



ВНИИМ им. Д.И.Менделеева

Сжиженный природный газ.
Некоторые вопросы
метрологического обеспечения
средств измерений,
предназначенных для анализа
компонентного состава и расчета
физико-химических свойств

Попова Т.А.
Махачкала, 2024



ВНИИМ им.Д.И.Менделеева



Сжиженный природный газ (СПГ)

- СПГ – это природный газ, искусственно сжиженный путем охлаждения до минус 160 °С, для облегчения хранения и транспортировки.
- СПГ представляет собой бесцветную жидкость без запаха, плотность которой в два раза меньше плотности воды.
Состоит из метана (75 – 99 %).
Температура кипения минус 158 ...163 °С.
- Рабочие характеристики СПГ:
температура минус 130 °С – минус 135 °С и избыточное давление 5 – 8 атм.



Сжиженный природный газ (СПГ)

- Сжиженный природный газ (СПГ) выступает в качестве нового фактора мирового энергетического рынка. В настоящее время выпуск СПГ осуществляется практически во всех газдобывающих странах, проектными разработками технологий и систем сжижения природного газа в мире занимаются более 200 организаций.
- СПГ имеет большой потенциал применения в различных областях народного хозяйства для решения различных задач, включая:
 - - газификацию коммунальных и промышленных объектов, удаленных от магистральных или распределительных трубопроводов;
 - - создание топливного резерва у потребителя для покрытия нагрузок в пиковый период;
 - - использование СПГ на различных видах транспорта в качестве моторного топлива;
 - - получение тепловой и электроэнергии, а также промышленного холода;
 - - использование в качестве сырья для химической промышленности и др.

Сжиженный природный газ (СПГ)

- В качестве примера можно привести крупные проекты последних лет в России

Проект	Акционеры	Год запуска	Мощность (млн. тонн)
«Балтийский СПГ»	«Газпром»	2020	10,0
«Владивосток СПГ»	«Газпром»	2020	10,0
«Арктик СПГ-2»	«Новатэк»	2022	18,0
«Дальневосточный СПГ»	«Роснефть»	2024	5,0
«Печора СПГ»	«Роснефть»	не определён	4,3

Кроме того в России наряду с крупнотоннажными заводами построены и строятся различными организациями мало- и среднетоннажные производства СПГ, расположенные в разных населенных пунктах:

ГРС «Дорогобуж»; - ГРС «Тобольская»; - ГРС «Горбатовка»; - ГРС «Сургутского ЗСК»;
ГРС «Конаково»; - ГРС-4 г. Челябинска; - ГРС «Обская»; и др.

Сжиженный природный газ (СПГ)



Принципиальная схема производства и контроля качества СПГ



Сжиженный природный газ

- Входной контроль состава природного газа от источника - **ГОСТ 31371.7**
- Контроль состава природного газа, подаваемого на сжижение после глубокой очистки - **ASTM, EN, аттестованные методики измерений**, что связано с необходимостью контроля отдельных компонентов : CO₂, метанол, бензол, вода, сернистые соединения при их низком содержании (молярная доля от 0,00001 % до 0,0005 %)
- Контроль качества готовой продукции СПГ, отпускаемой потребителю - **ГОСТ 31371.7**
- Контроль состава отпарного газа, **ГОСТ 31371.1-7**

Сжиженный природный газ (СПГ)

- Система метрологического обеспечения для контроля качества СПГ с учетом особенностей рассматриваемого объекта не разработана. Общепринятой практикой оценки качества СПГ как за рубежом, так и в России является применение метрологически обеспеченных методов и методик определения компонентного состава и физико-химических свойств, разработанных для контроля качества газообразного природного газа (**ГОСТ Р 56021** , ГОСТ 31371.1 – 31371.7).
- Однако эти нормативные документы достаточны только при условии контроля качества регазифицированного сжиженного природного газа (РСПГ), а в случае необходимости контроля состава СПГ в жидком состоянии (технологический контроль, контроль при отгрузке потребителю) данные стандарты не могут быть использованы, поскольку до настоящего времени ни в России, ни за рубежом не проводились исследования по подтверждению правильности работы систем пробоотбора и регазификации пробы.

