

微型色谱仪研制及天然气泄漏检测应用

陈海永, 侯贤祥, 王栋, 赵彬彬, 鲁智高

(汉威科技集团股份有限公司, 郑州市 450001)

摘要: 在天然气泄漏检测中, 地下沼气对天然气管道泄漏检测具有干扰性, 可能造成误判, 导致无效开挖, 浪费人力物力。为此, 采用基于色谱分离原理和半导体传感器检测相结合的技术, 开发出一种新型微型色谱仪, 可有效区分是天然气泄漏还是沼气干扰。该仪器对乙烷气体识别的最低检测限为 $10\text{ }\mu\text{mol/mol}$, 具有测量精度高、稳定可靠等优点, 可大规模推广到天然气管道泄漏检测的应用中。

关键词: 天然气泄漏; 巡检; 乙烷分析; 色谱分离; 半导体传感器

Development of Ethane Identification Instrument and Application of Natural Gas Leak Detection

CHEN Haiyong, Hou Xianxiang, Wang Dong, ZHAO Binbin, LU Zhigao, ZHANG Huajie

(Hanwei Technology Group Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In the detection of natural gas leakage, marsh gas has interference to the detection of natural gas pipeline leakage, which may cause misjudgment, lead to ineffective excavation and waste human and material resources. For this reason, a new type of ethane identification instrument is developed based on the combination of chromatographic separation principle and semiconductor sensor detection technology, which can effectively distinguish between natural gas leakage or marsh gas interference. The minimum detection limit of the identification instrument for ethane gas is $10\text{ }\mu\text{mol/mol}$, which has the advantages of high accuracy, stability and reliability, and can be widely applied to the leakage detection of natural gas pipelines.

Keywords: natural gas leakage; inspection; ethane analysis; chromatography separation; semiconductor sensor

1 引言

近年来,我国各地煤气中毒、天然气爆炸事故时有发生。因此,如何实现天然气泄漏的快

速、准确检测成为人们越来越普遍关注的问题^[1-2]。随着半导体激光器技术^[3-4]、声波泄漏检测技术^[5-6]、传感器技术以及通信技术、控制技术、神经网络预测等技术的发展,城市管道泄漏检测以及定位技术有了较好的发展^[7]。各类检漏仪器发现疑似漏点后,在后期抢险维护工作中,时常困扰操作人员的一个主要问题就是如何快速准确地区分泄漏点是沼气还是天然气,如果做出错误判断,会造成无效开挖,浪费大量人力物力。

气相色谱法是对烷烃类气体分析的常用方法,传统色谱分析仪虽然具有乙烷辨识能力,但体积大、功耗高、离线分析,无法快速响应现场需求。微气相色谱检测技术是一种将传统气相色谱检测技术、微流控芯片和传感器技术结合起来,以实现气相色谱检测系统小型化、便捷化的技术方法^[8-10]。

目前国外天然气检测仪器公司推出了基于气相色谱分析技术的乙烷辨识仪,用以区分沼气与天然气^[11-13]。我司开发的一种具有基于色谱分离技术和半导体传感器技术相结合的手持式分析乙烷辨识仪,是一款专用于天然气管道泄漏巡检和乙烷气体辨识的微型气相色谱检测仪。

2 系统设计

2.1 系统原理

微色谱乙烷辨识仪基于气相色谱分析原理,利用待分离的各种物质在两相中的分配系数、吸附能力、亲和能力等的不同来进行分离。由于混合物中各组分在性质和结构上的差异,因此,与固定相之间产生的作用力的大小、强弱不同。随着流动相的流动,混合物在两相间经过反复多次的分配平衡,使得各组分被固定相保留时间不同,从而按一定次序由固定相中依时间顺序先后流出,然后用传感器对流出组分依次检测。

为了满足对沼气的常温检测和手持操作需求,研发一种新型的微型气相色谱仪气路流程^[14]和不同于常规色谱柱形态的“芯片式色谱柱”^[15]。

2.2 系统组成

为满足小型便携的使用需求,研发一种简易的气相色谱系统^[15],具备样品预处理、样品取样、样品分离和数据解析的功能,可适用于微型色谱分析仪器。系统无需外置气源,直接采用气泵抽取洁净环境空气作为载气。专用色谱柱具有体积小,常温下正常使用的特点。检测器采用半导体传感器,并可根据其它检测对象进行更换传感器。仪器基于色谱分离技术和传感器检测技术相结合的原理,实现常温分离检测。仪器结构组成如图 1 所示,由金属快插进样口、精密过滤器、微型空气泵、压力传感器、电磁三通阀、具有专利权的芯片式色谱柱和

