

Измерение влажности природного газа

Влажность газа является одним из основных параметров при добыче, транспортировке и переработке природного (или попутного нефтяного) газа. Надежное и точное измерение этого параметра требуется на всех этапах - от скважины до газоперерабатывающего завода, и существенно влияет на экономичность и эффективность процессов.

Задачи измерения влажности можно разделить на три большие группы по различным процессам газовой промышленности, а именно:

- в процессах осушки газа на месторождениях и газоперерабатывающих заводах;
- при транспортировке газа
- в коммерческом учете газа.

1. Осушка газа на месторождениях и газоперерабатывающих заводах

Газ, поступающий из скважины, как правило, насыщен водой. Поэтому, еще до перекачки он должен быть осушен до определенного уровня во избежание коррозии трубопроводов и образования гидратов, разрушающих арматуру и другие элементы трубопроводной системы (см. рис. 1). К тому же перекачка воды на тысячи километров просто убыточна.



Рис. 1. Образование гидратов в газопроводе

Наиболее распространенным способом осушки на установках подготовки газа до настоящего времени остается поглощение воды ди- или триэтиленгликолем. Это обеспечивает осушку газа до уровня порядка 100 – 200 ppm (-20...-15°C в единицах температуры точки росы при 40 бар, соответственно), что достаточно для решения проблем транспортировки газа по магистральным газопроводам.

Осушка требует больших затрат энергии, поэтому необходимо автоматическое поддержание влажности газа в заданных пределах. Таким образом, анализатор влажности становится основным прибором, управляющим процессом осушки. Типичная схема процесса, а также место установки анализатора, приведены на рис. 2.

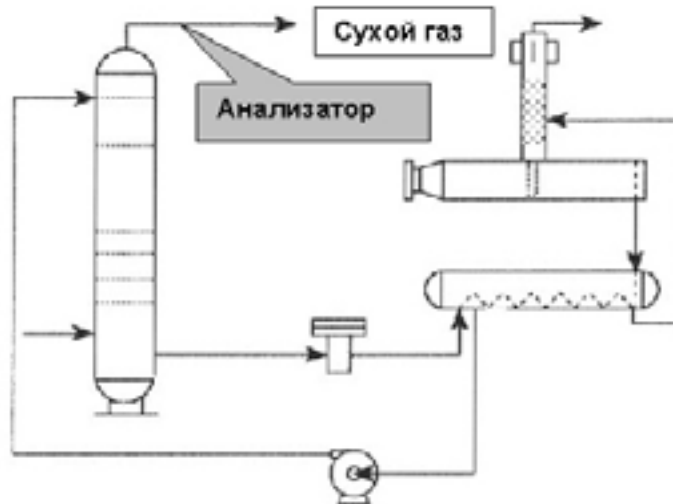


Рис.2. Установка дегидратации диэтиленгликолем

Главной проблемой измерения на таких установках является наличие в газе диэтиленгликоля (ДЭГ), уносимого потоком. Хотя концентрация паров ДЭГ невелика, но анализатор непрерывно находится под их воздействием. Это может влиять на показания большинства промышленных анализаторов влажности.

При транспортировке газа под высоким давлением и низкой температуре окружающей среды (например, для подводных газопроводов) необходима гораздо более глубокая осушка природного газа - менее -40°C в единицах температуры точки росы. Обычно это осуществляется с помощью молекулярных сит или цеолитов. Типичной задачей автоматического регулирования при этом является управление временем переключения осушающих барабанов. Поскольку процесс регенерации осушителя также энергоемкий, то переключение с осушки на регенерацию *по показаниям анализатора*, а не по среднему расчетному времени, позволяет значительно улучшить экономичность процесса.

«Глубокая» осушка газа молекулярными ситами порождает сразу несколько проблем. С одной стороны, после прохождения молекулярных сит газ относительно «чистый» и возможно только присутствие механических примесей. Однако, его абсолютная влажность 1 – 2 ppm (или -80°C в единицах точки росы) *ниже порога чувствительности* большинства анализаторов.

Так, анализаторы на основе охлаждаемого зеркала (см. далее) сложно использовать в диапазоне ниже -40°C . Другие типы анализаторов не измеряют температуру точки росы непосредственно, и для показаний в этих единицах используют пересчет по таблицам ГОСТ 20060-83 или ASTM 1492. Однако, эти таблицы ограничены снизу значением -40°C , ниже которого какие-либо нормированные алгоритмы пересчета отсутствуют.

