Измерительная техника. - 1975. - № 6. - С. 82-85. 9. Приборы газоаналитические промышленные автоматические непрерывного действия. : ГОСТ 20220-74.– М.: Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1976. – 47 с. 10. Грязина Л. Проблема хранения чистых газов и поверочных газовых смесей / Любовь Грязина // Измерительная техника. – 1975. - № 6. - С. 82-85. 11. Теплюх З. Пристрої для встановлення рівності опору дроселів синтезатора газових сумішей [Текст] / З. Теплюх, Є. Пістун, І. Ділай // Вимірювальна техніка та метрологія. Міжвідомчий наук.-техн. збірник.– 2002. - Вип. 59. - С.178-182. 12. Теплюх З. Синтезатори газових сумішей для перевірки аналізаторів складу димових газів / Зеновій Теплюх // Методи та прилади контролю якості. –2002 - № 8. - С.83-85. 13. Измерения в промышленности : Справ. изд. в 3-х кн. Кн. 3. Способы измерения и аппаратура: Пер. с нем./ Под ред. Профоса П. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1990. – 344 с.

Поступила в редакцію 19.11.2009р.

Рекомендував до друку докт. техн. наук, проф. Мисак Й.С.