

О ходе разработки ГОСТ Р «Газ горючий природный. Определение содержания кислорода»

Т.В. Максимова, к.х.н.
Ведущий научный сотрудник
контроля качества природного газа
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Цели и задачи при разработке национального стандарта

Актуальность задачи измерения содержания кислорода

Объемная доля кислорода - 1,0 %

Молярная доля кислорода – 0,05 %

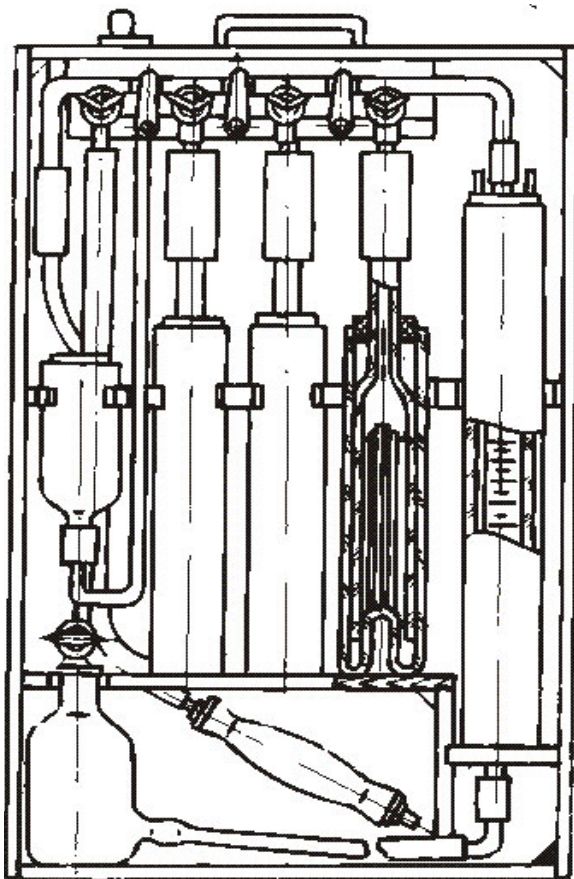
Молярная доля кислорода – 0,02 %

Молярная доля кислорода – 0,001 %

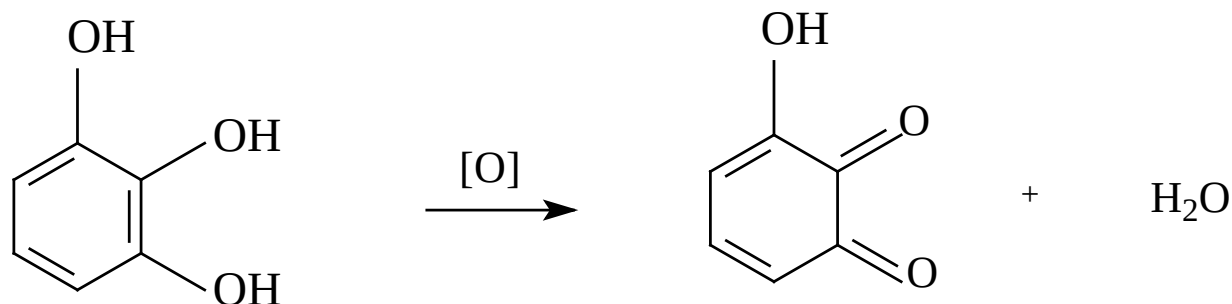
- Химический метод определения содержания кислорода в природном газе (*ГОСТ 22387.3-77 «Газы природные. Метод определения кислорода»*)
- Хроматографический метод измерения содержания кислорода в природном газе (*ГОСТ 31371.3,6,7-2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности»*)
- Электрохимический метод определения микроконцентраций кислорода (*ASTM D 7607-2011 «Standard Test Method for Analysis of Oxygen in Gaseous Fuels (Electrochemical Sensor Method)»*)
- ГОСТ Р XXXXX-201_ «Газ горючий природный. Определение содержания кислорода»

