

Разработка ГОСТ «Газ природный. Методы расчета температуры точки росы по воде и массовой концентрации водяных паров»

Докладчик - Б.Д. Донских

Начальник лаборатории физико-химических свойств и контроля качества природного газа

Наименование Договора и Этапа

Договор № 6592-342-18-5



«Разработка требований к показателям качества газа горючего природного, подготовленного к транспортированию и (или) использованию на территории Евразийского экономического союза, а также методов их определения»

Начало работ по этапу 7 с 10.01.2019 (срок сдачи по календарному плану – 31.08.2021)

Этап 7 «Разработка методов расчетного определения температуры точки росы природного газа по воде и массовой концентрации водяных паров в природном газе»;

Результат – ГОСТ «Газ природный. Методы расчета температуры точки росы по воде и массовой концентрации водяных паров».

Основные преимущества и недостатки расчетных методов определения точки росы по воде и ВС

Расчетные методы определения точки росы и ВС позволяют:

- получать текущую и прогнозную информацию по качеству и фазовому состоянию природного газа при смешивающихся потоках, в газовых сетях сложной конфигурации без установки дополнительных анализаторов;
- прогнозировать качество и фазовое состояние газового потока при изменении термобарических условий транспортирования газа на перспективу до 2-3 суток;
- сравнивать качество различных потоков природного газа при различных давлениях.

Расчетные методы определения точки росы и ВС имеют следующие недостатки:

- *недостаток исходных данных для проведения точного и корректного расчета искомой величины;*
- *высокая неопределенность результатов расчетов по сравнению с прямыми измерениями искомых величин;*
- *недостаток экспериментальных данных для построения высокоточных расчетных моделей;*
- *сложность расчетных алгоритмов для реализации на подручных вычислительных средствах, как следствие – необходимость программирования электронных вычислителей.*

Стандартизированные расчетные методы определения температуры точки росы по воде и ВС



Действующий межгосударственный стандарт ГОСТ 20060-83

Метод пересчета $ТТР_в$ и влагосодержания природного газа по работе Р.Ф. Бюкачека 1955 г., основанный на ряде экспериментальных данных различных авторов, полученных в основном в период с 30-х по 50-е годы прошлого века, представляет собой изобарическую зависимость влагосодержания W от температуры и имеет вид:

$$W = A/P + B,$$

где A и B – коэффициенты, являющиеся функциями температуры



Действующий национальный стандарт ГОСТ Р 53763-2009

Метод пересчета $ТТР_в$ и влагосодержания природного газа, разработанный на основе корреляции по международному стандарту ISO 18453:2004, в основу которой положены специально проведенные в 90-е годы прошлого века под эгидой GERG (the European Gas Research Group) экспериментальные исследования равновесных значений влагосодержания чистого метана, а также природных газов различного состава при давлениях от 0,5 до 10,0 МПа и температурах от плюс 5,0 °С до минус 20,0 °С.

Метод основан на применении уравнения состояния Пенга-Робинсона с модифицированной альфа-функцией и коэффициентами бинарного взаимодействия «компонент природного газа – вода», которые были настроены по данным собственных экспериментов группы GERG (метан-вода, этан-вода, азот-вода и некоторые другие пары компонентов)

Существующие расчетные методы определения температуры точки росы по воде и ВС природного газа



Во ВНИИГАЗ в 80-е годы прошлого века С.Д. Барсуком и Л.Л. Фишманом на основе данных по равновесному влагосодержанию метана и других компонентов природного газа параметризовано уравнения состояния Пателя-Тея, что позволило достаточно точно описать экспериментальные данные при равновесии природного газа с жидкой водой при положительных температурах.