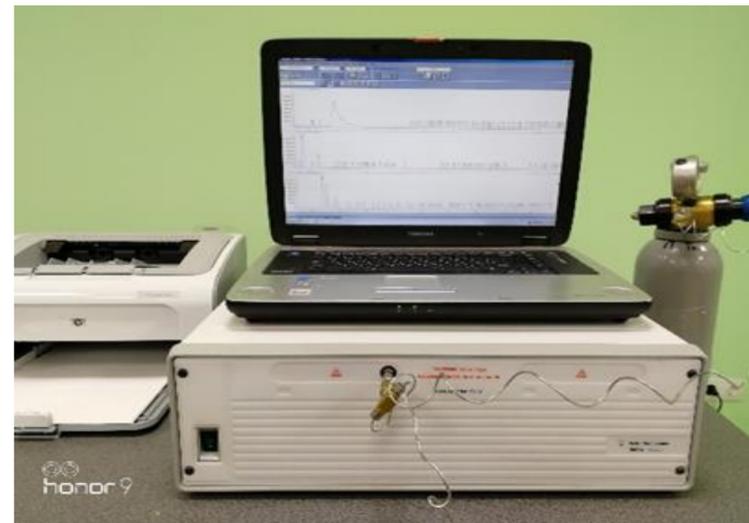
Сжиженный природный газ (СПГ)

- Основной проблемой при создании системы метрологического обеспечения контроля качества СПГ является невозможность изготовления стандартных образцов сжиженного природного газа при реальных рабочих условиях (температура минус 130 °С – минус 135 °С и избыточное давление 0,5 – 0,8 МПа).
- ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» предложил разработать и использовать СИ более высокой точности - мобильную измерительную установку.
- Обеспечение метрологической прослеживаемости контроля качества СПГ осуществляется путем калибровки мобильной измерительной установки на государственном первичном эталоне единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019
- В качестве высокоточной мобильной измерительной установки - экспериментальный образец переносной установки на основе переносного пробоотборника СПГ и высокоточного переносного хроматографа.

