УДК 519.6:001.891-57

Современные методы и средства измерения влажности природного газа на потоке

А.В. Горшков, д.ф.-м.н.[1],
Р.К. Велиев[2]
[1]ARTVIK,
[2]VIZIR

e-mail: ramiz.valiyev@vizir.az

Ключевые слова: влажность, измерение, методы, поточный анализатор, применение, эффективность.

DOI.10.37474/0365-8554/2023-11-31-38

Təbii qazın axındakı rütubətinin ölçülməsinin müasir üsulları və vasitələri

A.V. Qorşkov, f.-r.e.d.[1], R.Q. Vəliyev[2]
[1]ARTVIK,
[2]VIZIR

Açar sözlər: rütubət, ölçü, üsullar, axın analizatoru, tətbiq, səmərəlilik.

Qazın rütubəti həm təbii, həm də səmt qazının hasilatı, nəqli və emalı zamanı əsas keyfiyyət parametrlərindən biridir. Bu parametrin etibarlı və dəqiq ölçülməsi bütün mərhələlərdə – quyudan qaz emalı zavoduna və daha sonra istehlakçıya ötürülməsinə qədər tələb olunur ki, bu da texnoloji proseslərin qənaəti və səmərəliyinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Məqalədə təbii qazın axındakı rütubətini ölçmək üçün müasir üsul və alətlər, onların üstünlükləri, çatışmazlıqları və ən effektiv tətbiq sahələri təqdim olunur. Məqalə texnoloji dövrün hər bir mərhələsi üçün bu və ya digər axın nəmlik analizatorunun seçiminə rasional yanaşmağa imkan verir: təbii qaz hasilatından onun kommersiya məhsuluna çevrilməsinə və daşınmasına qədər.

Modern methods and means for online measurement of moisture content in natural gas

A.V. Gorshkov, Dr. in Phy.-Math. Sc.[1], R.K. Valiyev[2]
[1]ARTVIK,
[2]VIZIR

Keywords: moisture, measurement, methods, online analyzer, application, efficiency.

Moisture-in-gas content is an important quality parameter in production, transportation and processing of both natural and associated petroleum gas. Reliable and accurate measurement of this parameter is required at all stages: from the well to gas processing plant and, further, to consumer, – and influence significantly the efficiency of technological processes. The article presents modern methods and means for online measurement of moisture content in natural gas, their advantages and disadvantages as well as the most effective applications. The article makes it possible to reasonably choose one or another online moisture-in-gas analyzer for each stage of the technological cycle: from natural gas production to processing into a sales gas and its transportation.

Влажность газа является одним из основных параметров качества при добыче, транспортировке и переработке как природного, так и попутного нефтяного газа. Надежное и точное измерение этого параметра требуется на всех этапах – от скважины до газоперерабатывающего завода и, далее, до потребителя, что существенно влияет на экономичность и эффективность технологических процессов.

Задачи измерения влажности можно разделить на три большие группы по процессам в нефтяной и газовой промышленности:

– осушка газа на месторождениях нефти и газа, а также газоперерабатывающих заводах;

– транспортировка газа;

– коммерческий учет газа.

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 рис. 1. При этом сама перекачка воды, содержащейся в газе, на тысячи километров просто убыточна.

Рис. 1. Образование гидратов в газопроводе

Необходимо принимать во внимание, что осушка газа требует больших затрат энергии. Поэтому важным становится автоматическое поддержание влажности газа в заданных пределах, а анализатор влажности становится основным прибором, управляющим процессом осушки.

При транспортировке газа под высоким давлением и низкой температуре окружающей среды (например, для подводных газопроводов) необходима гораздо более глубокая осушка природного газа, чем для наземных систем: менее – 40 ºC в единицах температуры точки росы при давлении в трубопроводе порядка 100 бар. 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.

К этой задаче примыкает также измерение влажности на установках газоразделения методом глубокого охлаждения (иначе называемых турбоэкспандерами). 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 ppb. Измерение столь низких значений влажности возможно только с помощью специальных анализаторов и систем пробоотбора.