К этой задаче примыкает также измерение влажности на установках газоразделения методом глубокого охлаждения (иначе называемых *турбоэксандерами*). На этих установках происходит выделение непредельных углеводородов: этилена, пропилена, - стоимость которых как химического сырья во много раз выше стоимости природного газа. Для эффективной и безопасной работы такой установки необходима фантастически низкая влажность газа – менее 100 ppm. Измерение столь низких значений влажности возможно только с помощью специальных анализаторов и систем пробоотбора.

2. Транспортировка природного газа

Измерение влажности газа необходимо и на этапе его транспортировки. При дросселировании газа из-за эффекта Джоуля-Томсона образуется водяной конденсат. Взаимодействие конденсата воды, CO_2 и H_2S приводит к возникновению очаговой коррозии,

и является одной из основных причин разрывов газопроводов. Другая проблема – образование гидратов при появлении конденсата воды (см. рис. 4), которые выводят из строя контрольно-измерительные приборы и запорно-регулирующую арматуру. Для предотвращения образования гидратов в природный газ добавляют метанол.

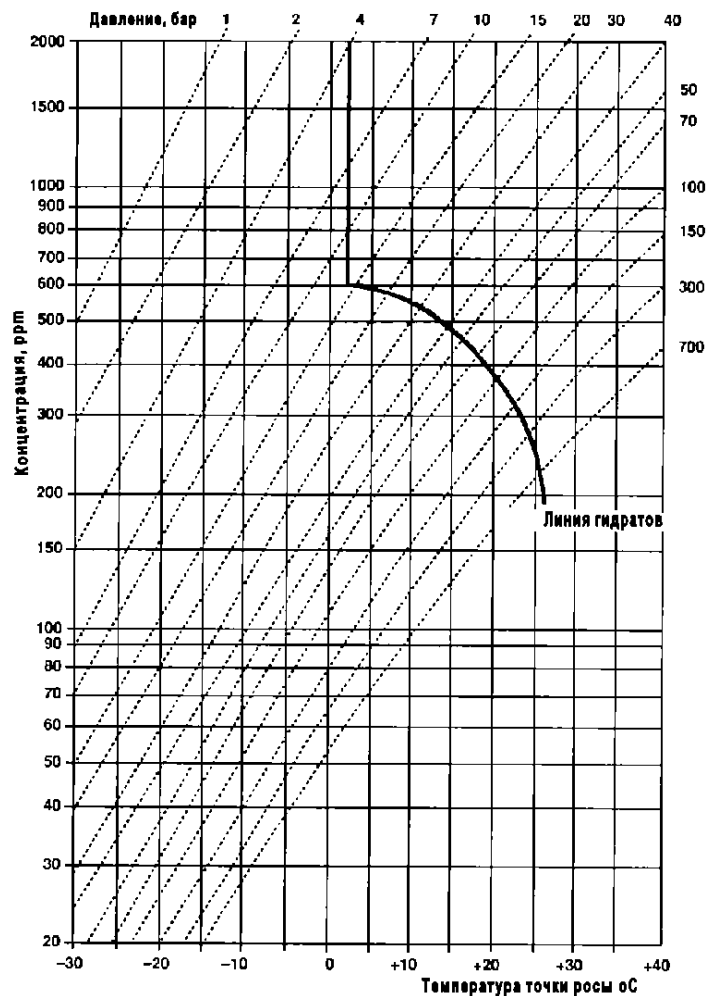


Рис. 3. Область образования гидратов в природном газе

Мониторинг влажности газа при его транспортировке не предполагает, как правило, необходимость включения соответствующего анализатора в состав АСУ ТП. Поэтому требования к быстродействию, а также к погрешности измерения, не слишком высокие. В то же время такой анализатор должен *отличать воду от метанола*.

3. Коммерческий учет газа

Измерение влажности газа на узлах учета является обязательным, так как любое отклонение от согласованных поставщиком и потребителем спецификаций влечет серьезные штрафы. Поэтому анализаторы влажности на узлах учета должны удовлетворять следующей совокупности основных требований.