В середине 90-х годов во ВНИИГАЗ В.А. Истоминым и В.Г. Квоном разработано специальное уравнение состояния для описания равновесий природного газа с различными конденсированными фазами (гидратом, льдом, жидкой водой), которое хорошо описывало экспериментальные данные

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - V_o} - \frac{R \cdot T \cdot (B - V_m)}{V_m \cdot (V_m + V_o)}$$



В Университете Хериотт-Ватта (г. Эдинбург) в начале 2000-х годов на основе оригинальных экспериментальных данных, полученных на собственной экспериментальной установке группа исследователей под руководством Б. Тохиди модифицировала и настроила уравнение состояния CPA, а также реализовала расчет в ПО Hydrflash

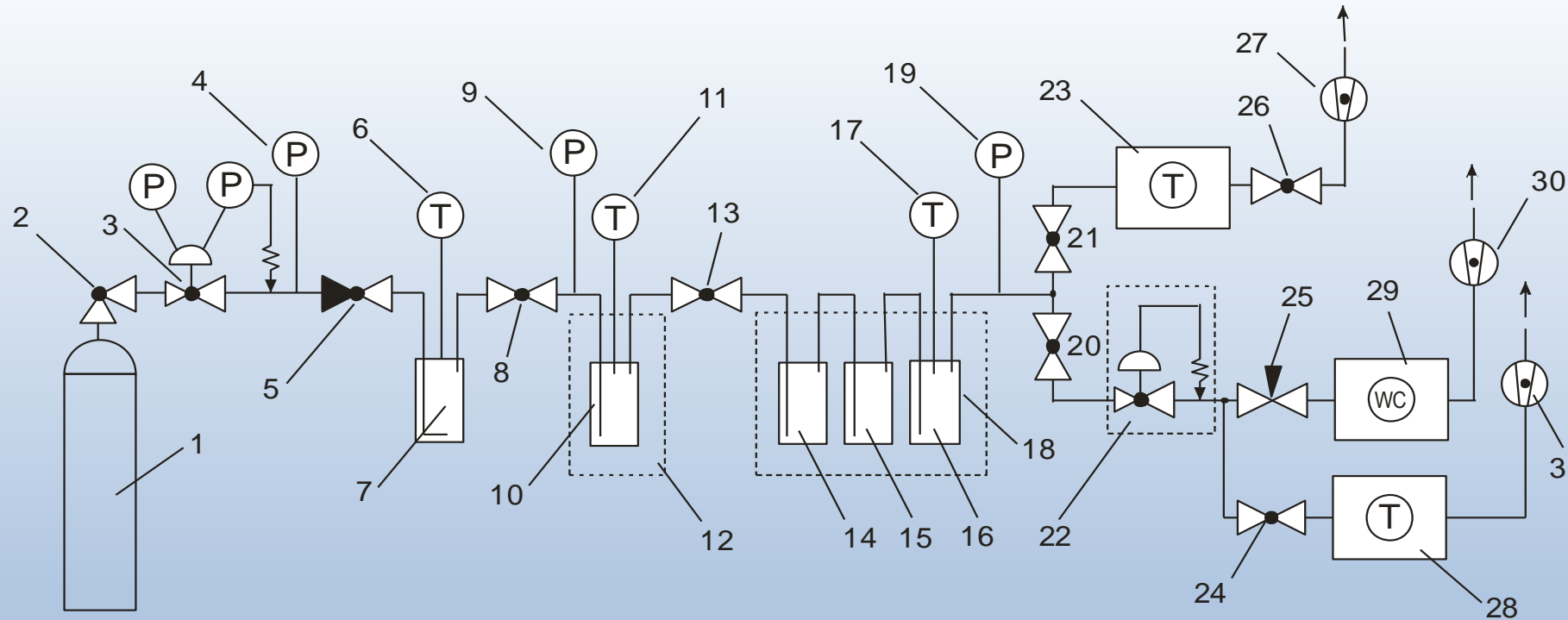
$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{\alpha(T)}{V_m(V_m + b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{V_m} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \times \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i})$$

Заключение по существующим расчетным методам определения температуры точки росы по воде и ВС

- В настоящее время известно множество методов и корреляций для расчета и взаимного пересчета величин температуры точки росы природного газа по воде и массовой концентрации водяных паров в природном газе (влажесодержания).
- Стандартизированы в настоящее время два метода пересчета TTP_g и ВС – метод Бюкачека в ГОСТ 20060-83 и корреляция, разработанная исследовательской группой GERG, включенная в ИСО 18453:2004 и ГОСТ Р 53763.
- Сравнение результатов расчета по различным корреляциям в области положительных температур показывает их неплохое совпадение, а также близость к экспериментальным значениям различных авторов;
- В области отрицательных температур различные корреляции ведут себя по разному, относительные различия расчетных значений ВС по различным корреляциям достигает 100 % и более;
- Учитывая значительные расхождения известных корреляций при отрицательных температурах, а также отсутствие экспериментальных данных в этой области по равновесиям метана и природного газа с жидкой переохлажденной водой, необходимо проведение экспериментов и получение данных по указанным равновесиям при температурах до -30°C и давлениях до 12 МПа, а по возможности до 25 МПа и более;
- Целесообразно на основе полученных экспериментальных данных разработать детальный метод расчета TTP_g и ВС путем соответствующей параметризации подходящего уравнения состояния, а также разработать упрощенный метод для выполнения оперативных инженерных расчетов.



