

Badanie wpływu zwiększonej zawartości wybranych związków siarki na odpowiedź detektora THT stosowanego w analizatorach ANAT-M

Influence of increased content of selected sulfur compounds on the response of the THT detector used in ANAT-M analyzers

Anna Huszał, Albert Szewczyk

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Właściwa i systematyczna kontrola procesu nawaniania jest podstawowym warunkiem zapewnienia bezpieczeństwa publicznego przy rozprowadzaniu i użytkowaniu paliw gazowych oraz zagwarantowania ciągłości procesu. Utrzymywanie stałego poziomu nawonienia gazów wymaga od operatorów sieci gazowych stałego nadzorowania procesu nawaniania. Kontrola realizowana jest m.in. poprzez pomiary stężenia środka nawaniającego w gazie. Są one ważnym i nieodłącznym elementem kontroli stopnia nawonienia paliw gazowych, mającym na celu kontrolę pracy urządzeń nawaniających poprzez weryfikację dawki środka nawaniającego czy sprawdzenie składu paliwa gazowego w dowolnym punkcie sieci dystrybucyjnej gazu. Prawidłowość prowadzenia nieprzerwanej kontroli stopnia nawonienia gazu uwarunkowana jest dostępnością i jakością przyrządów pomiarowych. Jedynym krajowym chromatograficznym analizatorem procesowym przeznaczonym do ciągłego pomiaru stężenia środka nawaniającego w paliwach gazowych jest analizator o nazwie ANAT-M. Ponieważ urządzenie to pracuje w warunkach procesowych, nienadzorowanych przez analityka, niezwykle ważne jest rozpoznanie ograniczeń dla prawidłowości jego wskazań wynikających z obecności niektórych związków w gazie. W artykule przedstawiono analizę obserwacji i wyników analiz dotyczących wpływu wybranych związków siarki oraz innych czynników na odpowiedź detektora elektrochemicznego THT stosowanego obecnie w analizatorach ANAT-M. Określono znaczenie tego wpływu dla jakości otrzymywanych wyników pomiarów stężenia THT. W ramach prac własnych INiG – PIB badaniami poddane zostały gazy zawierające związki siarki mogące występować w gazie sieciowym, takie jak: siarkowodór, merkaptan metylowy, siarczek dimetylu, a także gaz sieciowy zawierający dodatek gazów LNG i biogazu. Uzyskane wyniki badań przeanalizowano pod kątem określenia wielkości wpływu badanych parametrów na precyzję pomiarów wykonywanych analizatorem ANAT-M. Wyniki analiz omówiono w artykule.

Słowa kluczowe: oznaczanie THT, związki siarki.

ABSTRACT: Proper and systematic control of the odorization process is a basic condition for ensuring public safety in the distribution and use of gaseous fuels and for the continuity of the process. Maintaining a constant level of gas odorization requires gas network operators to constantly monitor the odorizing process. The control is carried out, among others by measuring the concentration of odorant in the gas. This is an important and inseparable element of controlling the degree of odorization of gaseous fuels, aimed at controlling the operation of odorizing devices by verifying the dose of odorizing agent or controlling the composition of gaseous fuel at any point of the gas distribution network. The correctness of uninterrupted control of the degree of gas odorization depends on the availability and quality of measuring instruments. The only process chromatographic analyzer intended for continuous measurement of the odorant concentration in gaseous fuels used on a national scale is the ANAT-M analyzer. Since this device works under process conditions, not supervised by an analyst, it is extremely important to recognize the restrictions on the correctness of its indications resulting from the presence of certain compounds in the gas. The article presents the analysis of observations and results of analyzes regarding the impact of selected sulfur compounds and other components of high-methane natural gas on the response of the THT detector currently used in ANAT-M analyzers. The significance of this influence for the quality of obtained THT concentration measurement results was determined. Gases containing sulfur compounds that may be present in the network gas, such as hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, as well as network gas containing the addition of LNG and biogas gases were tested. The obtained test results were analyzed in terms of determining the magnitude of the impact of the tested parameters on the precision of measurements performed with the ANAT-M analyzer.

Key words: determination of THT, sulfur compounds.

Autor do korespondencji: A. Huszał, e-mail: anna.huszal@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 28.11.2019 r. Zatwierdzono do druku: 02.11.2020 r.

Wstęp

Coraz wyższe standardy działania analizatorów procesowych używanych w procesach kontroli nawonienia gazu, jak również rosnące wymagania ich użytkowników, wymuszające dbałość o jakość uzyskiwanego wyniku, powodują, że zakłady gazownicze potrzebują możliwości szybkiej reakcji (i ewentualnej regulacji parametrów pracy analizatora) w przypadku stwierdzenia niewłaściwej pracy urządzenia. Stosowane obecnie na szeroką skalę w gazownictwie urządzenia kontrolne wyposażone są (poza chromatografami laboratoryjnymi) w detektory elektrochemiczne selektywne dla tetrahydrotiofenu (THT).

Idealny detektor powinien charakteryzować się nie tylko wysoką czułością i wykrywalnością, pozwalającą na rejestrowanie niewielkich ilości mierzonej substancji, ale także wysoką selektywnością. Powinien również cechować się niskim poziomem „szumów” linii zerowej, a przez to i stabilnością wskazań. Stosowane w aplikacjach przemysłowych detektory nigdy nie wykazują cech detektora idealnego, dlatego ważna jest znajomość cech poszczególnych typów detektorów i dobór odpowiedniego do danego rodzaju oznaczenia (Szczepaniak, 2011).