- *быстрый отклик*, требующийся, чтобы избежать перекачки большого объема некондиционного продукта;
- *низкая погрешность и воспроизводимость результатов измерения*, чтобы гарантировать соблюдение требованиям спецификации товарного газа;
- *встроенные средства проверки* правильности показаний прибора без демонтажа полевого блока и остановки процесса, позволяющие быстро устранить разногласия между поставщиком и потребителем в спорных ситуациях.

4. Что необходимо учитывать при измерениях влажности газа?

В отличие от лабораторного анализа на потоке возникает ряд дополнительных факторов, существенно затрудняющих измерение. Основные из них - это:

- (а) *гидрофильные примеси*, например, метанол или диэтиленгликоль, которые неотличимы от воды для большинства промышленных анализаторов
- (б) *гидрофобные примеси* - высококипящие углеводороды C₅+ или пары компрессорного масла, которые образуют гидраты при появлении конденсата воды, а также блокируют поверхность чувствительных элементов анализаторов
- (в) *примеси CO₂ и H₂S*, образующих кислоты в результате реакции с конденсатом воды, что приводит к очаговой коррозии
- (г) *переменный состав природного газа*, который влияет на показания
- (д) *механические примеси*.

5. Различные типы анализаторов влажности природного газа

Среди многочисленных анализаторов, используемых для лабораторного анализа влажности газа, лишь считанные единицы способны работать на потоке. Можно выделить четыре основных типа таких анализаторов.

- Анализатор, измеряющий *температуру конденсации паров воды на охлаждаемом зеркале* (реализующий так называемый первый принцип). Это единственный анализатор, осуществляющий измерения в единицах температуры точки росы.
- Анализатор с *электролитической ячейкой* на основе пятиоксида фосфора, также реализующий первый принцип – закон электролиза Фарадея (связывающий количество электричества с массой поглощенной P₂O₅ воды). Измерение осуществляется в абсолютных единицах, пересчет в единицы температуры точки росы производится по таблицам ASTM или ГОСТ.
- Анализаторы, использующие *емкостные датчики Al₂O₃ или SiO₂*. Эти датчики проградуированы в единицах температуры точки росы, но измеряют не эту температуру, а парциальное давление паров воды в газе. Емкость конденсатора, образованного двумя электродами и диэлектриком Al₂O₃/SiO₂ изменяется при изменении давления паров воды. Результаты измерения преобразуются в единицы температуры точки росы.
- Анализатор, реализующий принцип *микровесов на основе пьезокристалла* со специальным покрытием. Вода, поглощаясь в порах полимерного покрытия кварцевого резонатора, изменяет его массу, а, следовательно, и его частоту. Анализатор измеряет абсолютную влажность, и для преобразования в температуру точки росы используются таблицы ASTM или ГОСТ.

Несмотря на различие способов измерения для первых трех типов анализаторов, все они реализуют равновесный принцип измерения. Это значит, что для достоверных измерений необходимо установление равновесия по воде в анализируемом газе и на чувствительном элементе анализатора. Время установления равновесия может быть значительным. Лишь последний из перечисленных приборов использует неравновесный способ измерения и не попадает под это ограничение.

Рассмотрим, как и насколько успешно решают задачу измерения влажности газа перечисленные выше приборы. При этом проанализированы принципиальные физические ограничения, характерные для того или иного метода измерения, не зависящие от конкретной модели анализатора.

5.1. Анализаторы температуры точки росы

К этому семейству принадлежат мониторы 241 (AMETEK Process Instruments), которые в настоящее время используются только для измерения температуры точки росы природного газа по углеводородам, анализаторы Конг-Прима (ОАО «Вымпел») и ряд других приборов.

Температурой точки росы называется температура, при которой на поверхности охлаждаемого зеркала осуществляется фазовый переход паров воды в конденсированное состояние: жидкость или иней.



Рис. 4. Анализатор Конг-Прима, разработанный ОАО «Вымпел» при участии РАО Газпром.

Метод идеально работает, если измеряемый газ однокомпонентный (например, азот), и время измерения не ограничено. При этом определяется «истинная» температура точки росы. Когда ее значение превышает -40°C ($p = 1$ ата), погрешность измерения определяется только погрешностью определения температуры. Однако этот метод имеет принципиальные ограничения для измерения влажности газа на потоке.