高灵敏度半导体传感器组成,采用运行在嵌入式软件平台上的算法解析图谱数据得到最终结果。

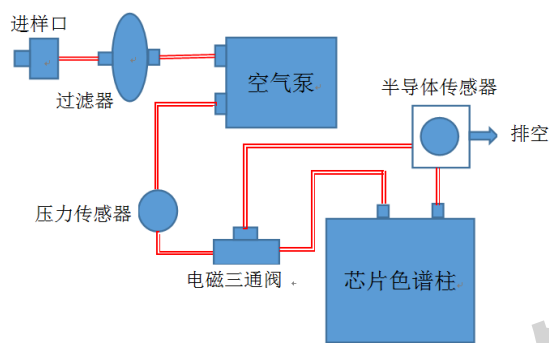


图1 乙烷气体分析仪结构组成

2.3 芯片色谱柱设计

“芯片式”色谱柱结构，外壳上设置有进气口和出气口，外壳内设置有进气通道、空气通道、色谱柱通道和电磁三通阀；进气口通过进气通道连通所述电磁三通阀的进气端，电磁三通阀的出气端一通过空气通道连通所述出气口，电磁三通阀的出气端二通过色谱柱通道连通出气口。

该色谱柱设计是通过电磁三通阀进行气路的切换，无需另外附加进气装置；色谱柱通道为 S 形结构，减小了色谱柱的体积，同时只需要一个外置空气泵，即可实现样品气体的取样，能够应用于体积小的手持式分析仪器；填充的担体可以根据分析样品的需求进行更换以扩展其他检测应用场景，具有设计科学、体积小、适用范围广的优点。

2.4 系统软件设计

系统软件采用嵌入式软件，具备色谱工作分析功能。核心功能为气相色谱图分析算法，能够对传感器的实时电压信息形成的谱线图进行解算，能够准确搜索谱图的信息特征峰中的特征点,如特征峰的起始点、顶点、结束点、左拐点、右拐点等。分析算法在时域和导数域进行分析,在时域计算出特征峰的准确顶点,在导数域定位特征峰的起始点、结束点的位置。同时,该算法能够通过特征点的信息计算出特征峰的峰高和峰面积数值。然后,该算法将根据以上解算信息和内置标定库的信息进行比照,解算出特征峰的气体属性和浓度。

软件算法能够通过特定参数的调整实现对色谱图数据进行滤波降噪,屏蔽异常峰干扰和基线优化等功能。

3 仪器性能实验

3.1 最低检测限浓度气体测试

采用大连大特气体有限公司生产的以氮气为底气 200 μ mol/mol 乙烷标准气和以氮气为底气的 10%VOL 甲烷标准气进行 1: 19 混合, 得到乙烷浓度为 10 μ mol/mol、甲烷浓度为 0.5%VOL 的混合气体样品。将该样品通入采集的实时谱图图示如图 2 所示。

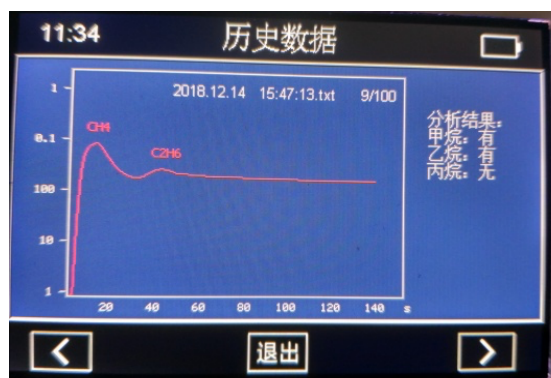


图 2 低浓度乙烷气体检测的谱图

由测试曲线图可知, 甲烷气体的峰值出现在 19s, 峰值大小约为 800mV。乙烷气体的峰值出现在 45s, 峰值大小约为 300mV。出现此情况的原因因为甲烷沸点 (-161.5 $^{\circ}$ C) 与乙烷沸点 (-88.6 $^{\circ}$ C) 相差 72.9 $^{\circ}$ C。在通过由非极性固定液作为固定相的气相色谱柱后, 甲烷气体最先流出, 乙烷气体最后流出。且由于甲烷浓度大于乙烷浓度, 甲烷的峰值比乙烷峰值高。