Измерение влажности газа необходимо также на этапе его транспортировки. При дросселировании газа из-за эффекта Джоуля-Томсона образуется водяной конденсат. Взаимодействие конденсата воды, CO_2 и H_2S вызывает очаговую коррозию, и является одной из основных причин разрывов газопроводов.

Другая проблема – образование гидратов при появлении конденсата воды, которые выводят из строя контрольно-измерительные приборы и запорно-регулирующую арматуру. Для предотвращения образования гидратов в природный газ добавляют метанол, что создает дополнительную сложность измерения влажности для некоторых классов анализаторов.

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 хорошая воспроизводимость результатов измерения, чтобы гарантировать соответствие 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.

В отличие от лабораторного анализа при измерении на потоке имеется ряд факторов, оказывающих на него существенное влияние. Можно выделить следующие основные факторы:

– гидрофильные примеси, например, метанол или диэтиленгликоль, которые неотличимы от воды для некоторых методов измерения, реализованных в промышленных анализаторах;

– гидрофобные примеси – высококипящие углеводороды C^{5+} или пары компрессорного масла, образующие гидраты при появлении конденсата воды и блокирующие поверхность чувствительных элементов анализаторов;

– примеси CO_2 и H_2S, образующие кислоты в результате реакции с конденсатом воды, что приводит к коррозии;

– переменный состав природного газа, который влияет на показания;

– механические примеси в газе.

Среди многочисленных анализаторов, используемых для лабораторного анализа влажности газа, лишь считанные единицы способны работать на потоке. Можно выделить следующие основные типы таких анализаторов:

– измеряющие температуру конденсации паров воды на охлаждаемом зеркале. Это единственный метод, осуществляющий прямое измерение температуры точки росы (ТТР);

– с электролитической ячейкой на основе пятиокиси фосфора, в которых реализован закон электролиза Фарадея, связывающий количество электричества с массой, поглощенной P_2O_5 воды. Измерение осуществляется в абсолютных единицах влажности, ppm или мг/м^3, а пересчет в единицы ТТР производится по таблицам ASTM, GERG или ГОСТ;

– использующие емкостные датчики Al_2O_3 или SiO_2. Эти датчики проградуированы в единицах ТТР, но фактически измеряют не эту температуру, а парциальное давление паров воды в газе. Емкость конденсатора, образованного двумя электродами и диэлектриком Al_2O_3/SiO_2 изменяется при изменении давления паров воды, и это изменение преобразуется в единицы ТТР.

– реализующие 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, а для преобразования в ТТР используются таблицы ISO, ASTM, GERG или ГОСТ [1].

– оптические, из которых наибольшее распространение получили лазерные анализаторы влажности. Эти анализаторы также измеряют абсолютную влажность, а пересчет в единицы ТТР осуществляется по таблицам ISO, ASTM, GERG, ГОСТ. В этих анализаторах используется бесконтактный способ измерения.

Несмотря на различие способов измерения следует отметить, что в первых трех типах анализаторов реализован равновесный принцип измерения. Это значит, что для достоверных измерений необходимо установление равновесия по воде в анализируемом газе и на чувствительном элементе анализатора. В зависимости от уровня влажности газа время установления равновесия может быть значительным, что неприемлемо для управления некоторыми процессами. Микровесы на основе пьезокристалла используют неравновесный способ измерения, обладают гораздо меньшим временем отклика, и не имеют по этой причине ограничений в применении. Для оптических анализаторов время отклика фактически определяется только системой пробоотбора.

Рассмотрим ниже, насколько успешно решают задачу измерения влажности природного газа на потоке перечисленные выше приборы, при этом основное внимание уделим анализаторам на принципе микровесов и лазерным анализаторам [2].

Анализаторы, измеряющие температуру точки росы

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

Метод идеально работает, если измеряемый газ однокомпонентный (например, азот), и время измерения не ограничено. При этом определяется “истинная” ТТР. а погрешность измерения определяется, в основном, погрешностью определения температуры охлаждаемого зеркала, но также тренированностью глаза оператора, наблюдающего за образованием пленки конденсата или чувствительностью электронной схемы, фиксирующей изменение отражательной способности зеркала.

