

石油工业技术监督丛书 6

石油

天然气分析测试 技术及其标准化

《天然气分析测试技术及其标准化》编写组 编



石油工业出版社

石油工业技术监督丛书 6

天然气分析测试技术 及其标准化

《天然气分析测试技术及其标准化》编写组 编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书以国际标准化组织天然气技术委员会(ISO/TC 193)成立 10 年来已出版的和正在制定的有关国际标准为依据,按照通用基础标准、产品标准、试验方法标准和性质测定标准的分类,系统地介绍了我国天然气工业标准体系,以及其中涉及的上述各类标准的要点,较详尽地讨论了有关天然气分析测试技术的国家标准(GB)与行业标准(SY)方法原理、操作经验和发展动向。

本书可以作为各类从事天然气生产、销售和应用的企业中有关人员的培训教材,也可以作为石油大专院校天然气专业师生的参考用书。

* * * * *

本书第一、二、三、七、八、九、十章由陈赓良编写,第四章由唐蒙编写,第五、六章由罗勤编写。在编写过程中,陈荣松、周志歧、迟永杰、何勇提供了部分资料,并审阅了有关章节。

图书在版编目(CIP)数据

天然气分析测试技术及其标准化/《天然气分析测试技术及其标准化》编写组编. —北京:石油工业出版社,2000.4

(石油工业技术监督丛书:6)

ISBN 7-5021-2966-9

I. 天…

II. 天…

III. ①天然气—产品—分析—标准—中国

②天然气—产品—测试技术—标准—中国

IV. TE648-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 18862 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

北京普莱斯特排版中心排版

北京地质印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168 毫米 32 开本 9 $\frac{1}{2}$ 印张 245 千字 印 1—2000

2000 年 4 月北京第 1 版 2000 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-2966-9/TE·2303

定价:21.00 元

《石油工业技术监督丛书》编审委员会

顾 问 张永一 李天相 金钟超 史久光

主 任 张兴儒

副主任 金志俊

委 员 (按姓氏笔划为序)

石国栋 杨 果 张及良 张克勤

张孝文 张宗愚 张家茂 李儒沛

李鹤林 周 明 陈贻良 赵宗仁

郭福民

主 编 金志俊(兼)

《天然气分析测试技术及其标准化》编写组

组 长 陈贻良

组 员 陈贻良 唐 蒙 罗 勤

主 审 程祖亮 张秀敏

审 定 金志俊

序 言

我国石油工业经济的发展,虽然早在北宋科学家沈括(公元1031~1095年)所著《梦溪笔谈》中第一次提出“石油”这个名称时就已启动了,但历经近千年后,在石油工业已进入了现代化的社会主义市场经济条件下,其技术监督工作也已作为建立和完善现代企业制度的重要基础工作之一,成为我国石油工业在国内、外市场竞争中宏观调控和规范市场的有效手段。作为石油工业技术监督工作主要内容的质量管理与质量监督、标准化、计量工作,多年来在我国石油、天然气和石油化工企业的发展中,起到了十分重要的作用。新中国成立以来,石油工业质量、标准化、计量工作在50年的迅速发展,已取得了显著成效,为提高石油企业的经济效益起到了巨大的推动作用,石油工业技术监督专业管理队伍已基本形成,产品质量和计量技术检测人员的素质也有了明显提高。

为了进一步提高我国石油、石化工业质量管理、标准化、计量管理人员和技术机构的业务水平、技术监督法制意识,以保证国家《计量法》、《标准化法》、《产品质量法》在石油和石化工业系统的认真贯彻实施,并为广大石油工业质量管理、质量监督检验、标准化、计量工作者提供一套系列参考书和培训教材。中国石油天然气集团公司(原“中国石油天然气总公司”)质量、标准化、计量主管部门组织有关专家和技术监督管理工作者,总结了石油工业生产和建设多年来质量、标准化、计量现场工作经验,并从其理论上作了较系统的整理,编写了《石油工业技术监督丛书》。

这套《丛书》在编写过程中,坚持遵循法规性、科学性、专业性、实用性的原则。其内容包括了石油天然气工业质量管理、质量监督检验、质量认证;石油工业标准化及其发展;石油工业计量管理工作和计量技术检测工作;还适当介绍了石油工业系统贯彻实施

国家《计量法》、《标准化法》和《产品质量法》的情况。《丛书》第一次较系统地整理了新中国成立 50 年来,我国石油天然气工业质量管理与质量监督检验、标准化、计量管理和技术检测的发展历史,力求在叙述石油工业企业贯彻实施国家技术监督“三法”情况的同时,努力体现石油天然气工业和企业技术监督工作方面的特色。