最后, 乙烷分析结束后, 采用洁净空气对色谱柱进行清洗, 保证色谱柱的洁净, 减少对下次分析的干扰。

3.2 乙烷组分高浓度气体测试

用大连大特气体有限公司生产的以氮气为底气的 200 μ mol/mol 乙烷标准气和以氮气为底气的 1%VOL 甲烷标准气进行 1:1 混合, 得到乙烷组分为 100 μ mol/mol、甲烷浓度 0.5%VOL 的混合气体, 进行采样分析, 仪器采集的实时谱图图示如图 3 所示。

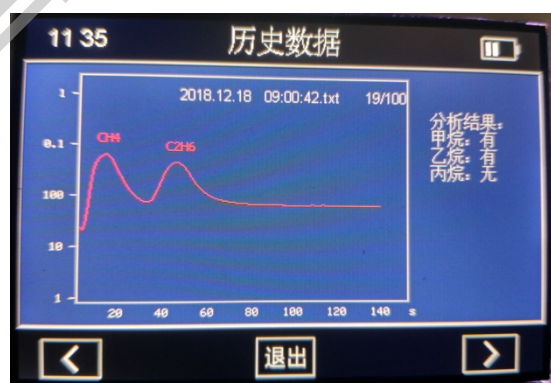


图 3 高浓度乙烷气体检测的谱图

由图中测试曲线可知, 甲烷气体的峰值出现时间为 19s, 峰值大小约为 800mV。乙烷的峰值出现时间为 45s, 峰值大小约为 600mV。相比 3.1 的实验结果, 甲烷的峰值未有明显增

加，乙烷峰值增加 1 倍，说明乙烷的浓度与峰值大小成线性相关。

3.3 模拟沼气重复性测试

沼气中主要成分为甲烷。采用以空气为底气的 0.5 %VOL 的甲烷气体模拟沼气。连续进样 3 次，并将采集的 3 次谱图的原始数据进行对比分析，结果如图 4 所示。测试结果显示在 20s 附件出现甲烷的峰值，并且 3 次测试的结果，甲烷的峰值出现时间均为 20s，表示甲烷识别性能的重复性良好。

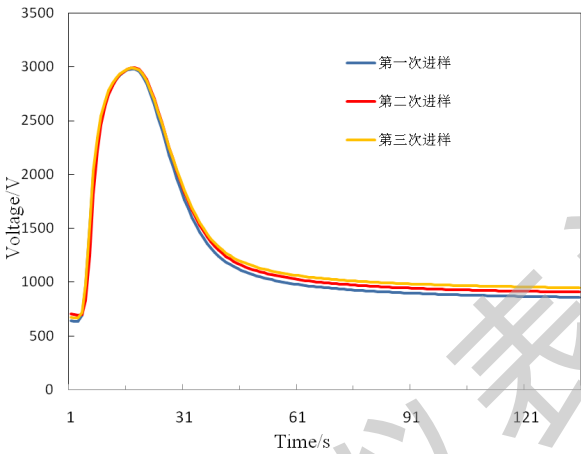


图 4 模拟沼气的重复性能测试

3.4 模拟天然气的重复性测试

为验证仪器对天然气的重复性能，使用甲烷、乙烷混合比为 50:1 的气体模拟天然气。实验采用大连大特气体有限公司生产的标气，已空气为底气的乙烷浓度为 100 μ mol/mol 甲烷浓度为 0.5%VOL 的混合气体（底气为空气）连续进样 3 次，并将采集的 3 次谱图的原始数据放在一起进行对比分析，如图 5 所示。测试的 3 次谱图中，甲烷峰值出现时间约为 20s，乙烷峰值出现时间约为 39s。结果显示仪器对甲烷乙烷组分检测重复性良好。