Dobór detektora warunkowany jest jakością rozdziału próbki na kolumnie chromatograficznej. Jeżeli następuje pełny rozdział, możliwe jest użycie zarówno detektora uniwersalnego, reagującego na wszystkie składniki mieszaniny, jak i detektora specyficznego lub inaczej selektywnego, rejestrującego tylko wybrany składnik. Jeżeli rozdział nie jest pełny, wówczas ze względu na nakładanie się pików w detektorze uniwersalnym należy zastosować detektor specyficzny dla danego składnika. Kryteria doboru detektora związane są ściśle z postawionym celem analizy, tzn. oznaczeniem wszystkich, kilku lub tylko jednego najważniejszego składnika (Pham Tuan et al., 1995; Stradiotto et al., 2003; Hayward i Thurbide, 2006; Boczkaj et al., 2010; Holewa i Szlęk, 2013; Szlęk i Holewa, 2015).

Jedną z głównych zalet chromatografii gazowej (GC) jest dostępność dużej liczby czułych detektorów, zarówno uniwersalnych, jak i selektywnych. Połączenie przez techniki GC wysokiej zdolności separacji składników próbki z ich selektywnym wykrywaniem umożliwia pomiar niskich stężeń poszczególnych związków w matrycach o coraz większej złożoności. Stosowanie detektorów selektywnych stało się w ostatnich latach bardzo popularne, ponieważ eliminują one potrzebę pracochłonnego i czasochłonnego przygotowywania próbek. Detekcja selektywna umożliwia pomiar pożądanego związku, podczas gdy inne związki koeluujące nie są wykrywane. Do selektywnego wykrywania siarki stosuje się detektor płomieniowo-fotometryczny (FPD), detektor chemiluminescencyjny (SCD), detektor emisji atomowej (AED), detektor

fotjonizacyjny (PID), detektor wychwytu elektronów (ECD), spektrometr mas (MS) i detektory działające z wykorzystaniem technik elektrochemicznych. Pojawienie się detektorów selektywnych i specyficznych znacznie uprościło analizy związków siarki w gazie, ponieważ ich zastosowanie w chromatografach gazowych pozwoliło na wyeliminowanie wpływu odpowiedzi pochodzących od poszczególnych węglowodorów (zwłaszcza C_4 – C_8). Detektory specyficzne, jak detektor FPD, pozwalają selektywnie odróżnić poszczególne pierwiastki, dając wysoki stopień pewności wyników analiz. Literatura na temat detektorów selektywnych do zastosowania w laboratoryjnych chromatografach gazowych jest dość obszerna (Nollet, 2005). Z kolei literatura dotycząca sposobów detekcji wykorzystywanych w analizatorach chromatograficznych i wskaźnikowych obejmuje głównie przykłady zastosowań różnych detektorów w produktach handlowych.

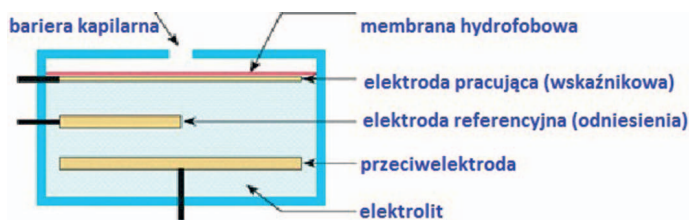
Ze względu na powszechność i szeroką skalę wykorzystania w nadzorze procesu nawaniania paliw gazowych (Laszuk, 2016; Juszczak i Szyłak-Szydłowski, 2019) detektory elektrochemiczne cieszą się szczególnym zainteresowaniem badaczy. Układ pomiarowy takiego analizatora w metodach detekcji bezpośredniej, w których gaz pomiarowy wprowadzany jest do analizatora i kierowany bezpośrednio na detektor, w żaden sposób nie jest chroniony przed oddziaływaniem czynników zewnętrznych, takich jak temperatura czy wilgotność powietrza, które mogą wpływać na jakość pomiarów. Brak rozdziału składników próbki może w takich detektorach skutkować pojawieniem się interferencji pochodzących od tych składników próbki gazowej, które ulegają reakcjom elektrochemicznym w środowisku elektrolitu wypełniającego detektor. Ten ostatni czynnik jest szczególnie ważny z punktu widzenia potencjalnych zmian w składzie gazów rozpraszanych siecią dystrybucyjną.

Zasada działania detektorów elektrochemicznych

Metoda chromatografii gazowej z detektorem elektrochemicznym charakteryzuje się szerszym zakresem oznaczanych stężeń związków siarki niż ta sama metoda z innymi detektorami selektywnymi dla związków siarki, jak np. FPD (pulsacyjny detektor fotometryczny).

Detekcja elektrochemiczna wykorzystywana jest do określenia związków aktywnych elektrochemicznie, jak THT, i znalazła powszechne zastosowanie w konstrukcji różnego typu analizatorów użytkowanych w obszarze monitorowania procesu nawaniania paliw gazowych (w tym także w analizatorze ANAT-M). Polega ona na pomiarze prądu lub ładunku powstającego w elektrochemicznej reakcji utleniania-redukcji analitu na powierzchni elektrody pracującej detektora. Pomiędzy elektrodą pracującą

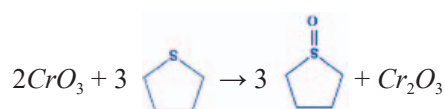
a elektrodą odniesienia (referencyjną) wytwarza się prąd proporcjonalny do stężenia oznaczanego analitu. Zmiany natężenia prądu rejestrowane są w postaci chromatogramu. Schemat typowego detektora elektrochemicznego obrazuje rysunek 1.