(а) *Длительное время измерения*, обусловленное равновесным методом, затрудняет определение малых концентраций (менее 20 ppm), так как для образования видимой пленки конденсата на зеркале может потребоваться несколько часов.

(б) Другое естественное ограничение связано с тем, что содержащиеся в природном газе *примеси*, такие как метанол, ДЭГ, CO_2 , *растворяются* в конденсирующейся на поверхности зеркала воде. Температура точки росы *раствора* может сильно отличаться от ее значения для чистой воды. По существу это основное ограничение в использовании анализаторов такого типа, на которое, однако, редко обращают внимание.

(в) Если в многокомпонентной среде - а именно таковой является природный газ - температура конденсации какого-либо компонента *выше точки конденсации паров воды*, то анализатор может принять эту температуру за истинную. Типичный пример - температура точки росы по углеводородам. В обычном природном газе она менее -40°C и, как правило, существенно ниже точки росы по воде (-15°C). Однако для попутного нефтяного газа оба этих значения находятся в одном диапазоне.

(г) Присутствующий в газе *сероводород* - даже в очень небольших количествах - будет растворяться в конденсате воды на зеркале, что, в конечном итоге, приведет к эрозии его поверхности и потере чувствительности из-за ослабления отражения света.

(д) Существует и ограничение, связанное с *применением элемента Пельтье* для охлаждения зеркала. На сегодняшний день этот элемент в анализаторах точки росы не может обеспечить температуру ниже $-40^{\circ}\text{C} \dots -50^{\circ}\text{C}$.

(е) *Калибровка* анализатора сводится в *калибровке датчика измерения температуры*, которую невозможно провести без демонтажа прибора. Безусловно, можно использовать внешние генераторы влажности, однако на такую калибровку уйдет *достаточно большое время*, а сама процедура потребует *отключения анализатора* от процесса. Отметим, что большинство генераторов влажности работает при атмосферном давлении, а измерение осуществляется при рабочем давлении, что ведет к дополнительной погрешности.

5.2. Электролитические анализаторы на основе пятиоксида фосфора

Впервые эти анализаторы были разработаны компанией DuPont Instruments (ныне AMETEK Process Instruments). На территории бывшего СССР широко распространены анализаторы «Байкал», использующие этот же принцип.

Анализаторы этого типа измеряют массу воды, поглощенной пятиокисью фосфора.

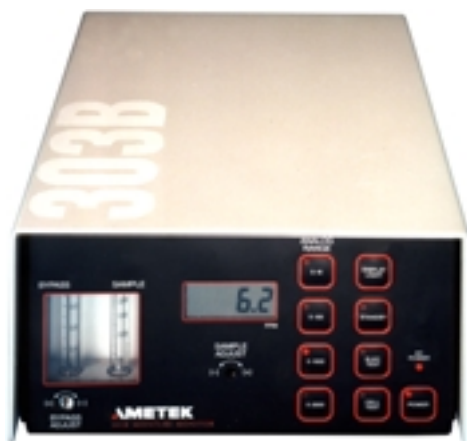


Рис. 5 Электролитический анализатор АМЕТЕК 303В

(а) Как и в анализаторе температуры точки росы, *принцип измерения – равновесный*. Следовательно, *время отклика* в диапазоне малых концентраций *достаточно большое*. Тем не менее, электролитические приборы достаточно быстро «откликаются» на увеличение влажности и крайне медленно - на ее уменьшение.

(б) Эти датчики имеют *ограничение по диапазону* как сверху, так и снизу. Реальный диапазон таких анализаторов - от 20 ppm до 2000 ppm - в целом вполне приемлем для измерения влажности природного газа. Ограничение *сверху* связано с тем, что при уровне влажности свыше 2000 ppm пятиокись фосфора очень быстро насыщается водой, что приводит к образованию и росту дендритных структур, закорачивающих измерительную ячейку. *Снизу* диапазон ограничен из-за высушивания пятиоксида фосфора и непрерывного уноса части порошка. Другое ограничение – существование небольших токов утечки, сопоставимых при малых концентрациях с током, вызванным диссоциацией воды.