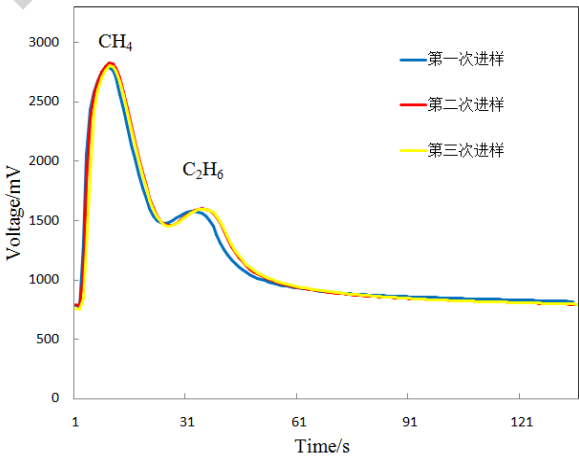


图 5 模拟天然气的重复性能测试

4 结论

微型色谱仪在设计完成后做了大量的试验研究,并证明该仪器对天然气中甲烷和乙烷组分具有优异的分离性能和极低的检测限,能够检测到浓度为 $10\mu\text{mol/mol}$ 乙烷含量。此外,仪器具有很好的稳定性和重复性,采集的数据准确可靠,能够精准的辨别是天然气泄漏还是沼气干扰,并可以快速告知操作人员做出相应处置。仪器既可以在现场进行实时检测,也可以利用采样袋将所需分析气体收集后检测。在实际应用中,尤其是在路面情况比较复杂的情况下,检测结果可能会受到环境的影响(如气体体积分数过低、附近有干扰气体等),致使检测者无法做出明确判断,此时采用多次采样重复检测的方法,以获得准确结果。

参考文献:

- [1]王喆,王岳,张然. 天然气泄漏检测技术现状及发展趋势 [J]. 中国石油, 2017, 20(05):16—17
- [2]朱砂. 城市燃气管道泄漏检测技术的发展及应用 [J]. 化工设计通讯, 2021, 47 (07): 77-78
- [3]胡小燕. TDLAS 技术在天然气泄漏检测中的应用 [J]. 中国石油和化工标准与质量.2023,43(24):36-38
- [4]闫格,张磊,于玲,等. 面向天然气泄漏检测的中红外甲烷传感系统与应用[J].中国激光, 2022, 49(18):118-126.
- [5]崔勋杰.天然气管道泄漏声波检测原理及定位方法 [J]. 辽宁化工,2017,46(02):189-191
- [6]韩宝坤,蒋相广,刘西洋,等.基于声波法的天然气管道泄漏检测与定位系统研究 [J]. 山东科技大学学报, 2018, 37 (04): 102-110
- [7]杨孟乔,白莉.油气管 SPRT 泄漏检测定位技术 [J]. 天然气技术与经济,2019,13(01):43-45
- [8]Phyo Sooyeol,Choi Sung,Jang Jaeheok, et al. A 3D-printed metal column for micro gas chromatography[J]. Lab on a chip,2020,20(18):3435-3444.
- [9]罗凡,冯飞,赵斌,等.基于微机电系统的微型气相色谱柱研究进展[J].色谱,2018,36(8): 707-715.
- [10]袁欢,杜晓松,徐明,等.具有快速分离效果基于微机电系统的波浪形半填充微型气相色谱柱的研究[J].分析化学.2021,49(05): 686-692
- [11]赵宏发,刘晓鹏多种先进检测设备在天然气管网漏点检测中的运用 [J]. 辽宁科技学院学报, 2013, 15: 12-14
- [12]袁昕,杨玉强,杜晓兰.SAFE 乙烷色谱分析仪在燃气泄漏检测的应用 [J]. 煤气与热力, 2009, 29 (4): B35-37

- [13] 高顺利, 颜丹平, 于燕平, 等.综合检漏仪在天然气管网运行维护中的应用 [J]. 煤气与热力, 2008, 28 (9): B33-36
- [14] 郑国锋, 王栋, 王海超.一种简易的气相色谱气路 [P].中国实用新型专利 CN207601028U2018-07-10
- [15] 侯贤祥, 陈海永, 慎金鸽.芯片式色谱柱结构[P].中国实用新型专利 CN207601030U2018-07-10

中国仪器仪表制造网