Сжиженный природный газ (СПГ). Мобильная измерительная установка



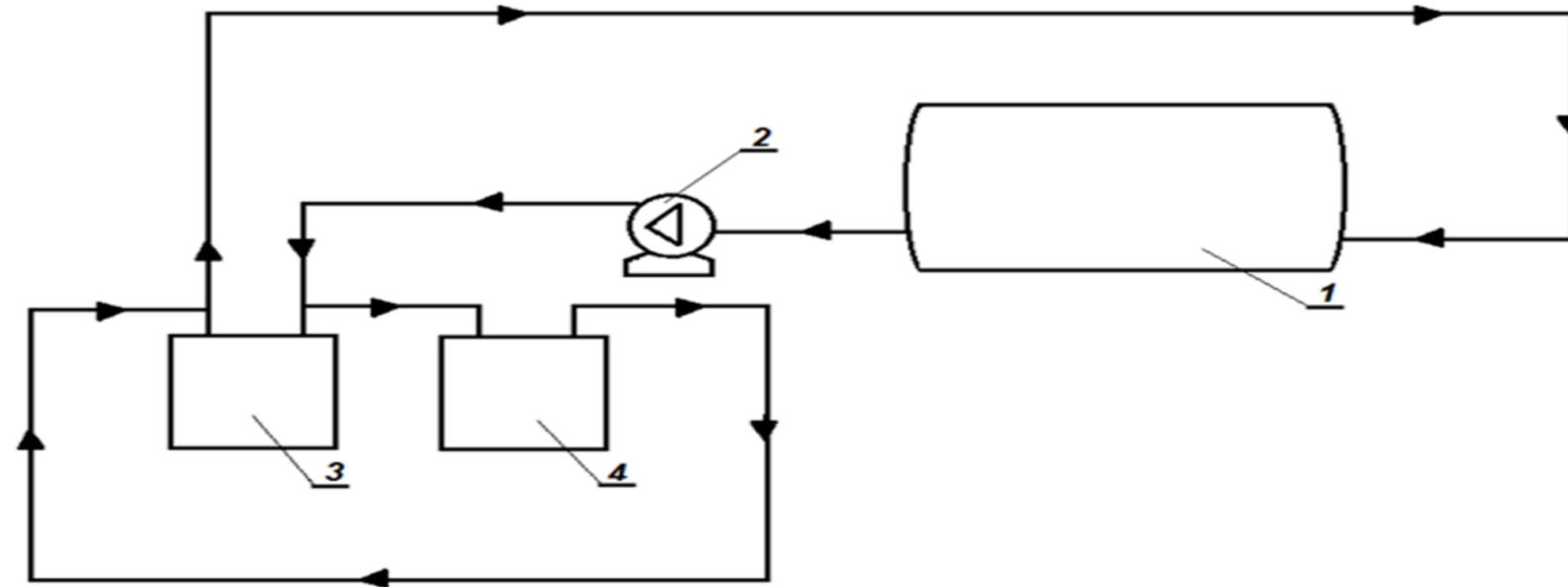
Блок отбора и разгазирования пробы СПГ



б) Высокоточный переносной газовый хроматограф

Рисунок 3 – Внешний вид комплекса КПА-СПГ

Сжиженный природный газ (СПГ). Система аналитического контроля СПГ в составе стенда



- 1 – криогенная емкость с СПГ ;
 - 2 – насос для перекачивания СПГ;
 - 3 – стационарная система аналитического контроля СПГ непрерывного действия;
 - 4 – высокоточная мобильная измерительная установка (МИУ)
- Особенность контроля качества отгружаемого СПГ– обеспечение непрерывного (поточного) контроля СПГ непосредственно в продуктопроводе, идущем от источника (криогенного резервуара) во вместимость Потребителя (в танкер, криогенные емкости)

Сжиженный природный газ. Испытательный стенд

Для проведения испытаний СИ необходимо создание и использование специального стенда, с помощью которого можно обеспечить контроль аналитической системы на основе сравнения количественных показателей содержания компонентов в СПГ, полученных СИ и МИУ.

- При этом метрологический контроль аналитического блока- хроматографа, входящего в состав МИУ может проводиться классическим методом, т.е. на основе использования ГСО-ПГС.

Для осуществления **поверки СИ в условиях эксплуатации** необходимо решить задачу нормирования метрологических характеристик СИ (*диапазоны, точности, стабильность*).

Эта задача решается при проведении испытаний СИ с целью утверждения типа и внесения в реестр РФ.

Сжиженный природный газ (СПГ). ГОСТ 31371.7 и испытания СИ

- **Основная проблема РЕПРЕЗЕНТАТИВНОСТЬ отбора проб**
- **Проблемы при внедрении ГОСТ 31371.7:**
 - Перечень определяемых компонентов (гелий, водород, углеводороды тяжелее C₅, ССС, метанол)
 - Нижняя граница измерений
 - Содержание метана
- **Проблемы при испытаниях в целях утверждения типа СИ:**
 - Невозможность создания стандартных образцов СПГ в диапазонах ГОСТ 31371.7
 - Невозможность поэлементного метода поверки, обусловленная конструкторской трудоемкостью выделения блока подготовки пробы (БПП) в формате вход-выход, а также отсутствие средств и методов отдельного нормирования метрологических характеристик блока БПП как измерительного преобразователя и методов и средств его калибровки и поверки при выпуске и в условиях эксплуатации

Сжиженный природный газ (СПГ). Отбор проб. Неотлаженная система.

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	neo-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂	C ₆ +	CO ₂	N ₂
online	95,3097	3,0081	0,0532	0,1503	0,1487	0,0010	0,0111	0,0052	0,0000	0,2785	0,2052
ХАЛ	92,82	2,93	0,86	0,147	0,147	0,0012	0,0116	0,0052	0,0029	2,88	0,194
online	95,3834	2,9926	0,05323	0,13423	0,13093	0,00090	0,01162	0,00576	0,00000	0,25302	0,20429
ХАЛ	95,48	2,93	0,85	0,129	0,127	0,0012	0,0118	0,0055	0,0044	0,25	0,199
online	95,3121	3,0168	0,05249	0,14845	0,14665	0,00100	0,01087	0,00509	0,00000	0,27720	0,21098
ХАЛ	92,82	2,93	0,86	0,147	0,147	0,0012	0,0116	0,0052	0,0029	2,88	0,194

Сжиженный природный газ (СПГ). Отбор проб. Отлаженная система

		Метан	Азот	CO ₂	Этан	Пропан	Изобутан	н-Бутан	Нео пентан	Изопентан	н-Пентан	C6+
Завод СПГ	ХАЛ	97,14	0,328	<0,005	2,16	0,266	0,05	0,0353	0,0018	0,0057	0,0035	0,0022
	online	97,1681	0,3069	0	2,1615	0,2623	0,0493	0,036	0,0018	0,0055	0,0034	0,0019
Екатеринбург После настройки БПП	ХАЛ	90,33	0,1155	0,431	6,3	2,24	0,31	0,264	0,001	0,0039	0,0016	0
	online	90,16	0,0577	0,471	6,43	2,29	0,314	0,267	0,001	0,003	0,0010	0