Rys. 1. Schemat typowego detektora elektrochemicznego (Yunusa et al., 2014; Karthikeyan et al., 2015)

Fig. 1. Diagram of a typical electrochemical detector (Yunusa et al., 2014; Karthikeyan et al., 2015)

Wykrywany gaz przechodzi przez ciekłą barierę dyfuzyjną (kapilarną), a następnie przez membranę hydrofobową dyfunduje do powierzchni elektrody pracującej, zamiennie nazywanej wskaźnikową. Membrana służy do zapobiegania wyciekaniu elektrolitu i selektywnie przepuszcza wybrane składniki oznaczanej próbki do wnętrza detektora. Jako materiały membran stosuje się różnego rodzaju polimery (teflon, polietylen, polimery silikonowe itp.). Elektrody powlekane są zwykle metalami szlachetnymi, takimi jak złoto czy platyna. Zadaniem elektrody referencyjnej jest utrzymywanie stałego potencjału pomiędzy elektrodą pracującą i odniesienia. Gdy gaz dociera do elektrody pracującej, zachodzi utlenianie lub redukcja elektrochemiczna, w zależności od rodzaju gazu. W przypadku THT sumaryczna reakcja utleniania-redukcji zachodząca w detektorze elektrochemicznym jest następująca:



Reakcja utleniania powoduje przepływ elektronów z elektrody pracującej do referencyjnej przez obwód zewnętrzny. W przypadku reakcji redukcji przepływ elektronów odbywa się w kierunku przeciwnym. Przepływy te stanowią prądy elektryczne, proporcjonalne do stężenia oznaczanego analitu. Układ elektroniczny przyrządu pomiarowego zgodnie z jego kalibracją wykrywa i wzmacnia prąd oraz skaluje moc wyjściową. Urządzenie pomiarowe wyposażone w taki detektor wyświetla stężenie gazu, na przykład w częściach na milion (ppm) lub w postaci stężenia masowego (np. mg/m³).

Rozmiar, komponenty czy konstrukcja detektora elektrochemicznego zależą od jego przeznaczenia. Skład elektrolitu i materiał elektrod wybierany jest na podstawie reaktywności chemicznej oznaczanego gazu. Przez staranny dobór elektrolitu i/lub elektrody pracującej można osiągnąć wyższą

selektywność detektora względem oznaczanego gazu, ale jego czułość może zostać zmniejszona. Selektywność detektora w stosunku do wybranych związków można również zwiększyć poprzez wykorzystanie odpowiedniego filtra. Umieszcza się go bezpośrednio za membraną. Najczęściej stosowanym filtrem jest węgiel aktywowany, który zatrzymuje (nie przepuszcza do wnętrza detektora) większość związków, z wyjątkiem jednak tlenu węgla i wodoru.

Dość często ostateczny projekt detektora to kompromis między różnymi parametrami jego działania. Najczęstszym błędem w postrzeganiu detektorów elektrochemicznych jest przekonanie, że wszystkie są takie same. Wygląd detektorów elektrochemicznych używanych do wykrywania różnego rodzaju gazów może być podobny, podczas gdy w rzeczywistości ich funkcjonalność jest odmienna. W związku z tym można oczekiwać innej czułości, selektywności, czasu reakcji i żywotności od każdego z nich. Wszystkie elementy detektora odgrywają kluczową rolę w określaniu ich ogólnej charakterystyki.

Detektory stosowane w rutynowych kontrolach nawonienia gazów ziemnych

Elektrochemiczne detektory (zamienna nazwa: sensory) gazowe, najczęściej stosowane w praktyce do pomiarów stężenia nawoniacza w gazie, są ogniwami galwanicznymi, których zasadę działania opisano powyżej. Elektrolit w ogniwach może być zarówno w formie ciekłej (ang. *liquid electrolyte sensors*; ograniczenie stosowania do pomiarów laboratoryjnych), jak i stałej (ang. *solid-state electrochemical sensors*; możliwe zastosowania terenowe lub procesowe).

Dużą zaletą elektrochemicznych detektorów gazowych jest ich wysoka selektywność oraz szeroki zakres pomiarowy stężenia oznaczanego składnika próbki. W porównaniu z takimi technikami jak metody optyczne, akustyczne czy chromatograficzne (Holewa i Szlęk, 2013; Szlęk i Holewa, 2015) wykrywanie „elektrochemiczne” (w rozumieniu detekcji bezpośredniej) jest najpopularniejszą techniką monitorowania gazów, w tym także nawonionych gazów ziemnych. Kluczowymi zaletami detekcji elektrochemicznej, decydującymi o jej popularności, są wysoka jak na metody bezpośrednie rozdzielczość, selektywność, detekcja na poziomie ppm i niskie koszty inwestycyjne w porównaniu z innymi technikami (Yunusa et al., 2014).

Podstawową wadą detektora elektrochemicznego jest stopniowy spadek czułości w czasie. Ma to związek z osadzaniem się trwałych produktów reakcji elektrochemicznej na powierzchni elektrody pracującej (zmniejszanie się dostępnej powierzchni elektrody). W wyniku tych przemian spada efektywność reakcji zachodzącej na elektrodzie, a żywotność detektora jest ograniczona.

Ograniczeniem dla stosowania detektorów elektrochemicznych są głównie wilgotność i temperatura. Porowata bariera dyfuzyjna przepuszcza cząsteczki pary wodnej, absorbowane w elektrolicie w warunkach ich wysokiego ciśnienia parcjalego. Nagłe zmiany wilgotności gazu powodują zakłócenia sygnału detektora. Stopień przenikania cząsteczek pary wodnej zależy od temperatury otoczenia i warunków względnej wilgotności. W warunkach stałej wilgotności w zakresie od 15% do 90% RH (dopuszczalna względna wilgotność otoczenia) nie powinny następować zakłócenia sygnału. Przy pomiarze ciągłym w warunkach wysokiej temperatury i wysokiej wilgotności: 90% do 100% RH cząsteczki wody powoli dyfundują do wewnątrz detektora. Jednak kondensacja wody w układzie jest szkodliwa tylko wtedy, gdy wzrost objętości pynu przekracza wolną przestrzeń w obudowie detektora i rozcieńczony elektrolyt wycieka. Z kolei w przypadku pomiarów w warunkach niskiej wilgotności: od 0% do 15% RH i niskich temperatur cząsteczki wody dyfundują na zewnątrz detektora. Problem pojawia się, gdy objętość elektrolytu zmniejszy się o ponad 40%. W takiej sytuacji spada czułość detektora, a obudowa i uszczelki narażone są na uszkodzenie wskutek działania bardzo stężonego elektrolytu.