本套《丛书》的编写者,都是多年从事石油天然气工业质量管理与质量检验、标准化管理与标准制修订、计量管理与计量检测的工作人员。大多数作者具有丰富的生产实践和技术监督管理经验,且具有一定的质量、标准化、计量方面的理论基础。为保证《丛书》的质量,还特邀部分技术专家和管理工作者组成编审委员会对《丛书》进行了审查把关。《丛书》的编写和审定得到了原石油工业部副部长、原中国石油天然气总公司副总经理李天相同志和原中国石油天然气总公司副总经理、原国家原油大流量计量检定站站长金钟超同志的关心和具体指导。还得到了国家原油大流量计量检定站、中国石油天然气集团公司石油工业标准化研究所、中国石油天然气集团公司原油及石油产品质量监督检验中心、四川石油管理局天然气研究院、中国石油天然气集团公司工程技术研究院、中国石油天然气集团公司江汉机械研究所、中国石油天然气集团公司石油管材研究所等单位的大力支持。在此,仅表示衷心地感谢。

本套《丛书》,计划由石油工业出版社出版共十二分册,由于时间的推移和工作机构的变化,《丛书》后部的各分册名称和内容,在原计划基础上作了部分调整。我们盼望这套《丛书》能系统地反映我国石油天然气工业现阶段质量工作、标准化工作、计量工作的特色,为推动石油天然气工业技术监督工作起到应有的推动作用。

由于本套《丛书》所涉及的技术专业面较广,编写人员较多,编写时间又不集中,出版时间较分散,书中存在的问题和缺点在所难免,热忱欢迎广大读者提出批评和指正。

金志俊

2000 年 3 月 20 日

目 录

第一章 天然气工业标准体系	(1)
第一节 天然气工业的发展概况	(1)
第二节 ISO/TC 193 标准化工作简介	(2)
第三节 我国天然气专业标准体系表的结构	(5)
第四节 各类标准介绍	(7)
第五节 天然气工业标准化的发展动向	(14)
第二章 通用基础标准	(16)
第一节 天然气标准参比条件	(16)
第二节 天然气分析溯源性准则	(25)
第三节 天然气在线分析系统的操作性能评价	(32)
第四节 天然气工业用多组分标准气体的制备	(41)
第五节 天然气取样导则	(56)
第三章 产品质量标准	(71)
第一节 管输天然气	(71)
第二节 汽车用压缩天然气	(79)
第三节 液化天然气	(83)
第四章 天然气的烃类组成分析	(93)
第一节 概述	(93)
第二节 天然气的常规分析	(96)
第三节 天然气的延伸分析	(109)
第四节 天然气中潜在液烃含量的测定	(122)
第五章 天然气中硫化合物的分析	(124)
第一节 天然气中硫化合物分析的主要技术	(124)
第二节 天然气中总硫含量的测定	(128)
第三节 天然气中硫化氢含量的测定	(135)
第四节 单个硫化物或硫化物特征官能团的测定	(144)
第五节 说明及结论	(157)
第六章 天然气中其他杂质组分的分析	(160)
第一节 天然气中水含量的测定	(160)

第二节	天然气中汞含量的测定	(176)
第三节	天然气中颗粒物和放射性物质的测定	(188)
第七章	天然气物性的计算方法简介	(193)
第一节	相对密度与密度的计算	(193)
第二节	发热量与沃泊指数的计算	(200)
第三节	压缩因子的计算	(210)
第四节	天然气甲烷值的计算方法	(230)
第八章	天然气物性的直接测定	(233)
第一节	天然气计量与物性测定	(233)
第二节	冷却镜面凝析湿度计法测定天然气水露点(GB/T 17238—1998)	(238)
第三节	电解法测定天然气中水含量(SY/T 7507—1997)	(241)
第四节	水流式热量计测定天然气的发热量	(246)
第五节	天然气相对密度的测定	(251)
第六节	结论	(253)
第九章	天然气的互换性及其标准化	(255)
第一节	天然气的互换性和燃具的适应性	(255)
第二节	天然气的分类	(262)
第三节	我国陆上管输天然气的沃泊指数	(265)
第十章	天然气能量计量及其标准化	(268)
第一节	天然气计量系统的基本要求	(268)
第二节	天然气计量及有关标准	(270)
第三节	发热量测定及有关标准	(272)
第四节	发热量测定系统的校准与数据储存	(274)
第五节	国内天然气发热量测定及有关标准	(275)
第六节	结论	(279)
参考文献		(280)