Однако этот метод имеет следующие принципиальные ограничения при измерении влажности газа на потоке:

– длительное время измерения, обусловленное необходимостью установления равновесия в системе, затрудняет определение малых концентраций (менее 20 ppm), так как для образования видимого конденсата на зеркале может потребоваться несколько часов;

– другое ограничение связано с содержанием в природном газе примесей, таких как метанол, ДЭГ, CO_2, растворяющихся в кон-

денсирующейся на поверхности зеркала воде. Температура конденсации раствора может сильно отличаться от её значения для чистой воды. По существу, это основное ограничение в использовании анализаторов такого типа на потоке, на которое, однако, редко обращают внимание;

– если в многокомпонентной среде, какой является природный газ, температура конденсации какого-либо компонента выше точки конденсации паров воды, то анализатор может принять эту температуру за истинную ТТР воды. Типичный пример – температура точки росы по углеводородам. В природном газе, перекачиваемом по магистральным трубопроводам, обычно она ниже ТТР по воде и не создает проблем. Однако для попутного нефтяного газа обе эти величины находятся в одном диапазоне;

– присутствующий в газе даже в очень небольших количествах сероводород будет растворяться в конденсате воды на зеркале, что в итоге приведет к эрозии его поверхности и потере чувствительности из-за ослабления отражения света;

– в автоматических анализаторах существует и ограничение, связанное с применением элемента Пельтье для охлаждения зеркала. На сегодняшний день этот элемент в анализаторах не может обеспечить температуру охлаждения ниже -40 ºC…-50 ºC;

– калибровка анализатора сводится к калибровке датчика измерения температуры, которую невозможно провести без демонтажа прибора. Можно использовать внешние генераторы влажности, однако на такую калибровку уйдет достаточно много времени, а сама процедура требует отключения анализатора от процесса и вряд ли возможна в полевых условиях. Отметим, что большинство генераторов влажности работает при атмосферном давлении, а измерение осуществляется при рабочем давлении, что ведет к дополнительной погрешности.

Электролитические анализаторы на основе пятиокиси фосфора

Анализаторы этого типа измеряют массу воды, поглощенную пятиокисью фосфора.

Они обладают следующими недостатками:

– равновесный принцип измерения, следовательно, большое время отклика в диапазоне малых концентраций. Обычно электролитические анализаторы достаточно быстро “откликаются” на увеличение влажности в потоке и крайне медленно – на её уменьшение;

– эти анализаторы имеют ограничение по диапазону как сверху, так и снизу. 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 пятиокиси фосфора и непрерывного уноса части покрытия. Кроме того, существующие небольшие токи утечки сопоставимы при малых концентрациях с током, вызванным разложением воды;

– большим недостатком этих анализаторов является неспособность отличить воду от метанола или ДЭГ. 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 мало пригодны в силу ограниченности диапазона снизу;

– преимуществом таких анализаторов является то, что лежащий в их основе метод измерения принимается как первичный. Для таких анализаторов достаточно поверить только электрическую измерительную 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 пятиокиси фосфора.

Эти анализаторы, используются для периодического мониторинга мониторинг влажности в трубопроводах. Для непрерывного измерения в потоке газа такой прибор мало пригоден из-за загрязнения капиллярных каналов чувствительного элемента механическими примесями. Также эти анализаторы, как первичные, зачастую используются для поверки (калибровки) других стационарных анализаторов методом сличения.

Емкостные анализаторы на основе Al_2O_3 или SiO_2

Эти анализаторы получили широкое рас-

пространение благодаря низкой стоимости чувствительного элемента.