Экспериментальная установка для изучения фазовых равновесий



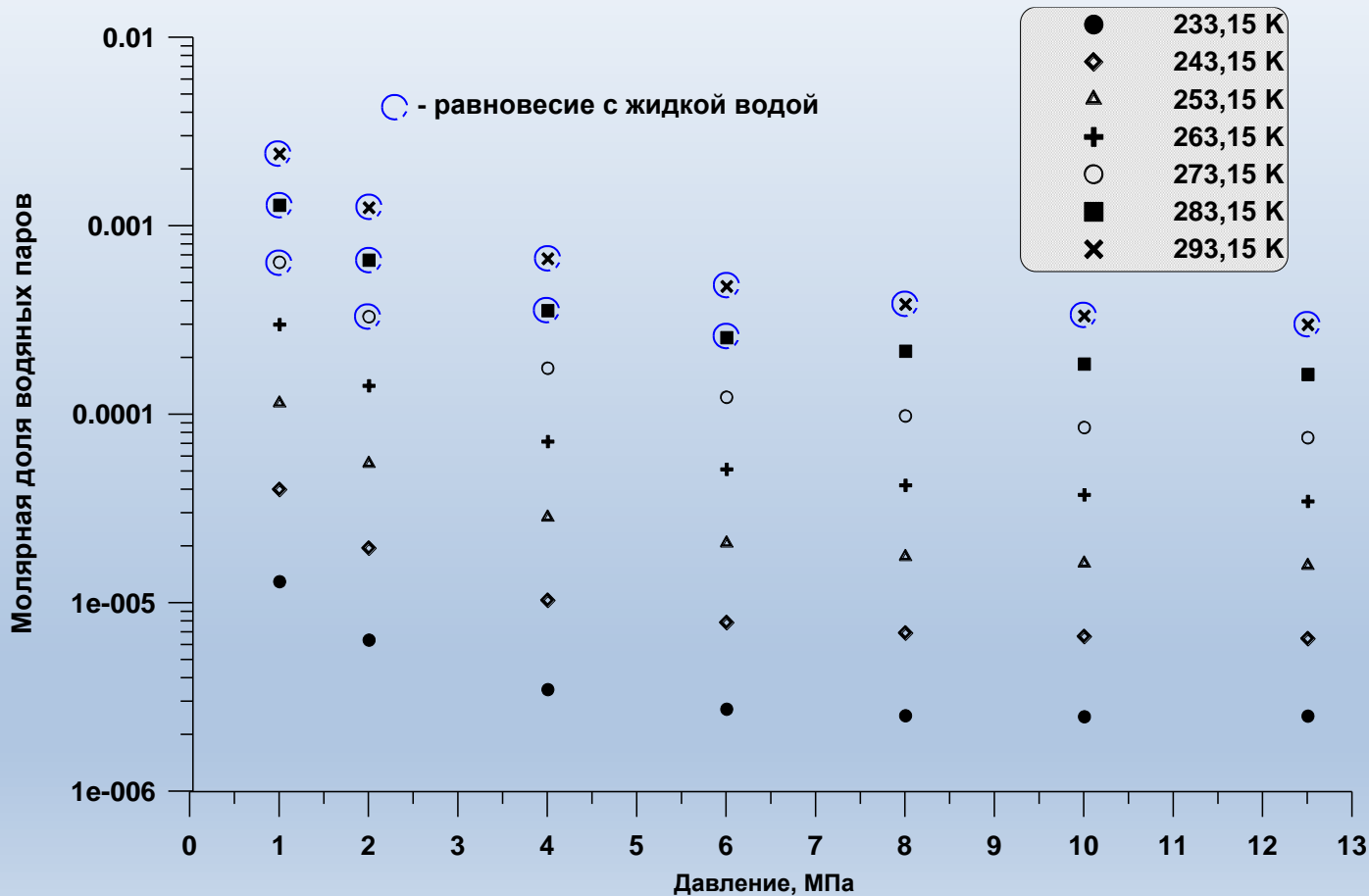
1 – баллон с метаном (40 дм³);
 2 – вентиль; 3 – редуктор; 4 – манометр; 5 – обратный клапан; 6 – термометр; 7 – насытитель; 8 – вентиль; 9 – манометр; 10 – предварительный сепаратор-вымораживатель; 11 – термометр; 12 – термокриостат Thermo NESLAB RTE 211; 13 – вентиль; 14, 15 – сепараторы-вымораживатели, 16 – концевой вымораживатель;