第一章 天然气工业标准体系

第一节 天然气工业的发展概况

天然气作为燃料具有燃烧完全、单位发热量高、燃烧产物对环境的影响较小等一系列优点,因而它在世界能源结构中的比例不断上升,1970 年为 17.7%,1990 年为 21.5%,预计 2010 年将达到 24.3%。1996 年全球天然气的年销售量为 $2.23 \times 10^{12} \text{m}^3$, 预计 2010 年将达到 $3.3 \times 10^{12} \text{m}^3$ 。同时 20 世纪 80 年代以来天然气作为化工原料使用的量也快速增加,这种趋势在中东、南美和东南亚国家尤其明显,目前世界天然气化工产品的总量已达到每年约 $1.5 \times 10^8 \text{t}$ 。

随着天然气产量的增加,其国际贸易量也剧增,20 世纪 80 年代末约 $3000 \times 10^8 \text{m}^3$,目前已达约 $4000 \times 10^8 \text{m}^3$,其中 75% 为管输天然气,25% 为液化天然气。预计未来 20 年中,随着探明储量和产量的快速增加,天然气将替代石油而成为 21 世纪的主要能源。

我国拥有较丰富的天然气资源,远景储量达到 $51 \times 10^{12} \text{m}^3$,探明储量约 $5 \times 10^{12} \text{m}^3$ 。经过 40 多年的勘探开发,目前年产量超过 $200 \times 10^8 \text{m}^3$ 。随着天然气发电、天然气化工、城市民用气和天然气汽车等工业的发展,天然气对优化能源结构,改善生态环境,提高生活质量,加快城市现代化步伐起了重要的作用。近年来,我国正与周边国家在天然气开发利用方面进行合作,这标志着天然气工业的发展将有更为广阔的前景。

天然气作为一种矿物资源和特殊商品,其生产和利用需经一系列复杂的工艺处理过程,并投入大量建设资金,因而天然气工业的快速发展已促使它从石油工业的附属工业中分离出来,成为一

种新兴的资金和技术密集型产业,建立天然气工业的标准体系问题也就应运而生。国际标准化组织(ISO)于1988年决定单独成立天然气技术委员会(TC 193),目前已经形成较为完整的体系,并已制定了一批有关标准。原中国石油天然气总公司石油工业标准化技术委员会也于1998年决定单独成立天然气专业标准化技术委员会,并指示四川石油管理局天然气研究院编制完成了天然气专业标准体系表(报批稿)。1999年3月国家质量技术监督局又决定在原天然气专业标准化技术委员会的基础上成立全国天然气标准化技术委员会,预期我国天然气工业的标准化工作将会发展更快。

第二节 ISO/TC 193 标准化工作简介

一、组织结构

TC 193 成立初期,下属只有天然气分析1个分委员会(SC 1)和4个直属工作组。在SC 1中先后设置过11个工作组,大多数已完成任务而解散,目前仅有简单分析、汞分析和硫分析3个工作组。1995年召开的第7届年会决定成立天然气性质测定分委员会(SC 2),下设4个工作组。1997年召开的第9届年会决定成立直属TC 193的上游领域专家工作组,根据该小组的建议,在1998年召开的第10届年会上决定向ISO中央秘书处申请成立上游领域分委员会(SC 3)。TC 193组织结构现状如图1-1所示。

至1998年底,TC 193共有41个成员国,其中22个P成员,19个O成员;SC 1有26个成员国,其中17个P成员,9个O成员;SC 2有20个成员国,其中16个P成员,4个O成员。我国在TC 193、SC 1和SC 2中均为P成员,也是上游领域专家工作组的成员。