Detektory elektrochemiczne są bardzo wrażliwe na wahań temperatury. Temperatura robocza powinna być utrzymywana na możliwie stałym poziomie, aby uzyskać najlepszą wydajność detektora. Detektory wymagające do prawidłowej pracy stosunkowo wysokiej temperatury roboczej są używane w warunkach przemysłowych. Ekstremalne zmiany temperatury otoczenia stanowią przyczynę zmian temperatury detektora, co wpływa na przebieg linii bazowej (w punkcie zero) sygnału detektora.

Badania własne INiG – PIB

Od wielu lat w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB prowadzone są w ramach prac własnych badania nad wpływem różnych czynników na prawidłowość działania detektorów elektrochemicznych. Dzięki wykonanym do tej pory eksperymentom udało się doświadczać zweryfikować hipotezę, że poziom linii bazowej, rejestrowanej jako odpowiedź detektora elektrochemicznego selektywnego dla związków siarki, wzrasta wykładniczo wraz ze wzrostem temperatury. Poziom odpowiedzi detektora rośnie dwukrotnie przy wzroście temperatury o 10°C. W rezultacie duża zmiana temperatury powoduje przesunięcie punktu zerowego. W przypadku

gdy pomiary wymagają dużej dokładności, szczególnie przy niskich stężeniach, zmiana punktu zerowego może znacząco zmienić wynik pomiarów. Stąd wynika konieczność stabilizacji temperatury całego układu pomiarowego, w którym stosuje się detektor elektrochemiczny.

Wysoka czułość detektorów elektrochemicznych może powodować praktyczne problemy w ich użytkowaniu, dając podobną odpowiedź na obecność różnych gazów w badanej matrycy. Przeprowadzone przez Zakład Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB badania wpływu zwiększonej ilości związków siarki w gazie sieciowym na pracę detektora selektywnego dla THT typu THT 3E 50 wykazały brak interferencji pochodzących od siarkowodoru i merkaptanu metylu (Szewczyk, 2018). Odnotowano brak wpływu zawartości siarkowodoru w gazie sieciowym na poziomie do 20 ppm na jakość pomiaru i poprawność wyniku stężenia THT, niezależnie od okresu eksploatacji detektora. Doniesienia producentów detektorów selektywnych dla związków siarki w zakresie wpływu obecności interferentów w badanym gazie na czułość detektorów nie są porównywalne, a odmienna czułość detektorów na interferencje uzależniona jest zapewne od budowy samego detektora.

W tabeli 1 przedstawiono dostępne dane jednego z producentów detektorów selektywnych dla THT dotyczące interferencji wybranych związków siarki obecnych w gazie na ich odpowiedź (określanych czasami jako wrażliwość krzyżowa).

Tabela 1. Deklarowana przez producenta detektorów THT 3 E50 wrażliwość na zanieczyszczenia gazowe (związki siarki), T = 20°C (City Technology, 2019)

Table 1. Sensitivity to gaseous pollutants (sulfur compounds), declared by the manufacturer of THT 3 E50 detectors, T = 20°C (City Technology, 2019)

Gaz badany	Stężenie w próbce	Odczyt detektora (identyfikowany jako THT) [mg/m ³]
Ditlenek węgla, CO ₂	5000 ppm	0
Tlenek węgla, CO	100 ppm	2
Siarczek węgla, CS ₂	1%	10
Etylen, C ₂ H ₄	1%	tak nie określono wartości liczbowej
Węglowodory	rzęd wielkości: %	0
Wodór, H ₂	1%	0
Siarkowodór, H ₂ S	20 ppm	0*
Izopropanol, C ₃ H ₈ O	200 ppm	400
Metan, CH ₄	100%	0
Azot, N ₂	100%	0
Merkaptan tert-butyłowy, (CH ₃) ₃ CSH	10 mg/m ³	10

* Z wbudowanym filtrem; ciągłe narażenie na wysoki poziom interferenta może obniżyć wydajność filtra.

Deklarowany odczyt detektora powoduje przekłamanie wyniku odczytywanego przez wyposażone w niego urządzenie pomiarowe. Zarejestrowany sygnał interferenta przypisywany jest THT i rejestrowany w postaci stężenia masowego tego związku. Jest to tzw. ujemny wynik dodatni pomiaru. Wobec możliwości wystąpienia tego typu zakłóceń nieliczni producenci urządzeń pomiarowych mających wbudowany detektor elektrochemiczny zalecają jego sprawdzenie na gazie niezawierającym środka nawaniającego w celu weryfikacji braku potencjalnych zakłóceń pomiaru.

Deklaracje producentów detektorów pod względem ich wrażliwości na obecność siarki w gazie badanym nie są spójne. W zależności od producenta zawartość związków siarki w gazie może nie powodować przekłamania wyniku pomiaru THT (dotyczy detektorów stosowanych w analizatorach ANAT-M) lub zawyżać wynik nawet o 10 mg/m^3 . Zawyżenie odczytu stężenia THT może stanowić zagrożenie dla bezpieczeństwa użytkownika paliw gazowych w sytuacjach prowadzenia kontroli procesu nawonienia opartej jedynie na monitorowaniu poziomu THT w gazie. Przy średnim poziomie stężenia tego nawaniaacza w gazie wynoszącym 25 mg/m^3 zawyżenie wyniku o 10 mg/m^3 prowadzi bowiem do aż 40-procentowego błędu pomiaru THT. Taka sytuacja skutkuje błędną interpretacją pozornie właściwego poziomu nawonienia gazu sieciowego.