Сжиженный природный газ (СПГ). Составы. Отбор проб

Название компонента	Молярная доля %.					
КИСЛОРОД	0,0064	0,0058	0,0054	-	-	-
АЗОТ	0,1001	0,1105	0,13	0,2052	0,194	0,328
УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ	0,0727	0,0684	0,0723	0,2785	2,88	менее 0,005
ЭТАН	1,1831	1,2235	1,4116	3,0081	2,93	2,16
ПРОПАН	0,3264	0,4321	0,518	0,0532	0,86	0,2623
ИЗОБУТАН	0,0533	0,0746	0,0952	0,1503	0,147	0,0493
НОРМ.БУТАН	0,0592	0,0759	0,105	0,1487	0,147	0,0353
ИЗО.ПЕНТАН	0,0121	0,0175	0,0251	0,0111	0,0116	0,0055
НОРМ.ПЕНТАН	0,0084	0,0143	0,0128	0,0052	0,0052	0,0035
ГЕКСАНЫ				0	0,0029	0,0019
МЕТАН	98,1783	97,9774	97,6246	95,3097	92,82	97,1681

Сжиженный природный газ. Проблемы с ГОСТ 31371.7 для СПГ

Наименование компонента	Метод А		Метод Б		Метод В	
	x), %	U(x), %	x), %	U(x), %	x, %	U(x), %
Метан	40-99,97	- 0,0023·x+0,29	40-99,97	- 0,0023·x+0,29	40-99,97	0,006·x
Этан	0,0010-15	0,04·x + 0,00026	0,005-15	0,04·x + 0,0013	0,005-15	0,04·x+0,0010
Пропан	0,0010-6,0	0,06·x + 0,00024	0,005-6,0	0,06·x + 0,0012	0,005-6,0	0,06·x+0,0010
Изобутан	0,0010-4,0	0,06·x + 0,00024	0,005-4,0	0,06·x + 0,0012	0,005-4,0	0,06·x+0,0010
н-Бутан	0,0010-4,0	0,06·x + 0,00024	0,005-4,0	0,06·x + 0,0012	0,005-4,0	0,06·x+0,0010
Изопентан	0,0010-2,0	0,06·x + 0,00024	0,005-2,0	0,06·x + 0,0012	0,005-2,0	0,07·x+0,0009
н-Пентан	0,0010-2,0	0,06·x + 0,00024	0,005-2,0	0,06·x + 0,0012	0,005-2,0	0,07·x+0,0009
Неопентан	0,0010-0,05	0,06·x + 0,00024	0,005-0,05	0,06·x + 0,0012	0,005-0,05	0,10·x+0,0008
Гексаны	0,0010-1,0	0,06·x + 0,00024	-	-	0,005-1,0	0,06·x+0,0010
C ₆₊	-	-	0,005-1,5	0,10·x + 0,001	0,005-1,5	0,15·x+0,0007
Гептаны	0,0010-0,25	0,06·x + 0,00024	-	-	0,005-0,25	0,12·x+0,0007
Октаны	0,0010-0,05	0,08·x + 0,00022	-	-	0,005-0,05	0,14·x+0,0006
Бензол	0,0010-0,05	0,08·x + 0,00022	-	-	0,005-0,05	0,14·x+0,0006
Толуол	0,0010-0,05	0,08·x + 0,00022	-	-	0,005-0,05	0,14·x+0,0006
Диоксид углерода	0,005-10	0,06·x + 0,0012	0,005-10	0,06·x + 0,0012	0,005-0,025	0,18·x+0,0005
					0,025-10	0,07·x+0,0030
Гелий	0,0010-0,5	0,06·x + 0,00024	0,005-0,5	0,06·x + 0,0012	0,005-0,5	0,09·x+0,0008
Водород	0,0010-0,5	0,06·x + 0,00024	0,005-0,5	0,06·x + 0,0012	0,005-0,5	0,09·x+0,0008
Кислород	0,005-2,0	0,06·x + 0,0012	0,005-2,0	0,06·x + 0,0012	От 0,005 до 0,025	0,11·x+0,0009
					Св. 0,025 до 2,0	0,07·x+0,0020
Азот	0,005-15	0,04·x + 0,0013	0,005-15	0,04·x + 0,0013	От 0,005 до 0,025	0,11 x+0,0009
					Св. 0,025 до 15	0,04 x+0,0025
Метанол	0,0010-0,05	0,08·x + 0,00022	0,005-0,05	0,06·x + 0,0012	0,005-0,05	0,12·x+0,0007