17 – термометр; 18 – термокриостат Julabo FPW-55SL; 19 – манометр; 20, 21 – вентили; 22 – обогреваемый регулятор давления; 23 – анализатор точки росы (конденсационный гигрометр) Hygrovision BL; 24 – вентиль; 25 – вентиль тонкой регулировки; 26 – вентиль; 27, 30, 31 – средства измерений расхода газа; 28 – конденсационный гигрометр EdgeTech DewMaster; 29 – кулонометрический гигрометр Байкал-2ВМ

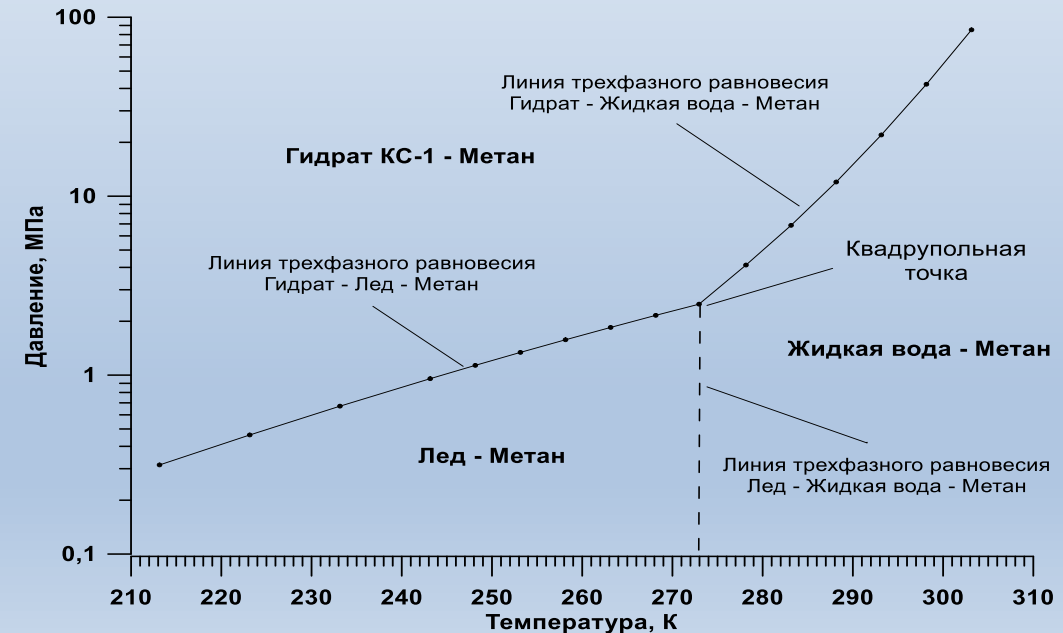
Разработка экспериментальной установки и получение НОВЫХ ДАННЫХ ДЛЯ СИСТЕМЫ «МЕТАН-ВОДА»



Результаты проведенных экспериментов



Экспериментальные значения молярной доли водяных паров в метане при различных температурах и давлениях для равновесий «метан - гидрат метана» и «метан - жидкая вода» в соответствующих областях существования конденсированных фаз (гидрата и воды)





Упрощенный метод расчета ТТРв и ВС природного газа

Разработанный стандарт включает упрощенный метод вычисления ТТРв и ВС природного газа, в котором не учитывается его компонентный состав (по метану) с соответствующими значениями расширенной неопределенности.