Tabela 2. Deklarowana przez producenta urządzeń pomiarowych THT z detektorem elektrochemicznym wrażliwość na zanieczyszczenia gazowe, $T = 20^\circ\text{C}$ (Sewerin, 2016)

Table 2. Sensitivity to gaseous pollutants declared by the manufacturer of THT measuring devices with an electrochemical detector, $T = 20^\circ\text{C}$ (Sewerin, 2016)

Gaz badany	Stężenie w próbce	Odczyt urządzenia (identyfikowany jako THT) [mg/m^3]
Ditlenek węgla, CO_2	5000 ppm	0
Tlenek węgla, CO	100 ppm	2
Tlenosiarczek węgla, COS	1% (V/V)	10
Eten, C_2H_4	1% (V/V)	tak nie określono wartości liczbowej
Węglowodory	100% (V/V)	0
Wodór, H_2	1% (V/V)	>200
Siarkowodór, H_2S	20 ppm	0
Izopropanol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	200 ppm	400
Metan, CH_4	100% (V/V)	0
Azot, N_2	100% (V/V)	0
Merkaptan tert-butyłowy, $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$	10 mg/m^3	10
Glikol trietylenowy, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$	rzęd wielkości: ppm	tak nie określono wartości liczbowej

Dla porównania z danymi producentów wybranych detektorów elektrochemicznych THT dotyczącymi ich wrażliwości na obecność interferentów w próbce – w tabeli 2 przedstawiono przykład interferencji zidentyfikowanych przez producenta urządzeń pomiarowych, w których te detektory są stosowane. W przypadku pojawienia się w gazie związków siarki na poziomie około 0,1% (V/V) możliwy jest odczyt urządzenia wskazujący, że stężenie THT w gazie wynosi o 10 mg/m^3 więcej niż w rzeczywistości. Niestety większość producentów detektorów elektrochemicznych (jak w tabeli 3) nie zwraca uwagi użytkownika na potencjalny problem z prawdziwością otrzymanego wyniku, wynikający np. ze wzrostu zawartości związków siarki w gazie. Przypadek ten dotyczy również producenta detektorów elektrochemicznych stosowanych w analizatorach ANAT-M.

Analizator ANAT-M

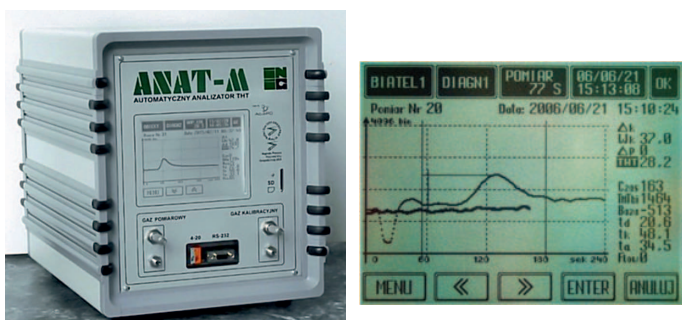
Urządzenie ANAT-M jest chromatograficznym analizatorem procesowym do pomiaru stężenia THT w gazie, spełniającym wszystkie wymagania stawiane tego typu urządzeniom (McLennan i Kowalski, 2012). Posiada system zdalnego sterowania pracą, systemy stabilizacji temperatur układów pomiarowych oraz dedykowane oprogramowanie diagnostyczne i interpretacyjne, ułatwiające obsługę urządzenia. Konstrukcja analizatora oparta jest na podzespołach przeznaczonych do pracy w przemysłowym zakresie temperatur otoczenia (od -15°C do $+35^\circ\text{C}$).

Wykonanie całego cyklu analizy kończy się wyświetleniem wyniku pomiaru w postaci liczbowej [mg/m^3] i graficznej oraz zapisaniem go do pamięci urządzenia. Wynik dostępny jest też w postaci cyfrowej za pomocą protokołu Gaz-Modem 2, a także w postaci analogowej. Archiwum pomiarów jest tworzone w sposób automatyczny w wewnętrznej, „nieulotnej” pamięci analizatora.

Analizator pokazany na rysunku 2 jest przystosowany do przekazywania wyników wykonywanych pomiarów, jak i własnych parametrów pracy w systemie telemetrii, co umożliwia zdalną, bieżącą kontrolę poziomu stężenia THT w gazie sieciowym w okresie całodobowym. Dostosowany jest on do pracy według standardów polskiej telemetrii. Dane pomiarowe przekazywane są do centrów dyspozytorskich i integrowane z istniejącymi systemami telemetrycznymi (np. z systemem TelWin lub innym typu SCADA).

W celu zapewnienia bezpieczeństwa i wiarygodności pomiarów analizator ma zaprogramowane stany alarmowe wykrywane przez wewnętrzny

komputer. Rozbudowana autodiagnostyka pracy analizatora umożliwi natychmiastową programową reakcję na stany alarmowe i awaryjne urządzenia.



Rys. 2. Analizator ANAT-M z widokiem ekranu dostępnego z panelu czołowego

Fig. 2. The ANAT-M analyzer with the view of the screen accessible from the front panel

Urządzenie posiada detektor elektrochemiczny typu THT3E50 selektywny dla THT. Wrażliwość detektora na interferencje pochodzące od związków siarki, deklarowaną przez jego producenta, przedstawia tabela 1. Jest to analizator przeznaczony wyłącznie do pomiarów THT (zaimplementowana tylko 1 metoda pomiarowa) w warunkach procesowych.