二、标准化工作概况

TC 193迄今已出版了26项国际标准(见表1-1),大部分是SC 1负责制定的天然气组成分析、杂质分析以及利用组分计算物

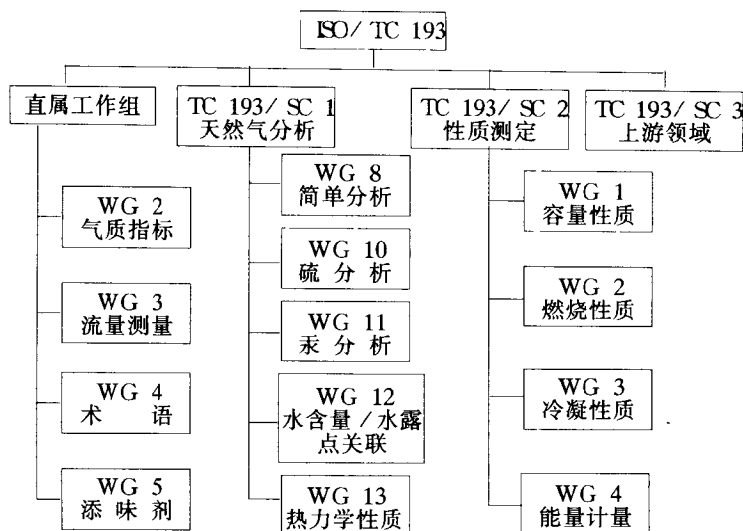


图 1-1 组织结构现状

性的有关标准。SC 2 负责制定天然气性质测定的标准,其实质是不利用组分分析结果计算而以仪器直接测定。目前正在开展标准化的项目包括温度、压力、密度、压缩因子、发热量、沃泊指数、水含量与水露点、烃含量与烃露点、CO₂ 含量等 9 项,约 2004 年才能完成全部国际标准的制定。SC 2 的另一项重点工作是能量计量的标准化,约在 2000 年完成。

表 1-1 ISO/TC 193 已出版的国际标准

序号	标准号	标准名称	出版年份
1	ISO 6326—1:1989	天然气中硫化化合物的测定(1) 一般介绍	1989
2	ISO 6326—2:1981	天然气中硫化化合物的测定(2) 用带电化学检测器的气相色谱仪测定臭味硫化物	1981
3	ISO 6326—3:1989	天然气中硫化化合物的测定(3) 电位法测定硫化氢、硫醇、硫氧化碳等	1989
4	ISO 6326—4:1994	天然气中硫化化合物的测定(4) 用带火焰光度检测器的气相色谱仪测定硫化氢、硫氧化碳、含硫添加剂	1994

续表

序号	标准号	标准名称	出版年份
5	ISO 6326—5:1989	天然气中硫化化合物的测定(5) 林格奈燃烧法	1989
6	ISO 6327:1981	天然气水露点的测定 冷却镜面凝析湿度计法	1981
7	ISO 6568:1981	用气相色谱仪作天然气简单分析	1981
8	ISO 6570—1:1983	天然气中潜在液烃含量测定(1) 原理和要求	1983
9	ISO 6570—2:1983	天然气中潜在液烃含量测定(2) 称量法	1983
10	ISO 6974:1984	天然气中 H ₂ 、永久气体和直至 C ₈ 烃类的气相色谱分析	1984
11	ISO 6975:1997	天然气延伸分析 气相色谱法	1997
12	ISO 6976:1995	天然气发热量、密度、相对密度和沃泊指数的计算	1995
13	ISO 6978:1992	天然气中汞含量的测定	1992
14	ISO 10101—1:1994	用卡尔费休法测定天然气中的水(1) 导论	1994
15	ISO 10101—2:1994	用卡尔费休法测定天然气中的水(2) 滴定法	1994
16	ISO 10101—3:1994	用卡尔费休法测定天然气中的水(3) 库仑法	1994
17	ISO 10723:1995	天然气在线分析系统的操作性能评价	1995
18	ISO 13443:1996	ISO 标准参比条件	1996
19	ISO 14111:1996	天然气分析溯源性准则	1996
20	ISO 10715:1997	天然气取样导则	1997
21	ISO 12213—1:1997	天然气压缩因子的计算(1) 导论和指南	1997
22	ISO 12213—2:1997	天然气压缩因子的计算(2) 用摩尔组成计算	1997
23	ISO 12213—3:1997	天然气压缩因子的计算(3) 用物理性质计算	1997
24	ISO 11541:1997	高压下天然气中水含量的测定	1997
25	ISO 13686:1998	天然气质量指标	1998
26	ISO 13734:1998	天然气中有机硫化物添味剂的要求和检测方法	1998

三、上游领域的标准化

目前天然气工业的标准化工作主要集中在贸易计量、管输和分配等领域,并已达到基本完善的程度。面向 21 世纪的天然气工业标准化将向上游领域发展(见图 1-2),这也是 TC 193 今后工作的重点。