Упрощенный метод применяют при давлениях в диапазоне значений от 0,1 МПа до 12,5 МПа включительно и температурах точки росы в диапазонах значений от 233,15 К (минус 40 °С) до 313,15 К (40 °С). Вычисляемые по упрощенному методу значения ВС находятся в диапазоне от 2,3 мг/м³ до 55568 мг/м³.

$$y_B = \frac{p_B^{\text{нас}}}{p \cdot \varphi_r} \exp \left[\frac{10^3 \cdot v_{\text{ж}} \cdot (p - p_B^{\text{нас}})}{R \cdot T} \right].$$

где $p_B^{\text{нас}}$ и $V_{\text{ж}}$ – давление насыщения и молярный объем равновесной с природным газом конденсированной фазы (вода), соответственно;

y_B и φ_r – молярная доля водяных паров и коэффициент летучести водяных паров в ПГ, соответственно.

$$p_B^{\text{нас}} = 10^{-6} \cdot \exp \left(54,1945 - \frac{6644,48}{T} - 4,115 \cdot \ln(T) - 0,00134848 \cdot T \right),$$

$$\varphi_r = \frac{1}{\exp(A_B \cdot p + B_B \cdot p^2)}.$$

$$v_{\text{ж}} = 0,2476492 - 0,00303054 \cdot T + 0,00001503 \cdot T^2 - 3,3266673 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 2,7755718 \cdot 10^{-11} \cdot T^4,$$

$$A_B = \sum_{k=0}^4 a_k \cdot T^k, \quad B_B = \sum_{k=0}^4 b_k \cdot T^k.$$



Детальный метод расчета ТТРв и ВС природного газа

Стандарт включает детальный метод вычисления ТТРв и ВС природного газа, в котором учитывается его компонентный состав (см. таблицу 1) с соответствующими значениями расширенной неопределенности.

Детальный метод применяют при давлениях в диапазоне значений от 1,0 МПа до 20,0 МПа включительно и температурах точки росы в диапазонах значений от 223,15 К (минус 50 °С) до 313,15 К (40 °С). Вычисляемые по детальному методу значения ВС находятся в диапазоне от 1,4 мг/м³ до 5666 мг/м³.

Детальный метод расчета ТТР_в и массовой концентрации водяных паров в ПГ основаны на применении уравнения состояния Патела-Тея, которое имеет следующий вид:

$$p = \frac{10^{-3} \cdot RT}{v - b} - \frac{10^{-6} \cdot a}{v^2 + ubv + wb^2},$$

где a , b , u , w – коэффициенты уравнения состояния.

$$u = c/b + 1, \quad w = -c/b, \quad a = \sum_{i=1}^N y_i^2 a_i + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N y_i y_j a_{ij}, \quad a_{ij} = D_{ij} \cdot (a_i a_j)^{0,5}, \quad b = \sum_{i=1}^N y_i b_i, \quad c = \sum_{i=1}^N y_i c_i,$$

$$D_{ij} = \alpha_{ij} + \chi_{ij} \frac{T}{(T_{ki} T_{kj})^{0,5}} + \varepsilon_{ij} \left[\frac{T}{(T_{ki} T_{kj})^{0,5}} \right]^2 + \psi_{ij} \left[\frac{T}{(T_{ki} T_{kj})^{0,5}} \right]^3.$$

Метрологические характеристики разработанных методов расчета ТТРв и ВС в природном газе



Показатели точности детального метода расчета ТТРв и ВС природного газа

Значения расширенной неопределенности вычисления показателей качества (ТТР_в и массовой концентрации водяных паров (ВС) в природном газе) детальным методом в соответствии с разработанным стандартом не превышают значений, приведённых в таблицах

Диапазон значений температуры точки росы по воде, Т, °С	Абсолютная расширенная неопределенность U(T) при коэффициенте охвата k=2, °С
от -50 до -30 включ.	2,5
св. -30 до -10 включ.	2
св. -10 до 0 включ.	1,75
св. 0 до 30 включ.	1,5
св. 30 до 40 включ.	1

Примечание – Значения доверительных границ суммарной абсолютной погрешности вычисления температуры точки росы исследуемого газа детальным методом $\pm \Delta$, °С, при доверительной вероятности $P = 0,95$ принимают равными значениям абсолютной расширенной неопределенности результатов измерений U(T), °С, по настоящему стандарту (при коэффициенте охвата $k = 2$).