ANAT-M jest w pełni automatycznym urządzeniem pomiarowym. Wszystkie czynności związane z analizą: pobór i pomiar próbki gazu sieciowego, kalibracja gazem wzorcowym, stabilizacja temperatur detektora i kolumny, są realizowane w cyklu automatycznym.

Badania analizatora ANAT-M w kierunku identyfikacji interferencji

Pomiary sprawdzające wpływ interferencji od wybranych składników gazu ziemnego na pracę detektora analizatora ANAT-M zostały wykonane w 4 konfiguracjach wyposażenia analizatorów:

- I konfiguracja – analizator ANAT-M z 10-letnim detektorem i 10-letnią kolumną;
- II konfiguracja – analizator ANAT-M z nowym detektorem i 10-letnią kolumną;
- III konfiguracja – analizator ANAT-M z nowym detektorem i nową kolumną;
- IV konfiguracja – analizator ANAT-M z 6-letnim detektorem i nową kolumną.

Skład gazów testowych był następujący:

- gaz ziemny wysokometanowy – oznaczony dalej jako gaz E;
- mieszanina gazu E z siarkowodorem o stężeniu $0,2 \pm 0,02 \text{ mg H}_2\text{S/m}^3$;

- mieszanina gazu E z siarkowodorem o stężeniu $3,5 \pm 0,35 \text{ mg H}_2\text{S/m}^3$;
- mieszanina gazu E z merkaptanem metylovym o stężeniu $0,6 \pm 0,06 \text{ mg MeSH/m}^3$;
- mieszanina gazu E z merkaptanem metylovym o stężeniu $1,16 \pm 0,12 \text{ mg MeSH/m}^3$;
- mieszanina gazu E z gazem LNG (ok. 30% V/V) i siarkowodorem o stężeniu $0,49 \pm 0,05 \text{ mg H}_2\text{S/m}^3$;
- mieszanina gazu E z gazem LNG (ok. 30% V/V) i siarkowodorem o stężeniu $1,38 \pm 0,14 \text{ mg H}_2\text{S/m}^3$;
- mieszanina gazu E z około 10- i 30-procentową V/V zawartością biogazu pochodzenia rolniczego;
- mieszanina gazu E z merkaptanem metylovym o stężeniu $5,16 \pm 0,52 \text{ mg MeSH/m}^3$;
- mieszanina gazu E z THT o stężeniu $19,6 \pm 0,44 \text{ mg MeSH/m}^3$ i merkaptanem metylovym o stężeniu $5,74 \pm 0,57 \text{ mg MeSH/m}^3$;
- mieszanina gazu E z siarczkiem dimetylu (DMS) o stężeniu $110 \pm 11 \text{ mg DMS/m}^3$ i THT o stężeniu $79,5 \pm 0,29 \text{ mg THT/m}^3$;
- mieszanina gazu E z DMS ($110 \pm 11 \text{ mg DMS/m}^3$) i THT ($79,5 \pm 0,29 \text{ mg THT/m}^3$);

gdzie:

H_2S – siarkowodór,

MeSH – merkaptan metylu,

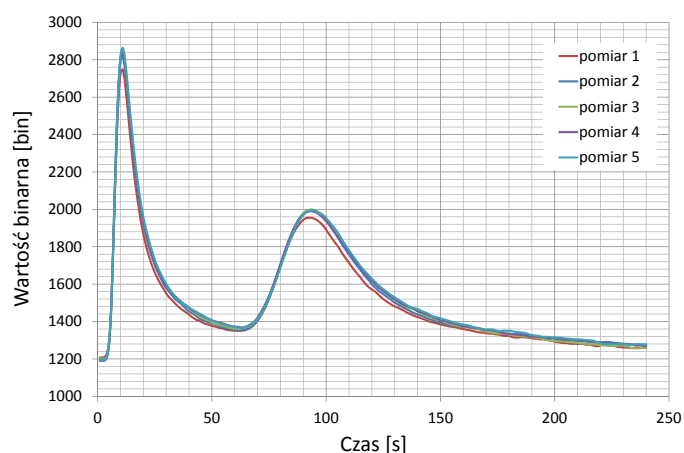
DMS – siarczek dimetylu.

Gazy użyte do przygotowania mieszanin testowych odznaczały się zawartością metanu wynoszącą 97,5% mol/mol – gaz wysokometanowy E i 84,3% mol/mol – gaz LNG oraz 52,6% mol/mol – biogaz rolniczy. Gazy E i LNG nie miały w swoim składzie związków siarki, z kolei biogaz rolniczy zawierał zwiększoną ilość siarkowodoru, przekraczającą dopuszczalne normy i wynoszącą około $140 \text{ mg H}_2\text{S/m}^3$. Wartości stężeń związków siarki w badanych gazach zostały dobrane na podstawie ich przewidywanej zawartości w gazie sieciowym oraz zgłoszeń zakładów gazowniczych o stwierdzonym składzie gazu w sieci dystrybucyjnej.