Недостатки емкостных анализаторов на потоке, по сути, схожи с недостатками других равновесных анализаторов. Дополнительно можно отметить следующее:

– использование этих анализаторов на установках осушки ДЭГ невозможно без системы пробоотбора. При установке в поток датчик ёмкостного анализатора достаточно быстро “обрастает” пленкой ДЭГа и начинает измерять концентрацию воды в этой пленке, а не в самом газе. Та же проблема существует и при анализе влажности газа в магистральном трубопроводе. Следы компрессорного масла, высококипящих углеводородов и гидратов постепенно накапливаются на поверхности датчика анализатора, меняя его характеристики;

– такие анализаторы не в состоянии отличить воду от метанола в газе, и выдают сигнал, пропорциональный их общей концентрации в потоке;

– отдельно следует сказать о погрешности этих датчиков. Как уже отмечалось, они измеряют парциальное давление паров воды, а значение температуры точки росы получается расчетным способом. Поскольку парциальное давление зависит от температуры, для корректности этого преобразования необходимо дополнительно измерять и температуру газа;

– основная проблема таких анализаторов – это неустранимый дрейф нуля, вызванный остаточными химическими реакциями, которые используются для получения Al_2O_3. 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 изготовителю.

Таким образом, несмотря на относительно низкую стоимость, подобные датчики утрачивают лидерство в газовой промышленности, так как приведенные выше принципиальные ограничения просто невозможно преодолеть.

Анализаторы влажности на основе кварцевого кристалла

Анализаторы влажности этого типа, называемые также кварцевыми микровесами рис. 2, [3] получили широкое распространение на разнообразных установках осушки природного газа благодаря ряду уникальных свойств, кратко перечисленных ниже:

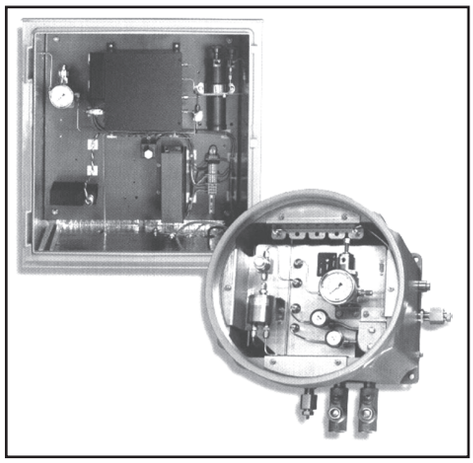

Рис. 2. Анализаторы влажности природного газа AMETEK 3050

– неравновесный принцип измерения в анализаторе реализован путем периодической, раз в 30 с, продувки чувствительного элемента анализируемым влажным газом (цикл измерения) и сухим газом того же состава (цикл сравнения). Разность частот чувствительного элемента в этих циклах связана с содержанием воды в анализируемом газе – чем больше эта разница, тем больше влажность газа;

– широкий динамический диапазон измерения от 0.1 ppm до 5000 ppm позволяет использовать анализатор для автоматизации работы разнообразных установок осушки, включая ДЭГ, ТЭГ, и молекулярные сита;

– на установках осушки природного газа ДЭГ-ом специальный асимметричный цикл измерения решает проблему примесей паров ДЭГ-а, компрессорного масла и гидратов. Такой цикл уменьшает время контакта загрязненной пробы с чувствительным элементом и, тем самым, значительно сокращает вероятность его загрязнения. 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 цикле сравнения того же анализируемого природного газа, прошедшего через систему осушки, обеспечивает независимость измерения от состава газа;

– этим же обеспечивается и то, что, анализатор практически нечувствителен к наличию примесей метанола в природном газе. По-видимому, это единственный контактный анали-

затор влажности природного газа, обладающий этим свойством;

– порог чувствительности метода находится в диапазоне единиц ppb. Таким образом, его можно использовать для измерения влажности на установках газоразделения методом глубокого охлаждения. 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 в режиме реального времени проверить 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 (в ppm или мг/м^3), а отображение результатов в единицах ТТР осуществляется по “зашитым” в ППЗУ таблицам ASTM, GERG или ГОСТ.

Таким образом, принцип измерения, реализованный в анализаторах на основе кварцевого кристалла, представляется наилучшим для определения влажности природного газа на разных стадиях добычи, транспортировки и переработки. Наибольшую экономическую выгоду использование такого анализатора получают при автоматизации работы установок осушки, криогенного газоразделения и на узлах коммерческого учета газа.