Диапазон значений массовой концентрации водяных паров, β , мг/м ³	Относительная расширенная неопределенность U _o (β) при коэффициенте охвата k=2, %
от 1,5 до 3,75 включ.	30
св. 3,75 до 9 включ.	27,5
св. 9 до 50 включ.	24,5
св. 50 до 350 включ.	19,5
св. 350 до 1500 включ.	15
св. 1500 до 5736 включ.	11,5

Примечание – Значения доверительных границ суммарной относительной погрешности вычисления массовой концентрации водяных паров исследуемого газа упрощенным методом $\pm \delta$, %, при доверительной вероятности $P = 0,95$ принимают равными значениям относительной расширенной неопределенности результатов измерений U_o(β),%, по настоящему стандарту (при коэффициенте охвата $k = 2$).

Метрологические характеристики разработанных методов расчета ТТРв и ВС в природном газе



Показатели точности упрощенного метода расчета ТТРв и ВС природного газа

Значения расширенной неопределенности вычисления показателей качества (ТТРв и массовой концентрации водяных паров (ВС) в природном газе) упрощенным методом в соответствии с разработанным стандартом не превышают значений, приведённых в таблицах

Диапазон значений температуры точки росы по воде, T , °C	Абсолютная расширенная неопределенность $U(T)$ при коэффициенте охвата $k=2$, °C
от -50 до -30 включ.	3
св. -30 до -10 включ.	2,5
св. -10 до 0 включ.	2,3
св. 0 до 30 включ.	2
св. 30 до 50 включ.	1,5

П р и м е ч а н и е – Значения доверительных границ суммарной абсолютной погрешности вычисления температуры точки росы исследуемого газа детальным методом $\pm \Delta$, °C, при доверительной вероятности $P = 0,95$ принимают равными значениям абсолютной расширенной неопределенности результатов измерений $U(T)$, °C, по настоящему стандарту (при коэффициенте охвата $k = 2$).

Диапазон значений массовой концентрации водяных паров, β , мг/м ³	Относительная расширенная неопределенность $U_o(\beta)$ при коэффициенте охвата $k=2$, %
от 1,5 до 3,75 включ.	35
св. 3,75 до 9 включ.	32
св. 9 до 30 включ.	29
св. 30 до 125 включ.	25
св. 125 до 1000 включ.	19
св. 1000 до 4000 включ.	13
св. 4000 до 10000 включ.	9,5
св. 10000 до 30000 включ.	6,5
св. 30000	5

П р и м е ч а н и е – Значения доверительных границ суммарной относительной погрешности вычисления массовой концентрации водяных паров исследуемого газа упрощенным методом $\pm \delta$, %, при доверительной вероятности $P = 0,95$ принимают равными значениям относительной расширенной неопределенности результатов измерений $U_o(\beta)$, %, по настоящему стандарту (при коэффициенте охвата $k = 2$).

Текущее состояние разработки стандарта



Первая редакция проекта ГОСТ «Газ природный. Методы расчета температуры точки росы по воде и массовой концентрации водяных паров» была направлена организациям-членам Технического комитета ТК052 «Природный и сжиженные газы» 15.01.2021, сроком до 15.02.2021, письмо ТК052 от 15.01.2021 № 417);



Первая редакция проекта ГОСТ «Газ природный. Методы расчета температуры точки росы по воде и массовой концентрации водяных паров» была направлена в АИС МГС 25.03.2021, сроком до 30.06.2021, письмо ТК052 от 25.03.2021 № 448);



В настоящее время завершены сбор и обработка замечаний и предложений, полученных от организаций-членов технического комитета по стандартизации ТК 52 «Природный и сжиженные газы», а также стран-членов ЕАСС по результатам рассмотрения первой редакции проекта межгосударственного стандарта, сформированы соответствующие сводки отзывов по результатам рассмотрения первой редакции проекта стандарта и подготовлена скорректированная редакция проекта стандарта для отправки на голосование в ТК052 и в АИС МГС;

Завершены работы по аттестации методик выполнения измерений (вычисления) температуры точки росы по воде и влагосодержания природного газа, подготовлены документы для внесения в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!