(в) Фундаментальным недостатком этих анализаторов является *неспособность отличить воду от метанола* или ДЭГа. Сигнал такого прибора будет пропорционален суммарному содержанию этих компонентов в потоке, а не концентрации воды. По этой причине такие анализаторы не подходят для управления работой установок осушки газа ДЭГом. Для установок осушки молекулярными ситами эти анализаторы также непригодны в силу ограниченности диапазона.

(г) *Калибровка* таких анализаторов, по существу, *расчетная*. Принимается, что достаточно поверить только электрическую часть. В большинстве приборов нельзя изменить параметры калибровки чувствительного элемента, даже если выявлено расхождение показаний анализатора с эталоном влажности. Обычно такое расхождение устраняется с помощью очистки ячейки и нанесения нового слоя пятиоксида фосфора.

Единственная задача, для решения которой используются эти анализаторы, – периодический мониторинг влажности в трубопроводах. Для стационарного измерения в потоке газа такой прибор мало пригоден хотя бы из-за загрязнения капиллярных каналов чувствительного элемента мехпримесями.

5.3. Емкостные анализаторы на основе Al_2O_3 или SiO_2

Наиболее характерными представителями таких анализаторов является семейство приборов, изготавливаемых компанией Panametrics.

Эти анализаторы получили широкое распространение, в основном, благодаря низкой стоимости чувствительного элемента. К другим преимуществам можно отнести простоту монтажа, возможность организации многоканальных измерений, и простую реализацию взрывозащиты на основе искробезопасных барьеров.



Рис.6. Емкостной анализатор Panametrics

Однако, эти приборы имеют серьезные недостатки при анализе природного газа на потоке.

(а) Как и всякий равновесный анализатор, емкостные датчики имеют *большое время отклика при уменьшении влажности*. Так, в диапазоне 100 – 20 ppm время отклика такого датчика составляет примерно 30 минут, а в диапазоне 20 – 10 ppm - уже около одного часа. Таким образом, эти анализаторы вряд ли пригодны для управления работой установок осушки, использующих молекулярные сита.

(б) На установках осушки ДЭГом непосредственное *использование этих анализаторов также невозможно*. При установке в поток датчик достаточно быстро «обрастает» пленкой ДЭГа и начинает измерять *концентрацию воды в этой пленке, а не в самом газе*. Поэтому для использования таких датчиков необходимо разрабатывать специальные системы пробоотбора, которые сводят на нет многие преимущества. Та же проблема существует и при анализе влажности газа в магистральном трубопроводе. Следы компрессорного масла, высококипящих углеводородов и гидратов постепенно накапливаются на поверхности датчика, меняя его характеристики.

(в) Такие датчики *не в состоянии отличить воду от метанола* в газе, и выдают сигнал, пропорциональный их общей концентрации в потоке.

(г) Отдельно следует сказать о *погрешности этих датчиков*. Как уже отмечалось, они измеряют парциальное давление паров воды, а значение температуры точки росы получается расчетным способом. В то же время для температур ниже $-40^{\circ}C$ такого перевода, нормированного ASTM или ГОСТ, просто не существует (см. таблицу ниже).

Определение температуры точки росы влаги

Таблица 2

Температура точки росы влаги, °С, для концентрации водяных паров в г/м³ при давлении 101,325 кПа и температуре соответственно 20 и 0 °С