Химический метод определения содержания кислорода в природном газе

Устанавливается в ГОСТ 22387.3-77 «Газы природные. Метод определения кислорода»



Сущность метода заключается в поглощении кислорода раствором пирогаллола из природного газа, предварительно очищенного от кислых компонентов, и последующем определении объема поглощенного кислорода



*Диапазон измерений данным методом: от 0,5 до 20 % об.
Предел сходимости: 0,2 % об.*

Хроматографический метод измерения содержания кислорода в природном газе

Устанавливается в ГОСТ 31371.3,6,7-2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности»

Выполняется на колонке с молекулярными ситами 5А (СаА) и детекторе по теплопроводности (ДТП)

В существующих конфигурациях хроматографов фактически определяется сумма кислорода и аргона из-за трудностей разделения их пиков

Стандарт	Неопределенность, % мол.	Диапазон определения кислорода, % мол.
ГОСТ 31371.3	-	0,1-0,5
ГОСТ 31371.6	-	0,007-5
ГОСТ 31371.7	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005-2

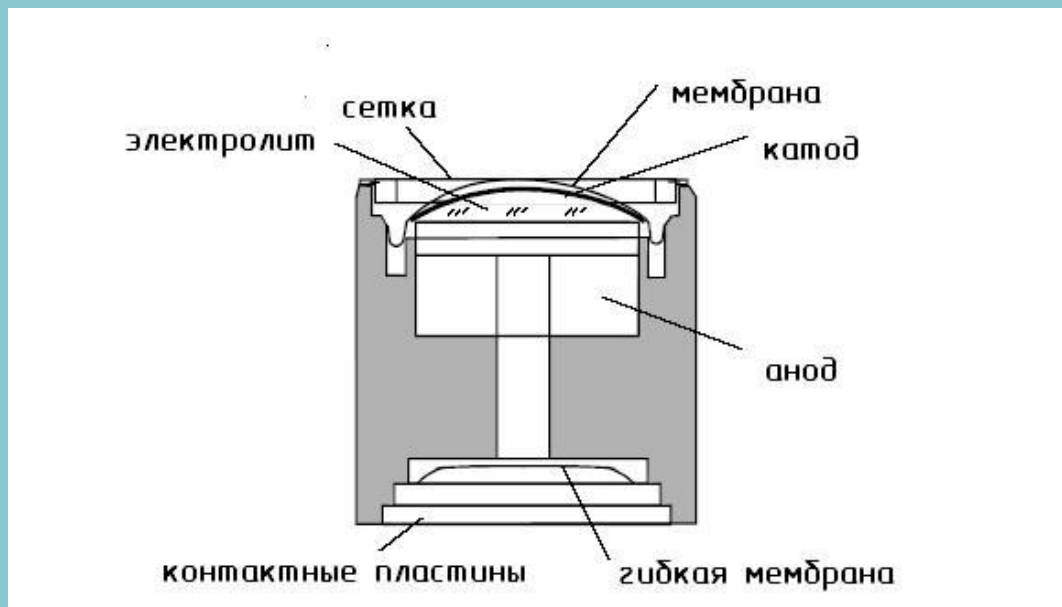
Область применения разрабатываемого стандарта

- ☐ Настоящий стандарт распространяется на газ горючий природный, поступающий с установок промышленной подготовки, подземных хранилищ газа и газоперерабатывающих заводов в магистральные газопроводы и транспортируемый по ним.
- ☐ Настоящий стандарт не распространяется на газ горючий природный, содержащий более 0,014 г/м³ сероводорода
- ☐ Настоящий стандарт устанавливает требования к выполнению измерений молярной доли кислорода электрохимическим методом в газе горючем природном в диапазоне от 0,0001 % до 0,0500 %.

Электрохимический метод определения микроконцентраций кислорода

Метод основан на изменении плотности тока, протекающего в электрохимической ячейке, при постоянно прикладываемом потенциале. Датчиком кислорода является 2-х электродный электрохимический сенсор кислорода.