Interpretacja wyników badań wpływu obecności związków siarki na jakość wskazań analizatora ANAT-M przeprowadzonych dla mieszanin gazowych zawierających THT opierała się na: ocenie poprawności wyznaczonej średniej wartości stężenia THT w gazie w odniesieniu do wartości referencyjnej (zamiennie: odniesienia), porównaniu współczynników kalibracji oraz określeniu błędów względnych. W pomiarach wykonanych dla wszystkich badanych mieszanin gazowych sprawdzano także poprawność kształtu i umiejscowienie wykresów w oknie pomiarowym analizatora oraz wysokości pików otrzymanych na chromatogramach analizatora ANAT-M. Biorąc pod uwagę zasadę oznaczania przez analizator ANAT-M wartości stężenia THT w badanych gazach, to właśnie wysokości

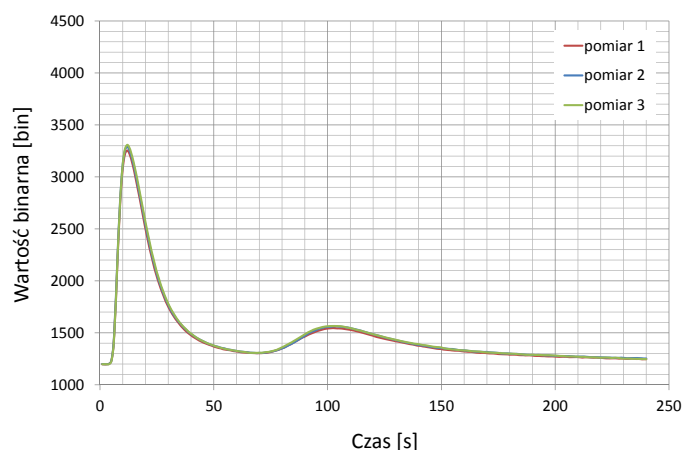
pików kalibracyjnego oraz pomiarowego są parametrami kluczowymi dla poprawności wyników pomiarów.

Wpływ obecności związków siarki w gazie na jakość



Rys. 3. Przebieg odpowiedzi detektora THT w nowym analizatorze ANAT-M (III konfiguracja) na obecność merkaptanu metylu ($5,74 \pm 0,57$ mg MeSH/m³) w nawonionym gazie grupy E

Fig. 3. The course of the THT detector response in the new ANAT-M analyzer (III configuration) to the presence of methyl mercaptan (5.74 ± 0.57 mg MeSH/m³) in the odorized natural gas



Rys. 4. Przebieg odpowiedzi detektora THT w używanym analizatorze ANAT-M (IV konfiguracja) na obecność merkaptanu metylu ($5,74 \pm 0,57$ mg MeSH/m³) w nawonionym gazie grupy E

Fig. 4. The course of the THT detector response in the used ANAT-M analyzer (IV configuration) to the presence of methyl mercaptan (5.74 ± 0.57 mg MeSH/m³) in the odorized natural gas

Tabela 3. Zestawienie wybranych wyników pomiarów wykonanych analizatorami ANAT-M dla mieszanin nawonionego gazu ziemnego E z merkaptanem metylu

Table 3. Summary of selected measurement results made with ANAT-M analyzers for the mixture of the odorized natural gas with methyl mercaptan

Konfiguracja analizatora ANAT-M	I	II	III	IV
Zawartość MeSH [mg/m ³]	$5,74 \pm 0,57$			
Wartość średnia oznaczonego stężenia THT [mg/m ³]	$18,1 \pm 0,6$	$18,8 \pm 0,5$	$19,2 \pm 0,3$	$19,9 \pm 0,4$
Wartość średnia błędów względnego [%]	-7,6	-4,3	-2,1	1,5
Wartość odniesienia dla THT [mg/m ³]	$19,6 \pm 0,4$			

wskazań analizatora ANAT-M przedstawiono na przykładzie merkaptanu metylu. Na rysunkach 3 i 4 zilustrowano wpływ dodatku merkaptanu metylu (MeSH) do nawonionego gazu ziemnego wysokometanowego (E) na odczyty wskazań analizatora ANAT-M nowego (III konfiguracja) i użytkowanego (IV konfiguracja). Na obu wykresach widoczne są piki pochodzące zarówno od merkaptanu MeSH (pik 1), jak i od THT (pik 2). Przebieg chromatogramów wskazuje na zwiększoną czułość sensora THT w stosunku do merkaptanu metylowego uwidocznioną wysokością pików pochodzących od MeSH. Pomimo takiego przebiegu wykresów piki od obu związków nie nakładają się na siebie, a pik od tetrahydrotiofenu umiejscowiony jest prawidłowo w oknie retencyjnym. Pozwala to na jego poprawną identyfikację przez program analizatora ANAT-M i nie wpływa na jakość uzyskiwanego wyniku pomiaru dla badanych stężeń MeSH. W przypadku pomiarów THT w gazach zawierających inne związki siarki również można zaobserwować analogiczną zwiększoną czułość sensora THT bez wpływu na wynik pomiaru dla wyznaczonych wartości granicznych stężeń tych związków (wskazanych w rozdziale *Wnioski z przeprowadzonych badań*). Powyższe obserwacje dotyczą analizatorów eksploatowanych nie dłużej niż przez okres 6 lat.

Dla analizatora ANAT-M przyjmuje się za poprawne wyniki wskazań, których dokładność mieści się w zakresie $\pm 7\%$ błędów względnego. Przedstawione w tabeli 3 przykładowe wyniki pomiarów stężenia THT uzyskane analizatorami ANAT-M w poszczególnych konfiguracjach mieszczą się w tym obszarze, co potwierdza poprawność wskazań analizatora ANAT-M w przypadku obecności w gazie sieciowym zwiększonych zawartości merkaptanu metylowego.