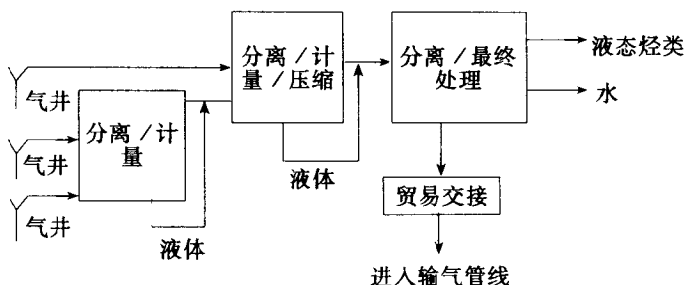


图 1-2 上游领域示意图

从图 1-2 可以看出,与传统的天然气管输、分配领域相比,典型的上游领域将可能涉及夹带大量液态烃和水的两相流体,含高浓度 H_2S 和 CO_2 的腐蚀性介质,带固体微粒的磨蚀性介质以及气态/液态烃类的产量分配等重大技术问题。

上游领域标准化工作重点如下:

(1)对生产井实现连续的自动监测来代替目前大量的分析测试工作。

(2)对气/液两相流体在一系列取样点上实现流量和气质测定,并周期性地取得有代表性的样品。

(3)通过以上手段对生产者实现明确的烃类产量分配(包括气态烃和液态烃)。

第三节 我国天然气专业标准体系表的结构

天然气专业标准体系表的结构如图 1-3 所示,各类标准的分布状况如表 1-2 所示。

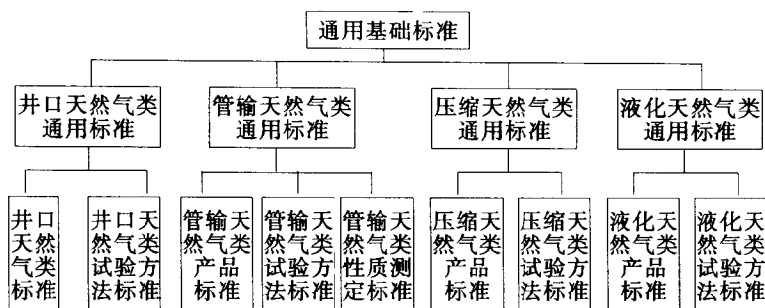


图 1-3 天然气专业标准体系表的结构

表 1-2 各类标准统计表

标准类别	应有数 个	现有数 个	现有数/应有数 %
国家标准	34	13	38.2
行业标准	13	7	53.8
共计	47	20	42.6
基础标准	6	1	16.7
方法标准	38	17	44.7
产品、过程、服务 或管理标准	3	2	66.7
安全、卫生标准	—	—	—
零部件标准	—	—	—
共计	47	20	42.6

由图 1-3 和表 1-2 反映出天然气工业标准体系的特点如下：

(1)从“采标”角度看,自 ISO/TC 193 成立以来已出版了 26 项国际标准(见表 1-1)。目前处于国际标准草案(FDIS,DIS)、分委员会文件(CD)、工作组文件(WD)、新工作建议(NP)和新工作项目(AWI)阶段的标准还有 20 个左右,基本上形成了较完整的体系。图 1-3 所示结构即以此为基础全面与国际接轨,在拟建的 47 个标准中,对国际标准的采标率达到 60%。

(2)石油工业和天然气工业在地质勘探、开发、地面建设等绝大多数专业领域中由于工艺过程类似,标准体系可以结合考虑。但原油及炼制产品绝大多数是液体,而天然气及其加工产品是气体,故两者在分析测试方法上差别很大,所涉及的通用基础标准也大不相同。因此这两类标准是天然气工业标准体系的重点,占拟建标准总量的94%。

(3)原油是一种产品,但天然气是多种产品的总称。通常井口采出的天然气不作为产品出售,但当天然气的生产和处理加工不在同一地点或企业进行时,井口天然气也可能作为一种产品进行交易。井口天然气经处理加工后,目前在市场上主要形成管输天然气、压缩天然气、液化天然气3种产品。上述4种产品在天然气专业标准体系表中都已得到反映。

(4)在全面与国际接轨的原则下,体系表也反映了我国油气工业标准体系自身的特点和客观需要,这主要反映在层次结构、产品分类、采标程度等方面,下文还将进一步阐明。

第四节 各类标准介绍

由图1-3可见天然气工业标准体系分为3个层次:通用基础标准、门类通用标准和按产品标准、试验方法标准、性质测定标准分类的个性标准。

一、通用基础标准

体系表中拟建通用基础标准6个(见表1-3),其中除《天然气术语》和《天然气取样导则》外,其他4项标准根据计量学的原理,奠定了天然气分析测试系统的基础。众所周知,计量结果必须具有3个特征,即准确性、一致性和溯源性,实际上溯源性是准确性和一致性的技术归宗。同时,分析测试属于化学计量范畴,其特点是通过标准方法、标准物质和标准数据(现国内外均应用尚少)来完成测量和量值传递。适用于分析化学的准确一致的测量系统如图1-4所示。