Давление, кПа	0,0075	0,0112	0,0150	0,0187	0,0225	0,0300	0,0375	0,0449	0,0599	0,0749	0,112
	0,0080	0,0121	0,0161	0,0201	0,0241	0,0322	0,0402	0,0482	0,0643	0,0801	0,121
98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
400	—	—	—	—	—	—	-39,0	-37,0	-34,0	-31,5	-27,0
981	—	—	—	-39,5	-38,0	-35,5	-34,0	-30,5	-27,5	-25,0	-20,0
1471	—	—	-39,0	-36,5	-34,5	-31,0	-29,0	-27,0	-23,5	-21,0	-15,5
1961	—	-40,0	-36,5	-34,0	-32,0	-28,5	-26,5	-24,0	-20,5	-18,0	-12,5
2452	—	-38,0	-35,0	-32,0	-30,0	-27,0	-24,0	-22,0	-18,0	-15,0	-10,0
2942	—	-37,0	-33,5	-31,0	-28,5	-25,5	-22,5	-20,5	-16,5	-13,5	-8,0
3432	—	-36,0	-32,5	-30,0	-27,5	-24,0	-21,0	-19,0	-15,5	-12,0	-6,5
3923	-40,0	-36,0	-31,5	-29,0	-26,5	-23,0	-20,0	-18,0	-14,5	-11,0	-5,0
4413	-39,0	-34,0	-30,5	-28,0	-25,5	-22,0	-19,0	-17,0	-13,5	-10,0	-4,0
4903	-38,5	-33,5	-30,0	-27,0	-24,5	-21,0	-18,0	-16,0	-12,5	-9,0	-3,0
5394	-38,0	-33,0	-29,5	-26,5	-24,0	-20,0	-17,0	-15,0	-11,5	-8,0	-2,0
5884	-37,5	-32,5	-29,0	-26,0	-23,5	-19,5	-16,5	-14,0	-10,5	-7,0	-1,0
6374	-37,0	-32,0	-28,5	-25,5	-23,0	-19,0	-16,0	-13,5	-9,5	-6,0	0
6865	-36,5	-31,5	-28,0	-25,0	-22,5	-18,5	-15,5	-13,0	-9,0	-5,5	+0,5
7355	-36,0	-31,0	-27,5	-24,5	-22,0	-18,0	-15,0	-12,5	-8,5	-5,0	+1,0
7845	-36,0	-31,0	-27,0	-24,0	-21,5	-17,5	-14,5	-12,0	-8,0	-4,5	+1,5

Стр. 14 ГОСТ 20060-83

Таким образом, перевод единиц измерения в температуру точки росы ниже -40°C является произвольным. Для корректности этого преобразования необходимо дополнительно измерять и температуру. В то же время, показания встроенного термометра сопротивления, которым комплектуются датчики на основе Al₂O₃, не используются для коррекции влияния температуры на перевод давления паров в единицы температуры точки росы.

Погрешность «измерения» температуры точки росы такими датчиками, заявляемая изготовителями, составляет ±1...±2°C в диапазоне ниже -40°C (с учетом отсутствия коррекции по температуре эта погрешность намного больше!). Такая погрешность вполне достаточна для измерения влажности после осушки ДЭГом. Однако для осушки молекулярными ситами (ниже -70°C) эта погрешность в абсолютных единицах - мг/м³ - достигает 30% от измеряемой величины (а с учетом отсутствия коррекции по температуре - до 50%). Такой значение погрешности неприемлемо ни для одной задачи измерения влажности газа.

(д) Основная проблема при калибровке таких датчиков - это неустраняемый дрейф нуля, вызванный остаточными химическими реакциями, которые используются для получения Al₂O₃. Поэтому изготовители рекомендуют калибровать эти датчики раз в 6 месяцев. Такая калибровка производится только на заводе-изготовителе, для чего датчик должен быть демонтирован и отправлен поставщику или изготовителю. Чтобы избежать этой процедуры в дополнение к таким датчикам обычно предлагаются простейшие генераторы влажности, позволяющие проверить правильность показаний датчика при атмосферном давлении. Но и в этом случае датчик должен быть демонтирован

Таким образом, несмотря на пока еще широкое распространение в газовой промышленности, подобные датчики утрачивают лидерство, так как приведенные выше принципиальные ограничения просто невозможно преодолеть.

5.4. Анализаторы влажности на основе кварцевого кристалла

Анализаторы влажности этого типа, иногда называемые кварцевыми микровесами, изготавливаются только компанией AMETEK Process Instruments.

Конструкция, а также принцип измерения этих приборов подробно описаны в различных статьях (см. раздел «Публикации» сайта www.artvik.ru).



Рис. 7. Анализаторы влажности природного газа AMETEK 3050

Ниже кратко перечислены уникальные решения, которые обеспечили возможность использования таких анализаторов в различных процессах газовой промышленности.