Метанол не является компонентом ГП. Определение содержания метанола проводится только в газопроводах, транспортирование газа по которым предполагает его применение в качестве технологического компонента

Предлагаемые диапазоны и неопределенности молярной доли компонентов при анализе СПГ

Компоненты	Диапазон измерений		Формула для вычисления неопределенности	Неопределенность	
	Нижняя граница	Верхняя граница		Нижняя граница	Верхняя граница
Этан	0,01	15	$0,08x+0,0022$	30	8
Пропан	0,01	6	$0,12x+0,0018$	30	12
Бутаны	0,01	4	$0,12x+0,0018$	30	12
Пентаны	0,01	2	$0,12x+0,0018$	30	12
Гексаны C ₆₊	0,01	1,5	$0,20x+0,001$	30	20
Азот	0,01	0,1	$0,08x+0,0022$	30	10
Диоксид углерода	0,01	0,5	$0,12x+0,0018$	30	12
Метан (по разности)	75				

Предлагаемые диапазоны и неопределенности молярной доли компонентов при анализе СПГ

Наименование компонента	Молярная доля компонента, % ВНИИМ	Молярная доля компонента, % БАКС	Относительное отклонение, %		Норматив для АСГ
			Норматив По ГОСТ 31371.7, Б	БАКС	
АЗОТ	0,0268	0,0577	8,9	115	20
СО₂	0,4073	0,4710	6	16	12
ЭТАН	6,1241	6,4339	4	5	8
ПРОПАН	2,1659	2,2869	6	6	12
ИЗОБУТАН	0,3051	0,3135	4	3	13
БУТАН	0,2592	0,2666	6	3	13
НЕОПЕНТАН	0,0009	0,0008	-	-12	отсутствие
ИЗОПЕНТАН	0,0032	0,0034	-	5	отсутствие
ПЕНТАН	0,0010	0,0010	-	-3	отсутствие

Наименование компонента	Молярная доля компонента, % ВНИИМ	Молярная доля компонента, % БАКС	Относительное отклонение, %		Норматив для АСГ
			Норматив По ГОСТ 31371.7, Б	БАКС	
АЗОТ	0,0430	0,0553	7,0	28,6	17
СО₂	0,2840	0,3252	6,4	14,5	13
ЭТАН	5,6011	6,0396	4,0	7,8	8
ПРОПАН	1,9463	2,1207	6,0	9,0	12
ИЗОБУТАН	0,2382	0,2512	4,5	5,5	13
БУТАН	0,1855	0,1915	6,1	3,2	13
НЕОПЕНТАН	0,0006	0,00065	-	5,2	отсутствие
ИЗОПЕНТАН	0,0027	0,0028	-	5,4	отсутствие
ПЕНТАН	0,0009	0,001	-	14,3	отсутствие

Метрологические характеристики физико-химических показателей СПГ

Показатель	Значение показателя	Относительная неопределенность, %	
		ГОСТ 31371.7-2008 Метод Б	для СПГ
Объемная теплота сгорания, МДж/м ³			
Высшая ТС	40,20269	0,26	0,50
Низшая ТС	36,33512	0,27	0,52
Относительная плотность	0,61484	0,28	0,57
Абсолютная плотность, кг/м ³	0,74054	0,28	0,57
Число ВОББЕ			
Высшее число Воббе	51,27138	0,30	0,58
Низшее число Воббе	46,33898	0,31	0,59

Постановление №1847: точность для НТС ПГ - **0,8 %**



Сжиженный природный газ (СПГ)

- Выработка согласованных подходов различными техническими комитетами

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ КОНТАКТОВ

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

Научно-исследовательский отдел государственных
эталонов в области физико-химических измерений

Руководитель отдела – к.т.н. Колобова Анна
Викторовна

Тел (812) 315-11-45
Факс (812) 315-15-17
E-mail: fhi@b10.vniim.ru

Руководитель сектора - к.х.н. Попова Татьяна
Алексеевна

Тел. (812) 323-96-42
Факс (812) 315-15-17
E-mail: popova@b10.vniim.ru



Спасибо за внимание !