Электролит –
растворы KOH,
CH₃COOK,
CH₃COOH



- Сигналом датчика является ток, который пропорционален количеству кислорода продиффундировавшего внутрь датчика.
- В отсутствие кислорода ток не генерируется.
- Ток датчика в рабочем диапазоне концентраций линейно зависит от концентрации кислорода

Реакции протекающие в электрохимической ячейке :



Мешающие факторы:

- *Кроме кислорода отклик сенсора могут вызвать сильные окислители, такие как галогены или озон*
- *Наличие в определяемом газе кислых компонентов таких как CO_2 ли сероводород*

Применяемые приборы для измерения кислорода в природном газе



Потоковый анализатор кислорода
GE Panametrics Inc. O2X1
Диапазон измерений: 0 до 25 % об.
Точность: 6 % в диапазоне 0-100 ppm.



Портативный анализатор кислорода
Advanced Instruments Inc. GPR-1200
Диапазон измерений: 0 до 1000 ppm.
Точность: 15 % в диапазоне 0-10 ppm.

Перспективные разработки для измерения кислорода в газе



**Потоковый анализатор кислорода
ООО «НПФ БАКС» АНОкс**
Диапазон измерений: 0 до 100 % об.
Точность: $(1,5+0,05 \cdot x)$ ppm.



**Портативный анализатор кислорода
ООО «НПФ БАКС» АНОкс**
Диапазон измерений: 0 до 100 % мол.
Точность: $(1,5+0,05 \cdot x)$ ppm.

Результаты измерений кислорода хроматографическим методом на объектах ЕСГ ОАО «Газпром»

Объект	Содержание кислорода, ppm	Период отбора
ГИС «Суджа»	36÷62	Май, 2013
ГИС «Писаревка»	50÷61	Апрель, 2013
ГИС «Смоленская»	47÷55	Апрель, 2013
КС «Острогожск»	58÷69	Июнь, 2013
КС «Калач»	51÷60	Июнь, 2013
КС «Александров Гай»	42÷91	Апрель, 2013
КС «Краснодарская»	41÷54	Сентябрь, 2013

Результаты измерений кислорода электрохимическим методом на объектах ЕСГ ОАО «Газпром»

Объект	Содержание кислорода, ppm	Период отбора
ГИС «Суджа»	3,9	Май, 2013
ГИС «Писаревка»	1,2	Март, 2012
ГИС «Смоленская»	3,0	Апрель, 2013
КС «Острогожск»	8,0	Июнь, 2013
КС «Калач»	10,5	Июнь, 2013
КС «Александров Гай»	2,8	Июнь, 2013
КС «Краснодарская»	6,0	Октябрь, 2013

- ✓ Первая редакция стандарта направлена на отзыв 27 дочерним обществам и организациям ОАО «Газпром»;
- ✓ Получено 107 замечаний от 14 организаций, 6 организаций согласовали проект стандарта без замечаний;
- ✓ По результатам анализа полученных замечаний подготовлена сводка отзывов;
- ✓ Исправленная по полученным замечаниям редакция проекта стандарта направлена на согласование членам Технического Комитета 52;
- ✓ В настоящее время идет подготовка отчета о НИР по результатам проведенных исследований, который будет содержать сводку отзывов на проект стандарта;
- ✓ В настоящее время проводится метрологическая экспертиза проекта стандарта и метрологическая аттестация методики выполнения измерений

- нормирование содержания кислорода в природном газе необходимо для предотвращения возможной кислородной коррозии материалов труб, особенно при значительном влагосодержании газа и наличии в газе значительных количеств сопутствующих агрессивных компонентов (сероводород, меркаптаны, диоксид углерода);
- содержание кислорода в природном газе, добываемом из недр, колеблется на уровне, сравнимом с погрешностью современных методов количественного анализа;
- основной причиной наличия значимых концентраций кислорода в природном газе является его попадание в полость газопровода при проведении пуско-наладочных или ремонтных работ на объектах добычи и магистрального транспорта.

Благодарю за внимание!