Wnioski z przeprowadzonych badań

Wyniki badań wpływu interferencji pochodzących od zwiększonej zawartości wybranych związków siarki w gazie na odpowiedź detektora THT typu THT3E50, stosowanego w analizatorach ANAT-M, pozwoliły stwierdzić, że obecność siarkowodoru w gazie sieciowym na poziomie do 3,5 mg/m³ nie ma negatywnego wpływu na jakość i poprawność wyniku stężenia THT, niezależnie od okresu eksploatacji detektora. Podobnie w obecności niskich stężeń siarkowodoru (do 1,38 mg/m³) w gazie sieciowym zawierającym dodatek do 30% V/V gazu LNG oznaczenia THT charakteryzują się nie pogorszoną dokładnością

(w stosunku do oznaczeń w gazie niezawierającym dodatku siarkowodoru), niezależnie od okresu eksploatacji detektora. Dodatek nawet 30% V/V biogazu rolniczego o zwiększonej zawartości siarkowodoru ($> 100 \text{ mg/m}^3$) do gazu sieciowego nie wpływa także na możliwość wykonywania prawidłowych pomiarów i poprawność oznaczania zawartości THT, niezależnie od okresu eksploatacji detektora.

Występowanie w gazie merkaptanu metyloвого w stężeniach nieprzekraczających $5,74 \text{ mg MeSH/m}^3$ wpływa widocznie na czułość detektora, zwłaszcza w przypadku detektorów eksploatowanych długookresowo. Dla analizatorów ANAT-M eksploatowanych nie dłużej niż 6 lat nie ma ono jednak wpływu na poprawność wyniku oznaczania stężenia THT.

Należy podkreślić, że prawidłowo eksploatowany i serwisowany detektor analizatora ANAT-M (bez przekroczenia dopuszczalnego przez producenta okresu eksploatacji) pozwala na prowadzenie analiz zawartości THT w gazie sieciowym E zawierającym związki siarki takie jak H_2S , MeSH, DMS, których obecność nie wpływa na dokładność wskazań analizatora (dokładność wskazań mieści się w zakresie $\pm 7\%$ błędu względnego).

Artykuł powstał na podstawie wyników pracy statutowej pt. *Badania wpływu wodoru na pracę analizatorów ANAT-M* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW, nr zlecenia: 0088/WN/2019, nr archiwalny: DK-4100-0088/2019, oraz pracy własnej pt. *Badanie wpływu zwiększonej zawartości wybranych związków siarki na odpowiedź detektora THT stosowanego w analizatorach ANAT-M* – nr zlecenia: 1824/WN/2018, nr archiwalny: DK-5100-0487/2018.

Literatura

- Boczkaj G., Kamiński M., Przyjazny A., 2010. Process Control and Investigation of Oxidation Kinetics of Postoxidative Effluents Using Gas Chromatography with Pulsed Flame Photometric Detection (GC-PFPD). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(24): 12654–12662. DOI: 10.1021/ie100939x.
- City Technology, 2019. <<https://www.citytech.com/en-gb>> (dostęp: październik 2019).
- Hayward T.C., Thurbide K.B., 2006. Characteristics of Sulfur Response in a Micro-flame Photometric Detector. *J. Chrom. A*, 1106: 66–70.
- Holewa J., Szłęk M., 2013. Ocena jakości gazów palnych. *Nafta-Gaz*, 6: 450–454.
- Juszczak M., Szyłak-Szydłowski M., 2019. Chromatographic Examinations in the Gas Network Odourised by Tetrahydrothiophene. *Ecol. Chem. and Eng. S*, 26(2): 265–277. DOI: 10.1515/eces-2019-0019.

- Karthikeyan S., Pandya H.M., Sharma M.U., Gopal K., 2015. Gas Sensors: A Review. *J. Environ. Nanotechnol.*, 4(3): 1–14. DOI: 10.13074/jent.2015.12.153163.
- Laszuk W., 2016. Problematyka wyznaczania i aktualizacji obszarów rozliczeniowych ciepła spalania oraz obszarów nawaniania z wykorzystaniem urządzeń do zdalnego pomiaru parametrów jakościowych. *Nafta-Gaz*, 8: 651–659. DOI: 10.18668/NG.2016.08.10.
- McLennan F., Kowalski B.D., 2012. Process Analytical Chemistry. *Springer Science & Business Media*. ISBN-10: 9401042624.
- Nollet L.M.L., 2005. Chromatographic Analysis of the Environment. Third Edition. *CRC Press*. ISBN: 1420027980, 9781420027983.
- Pham Tuan H., Janssen J.G.M., Cramers C.A.M.G., Kuiper-Van Loo E.M., Vlap H., 1995. Evaluation of the performance of various universal and selective detectors for sulfur determination in natural gas. *J. High Resolut. Chrom.*, 18(6): 333–342. DOI: 10.1002/jhrc.1240180603.
- Sewerin, 2016. EX-TEC OD 4 / GM 4. Operating Instructions. <https://www.sewerin.com/fileadmin/redakteure/BEA/en/beat_od4_gm4_en.pdf> (dostęp: październik 2019).
- Stradiotto N.R., Yamanaka H., Zanoni M.V.B., 2003. Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14(2): 159–173. DOI: 10.1590/S0103-50532003000200003.
- Szczepaniak W., 2011. Metody instrumentalne w analizie chemicznej. *Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa*. ISBN 978-83-01-14210-0.
- Szewczyk A., 2018. Badanie wpływu zwiększonej zawartości wybranych związków siarki na odpowiedź detektora THT stosowanego w analizatorach ANAT-M. *Praca własna INiG – PIB; nr zlec. 1824/WN/2018, Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.
- Szłęk M., Holewa J., 2015. Optymalizacja metody oznaczania zawartości związków siarki występujących w paliwach gazowych. *Nafta-Gaz*, 5: 308–313.
- Yunusa Z., Hamidon M.N., Kaiser A., Awang Z., 2014. Gas Sensors: A Review. *Sensors & Transducers*, 168(4): 61–75.



Dr Anna HUSZAŁ
Adiunkt; kierownik Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: anna.huszal@inig.pl



Mgr inż. Albert SZEWCZYK
Specjalista inżynierjno-techniczny
Zakład Nawaniania Paliw Gazowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: szewczyka@inig.pl