表 1-3 通用基础标准

序号	标准名称	宜订级别	采用国际、国外标准的程度(符号)	采用的或相应的国际、国外标准号
1	天然气术语	GB/T	≠	ISO 14532
2	天然气标准参比条件	GB/T	=	ISO 13443
3	天然气分析溯源性准则	GB/T	=	ISO 14111
4	天然气在线分析系统的操作性能评价	GB/T	≠	ISO 10723
5	天然气分析用多组分标准气体的制备 称量法	GB/T	=	ISO/DIS 13275
6	天然气取样导则 (GB/T 13609—1999)	GB/T	=	ISO 10715

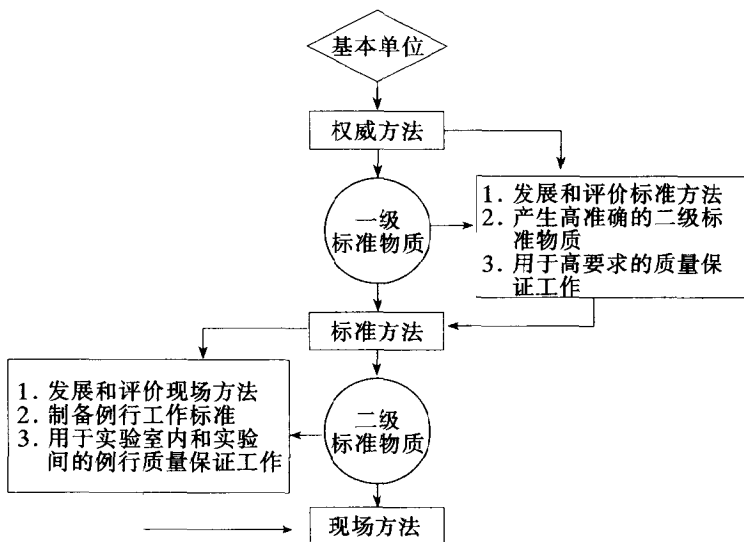


图 1-4 准确一致的测量系统

《天然气术语》:在各项有关天然气专业的标准和文件中统一分析测试、性质测定和溯源性等方面所涉及的名词术语。

《天然气标准参比条件》:规定天然气、天然气代用品和以气态存在的类似流体的温度、压力和湿度(饱和状态)的标准参比条件,

主要应用于天然气定性、定量测试和计算,以及交接计量中统一计量基准。

《天然气分析溯源性准则》:提供天然气分析测试方法溯源性实施和应用的准则,以及建立相应溯源链的基本方法,本标准是评价方法不确定度的基础。

《天然气在线分析系统的操作性能评价》:规定天然气分析和测量系统性能的测试方法,为评价系统重复性和再现性提供手段,保证分析测试数据的精密度。

《天然气分析用多组分标准气体的制备》:提供用称量法制备标准气体的方法。标准气体对保证分析测试数据的一致性、准确性和溯源性有重要意义,是评价方法准确度和精密度的基础。

《天然气取样导则》:提供了与已处理的天然气的取样各方面有关的导则,主要涉及取样原则、取样方法和取样设备的选择,不涉及液相或多相流体的取样。取样技术是气体组成和物性测定的基础,取样系统的设计、构造、安装及维护以及气体样品的转移和运输条件至关重要。

二、产品标准

按生产过程将天然气分为4种产品(门类):井口天然气、管输天然气、压缩天然气和液化天然气,这也是采用了TC 193对天然气的分类原则。

目前已建的天然气产品标准(SY 7514—88)和汽车用压缩天然气产品标准(SY/T 7546—1996)两个行业标准在生产实践中发挥了重要作用。随着天然气交接贸易量的增加,汽车用压缩天然气的发展方兴未艾,行业标准已不能满足要求。按国家质量技术监督局的计划,这两个行业标准都将经过修订后上升为国家标准。

液化天然气目前我国生产和使用刚刚开始,但它在天然气国际贸易中的地位日益重要,TC 193也正在研究有关标准的制定问题,故有必要列入体系表。

三、试验方法标准

在对现有的天然气试验方法标准,结合国际标准和国外先进