Лазерные анализаторы влажности на основе диодной лазерной спектроскопии (TDLAS)

В течение многих лет предпринимались неоднократные попытки реализовать оптический метод измерения на потоке, который обеспечивает отсутствие контакта с анализируемой средой. Появление лазерных анализаторов влажности сделало это возможным [4].

Когерентность лазерного излучения приводит к тому, что ширина линии излучения намного уже, чем ширина отдельной линии поглощения колебательно-вращательного спектра какого-нибудь вещества, например, воды H2O. Её спектр представляет собой “частокол” узких линий, определяемых химической формулой и законами квантовой механики. Из-за относительной узости линий в спектре сложной смеси, каковой является природный газ, можно найти участок, в котором поглощают только молекулы воды, а поглощение других веществ в точности равно нулю (рис. 3). Таким образом, если “настроить” частоту лазера на линию поглощения воды в этой части спектра, то ослабление излучения будет определяться исключительно концентрацией паров воды в смеси.

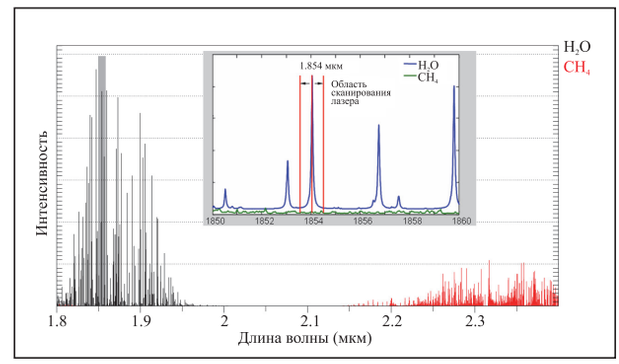

Рис. 3. Колебательно-вращательный спектр паров воды и метана (HITRAN2004) в диапазоне 1.8…2.4 мкм и участок спектра с изолированной линией поглощения воды 1.854 мкм, “захваченной” и сканируемой излучением полупроводникового лазера

Принципы диодной лазерной спектроскопии давно и успешно применялись в лабораторных условиях, а также для мониторинга атмосферы и в других сложных физико-химических измерениях. Однако лабораторные установки оставались слишком громоздкими, сложными и дорогими для того, чтобы использовать их в измерениях на потоке. Ситуация кардинально изменилась с развитием полупроводниковых лазеров и устройств волоконной оптики. Это создало необходимую элементную

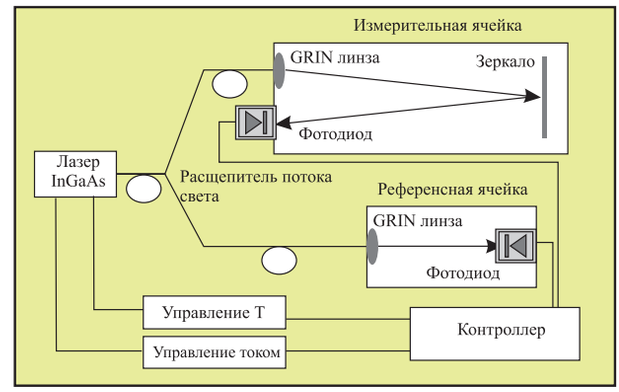

Рис. 4. Принципиальная схема лазерного анализатора влажности

базу для разработки относительно простых и недорогих лазерных анализаторов, пригодных для работы в непрерывном режиме, рис. 4.

Большую часть полевого блока занимает двухходовая измерительная ячейка. Излучение лазера заводится в нее через световод и GRIN линзу (линза с градиентом показателя преломления), а затем поступает на детектор. Тем самым, оптическая схема анализатора не имеет никаких “подвижных” частей, требующих юстировки, обслуживания или запасных частей.