- *Широкий динамический диапазон* измерения от 0.1 ppm до 10 000 ppm позволяет использовать анализатор для автоматизации работы установок осушки и ДЭГом, и молекулярными ситами.
- Асимметричный цикл измерения (30 с анализ, 570 с сравнение с нулевым газом) при анализе природного газа решает проблему паров ДЭГа, примесей компрессорного масла и гидратов. Такой цикл уменьшает время контакта пробы с датчиком и, тем самым, значительно сокращает вероятность его загрязнения. С другой стороны, во время цикла сравнения датчик продувается очищенным сухим газом. При этом из-за высокой температуры в измерительной ячейке (60°C) и большой разности в парциальных давлениях любые высококипящие примеси испаряются. В цикле сравнения *измерительная ячейка полностью восстанавливает свои свойства.*
- Использование в качестве сравнительного (нулевого) газа того же анализируемого природного газ, прошедшего через систему осушки, обеспечивает *независимость измерения от состава газа.*
- В силу неравновесного принципа измерения, анализатор практически *нечувствителен к наличию примесей метанола* в природном газе. По-видимому, это единственный анализатор влажности природного газа, обладающий этим свойством.
- Порог чувствительности анализатора находится в *диапазоне единиц ppb*. Таким образом, его можно использовать для измерения влажности на установках газоразделения методом глубокого охлаждения (турбоэкспандер). При этом анализатор необходимо оборудовать специализированной системой, способной обеспечить отбор пробы газа и доставить столь малое количество воды до анализатора.
- Анализатор оснащен *встроенным генератором влажности*, который позволяет мгновенно оценить правильность показаний, если у поставщика и покупателя возникнут

каких-либо разногласия по качеству газа, причем без остановки измерения, демонтажа датчика и каких-либо дополнительных средств.

Анализатор измеряет абсолютное значение влажности (ppm или мг/м³), а отображение результатов в единицах температуры точки росы осуществляется при необходимости по «защитым» в ППЗУ таблицам ASTM или ГОСТ. Пересчет из абсолютных величин в единицы температуры точки росы осуществляется с высокой точностью даже в предположении об идеальности газа и приводит к погрешности в пределах $\pm 1^\circ\text{C}$.

Таким образом, принцип измерения, реализованный в анализаторах на основе кварцевого кристалла, представляется наилучшим для определения влажности природного газа на всех стадиях. Наибольшую экономическую выгоду использование этого анализатора дает при автоматизации работы установок осушки и на узлах коммерческого учета газа (рис. 8).

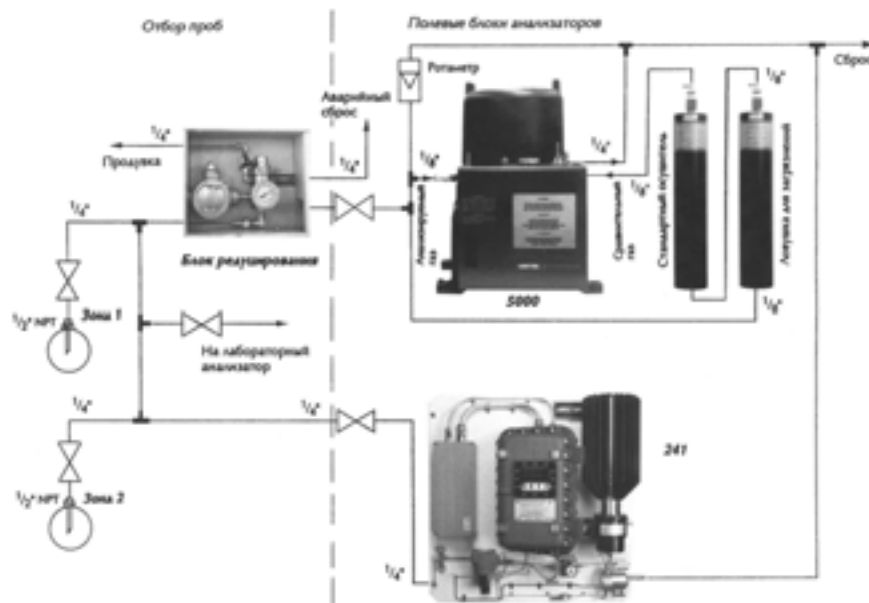


Рис.8. Типичная конфигурация анализаторов на узле учета

Существующие модели анализаторов АМЕТЕК охватывают все возможные приложения в газовой промышленности. В совокупности с другими анализаторами качества (газовым хроматографом для определения состава газа и его теплотворной способности, анализатором H₂S и анализатором точки росы углеводородов) эти приборы успешно решают комплекс задач, возникающих в процессах добычи, переработки, транспортировки и распределения природного газа.