“Фирменным” отличием некоторых моделей лазерных анализаторов является наличие в них встроенной ячейки сравнения. Излучение лазера “расщепляется” на измерительную и опорную часть, проходящую через ячейку сравнения. Эта ячейка представляет не что иное, как герметичную емкость с “каплей” воды, поддерживаемую при постоянной температуре. Таким образом, в этой ячейке создается постоянное известное давление паров воды. Основное назначение ячейки сравнения состоит в том, чтобы иметь возможность контролировать то, что излучение лазера в любой момент захватывает нужную линию поглощения воды и меняется в необходимых пределах, а также при необходимости корректировать частоту излучения лазера. По самому принципу измерения анализатор не требует калибровки: если изменение длины волны излучения захватывает изолированную линию поглощения воды, то ослабление излучения связано только с концентрацией в анализируемом газе паров воды. Сравнение измеренной в ячейке сравнения концентрации паров воды с рассчитанной в соответствии с законами термодинамики служит дополнительной индикацией потенциальных проблем с излучением лазера или с другими элементами оптической схемы.

Рис. 5. Анализатор влажности с интегрированной системой пробоотбора

Отсутствие расходных материалов, необходимости калибровки и обслуживания являются хорошими предпосылками для применения лазерных анализаторов влажности на удаленных или труднодоступных площадках рис. 5.

Реализованные в лазерном анализаторе принципы диодной лазерной спектроскопии позволили обеспечить относительную погрешность измерения 2 % в диапазоне от 4 до 2500 ppm, типичном для узлов учета на магистральных газопроводах и установках подготовки газа. Однако ограничение снизу диапазона измерения 4 ppm не позволяет применять эти анализаторы на установках осушки молекулярными ситами.

Эти анализаторы можно также с успехом использовать для анализа “грязных” потоков природного газа, содержащих до 40 % H_2S, значительное количество паров метанола, ДЭГ и других примесей, делающих применение контактных датчиков влажности невозможным.

Поступления от продажи добываемого и транспортируемого природного газа составляют немалую часть в бюджете Азербайджанской Республики. Поэтому важное значение имеет любая возможность увеличить качество добываемого и транспортируемого газа, а также снизить эксплуатационные затраты, связанные с этими технологическими процессами. Как видно из статьи, влажность природного газа должна приниматься во внимание на всех этапах технологического цикла от добычи до превращения природного газа в товарный продукт. Статья дает возможность рационально подойти к выбору того или иного поточного анализатора влажности природного газа для каждого из этапов этого цикла.

Материалы, использованные в статье, получены от одного из ведущих изготовителей аналитического оборудования компании AMETEK Process Instrument (США). Поточные анализаторы производства этой компании уже используются в Азербайджане на объектах SOCAR и AIOC и доказали свою эффективность.

Список литературы

1. *International* Organization for Standartization Sosiety (ISO) ISO 18453:2004, Natural Gas – Correlation between water content and water dew point.

2. *Analytical* Devices for the Measurement of Water Vapor and Hydrocarbon Dew-Point in Natural Gas. D.R. Potter. AMETEK Process Instruments 2876 Sunridge Way N.E. Calgary, AB T1Y 7H9. 2011.

3. *Анализаторы* влажности газов на основе пьезокристалла // Журнал Законодательная и прикладная метрология, Artvik Inc. США, № 1, 1997.

4. *Amerov A., Fiore R., Fuller M*. An internal verification approach for on-line moisture analysis in hydrocarbon gas streams using laser spectroscopy. Proceeding of the ISA 53rd annual analysis division symposium, 2008.

References

1. *International* Organization for Standartization Sosiety (ISO) ISO 18453:2004, Natural Gas – Correlation between water content and water dew point.

2. *Analytical* Devices for the Measurement of Water Vapor and Hydrocarbon Dew-Point in Natural Gas. D.R. Potter. AMETEK Process Instruments 2876 Sunridge Way N.E. Calgary, AB T1Y 7H9. 2011

3. *Analizatori* vlagnocti gasov na ocnove peyzokristalla // Gurnal Zakonodatelnaya i prikladnaya metrologiya. Artvik Inc. USA. № 1, 1997.

4. *Amerov A., Fiore R., Fuller M*. An internal verification approach for on-line moisture analysis in hydrocarbon gas streams using laser spectroscopy. Proceeding of the ISA 53rd annual analysis division symposium, 2008.