

УДК 665.612:53

## Проблема влияния метанола на мониторинговые измерения точки росы по воде и пути ее решения

**Л.В. Мачулин**

Филиал ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта, Российская Федерация, 169330, Республика Коми, г. Ухта, ул. Севастопольская, д. 1-а  
E-mail: l.machulin@sng.vniigaz.gazprom.ru

**Тезисы.** Статья посвящена одной из значимых проблем контроля качества газа – устранению мешающего влияния примесей метанола на результаты измерения влагосодержания и точки росы. В работе оценена степень искажения показаний гигрометров в присутствии метанола и показаны последствия некорректно проведенных замеров влажности газа. Описаны два подхода к решению данной проблемы, один из которых является оригинальной разработкой филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта.

**Ключевые слова:** анализ газа, природный газ, гигрометры, метанол, точка росы, влажность.

Одним из основных показателей качества товарного природного газа является его абсолютная влажность (влагосодержание), которую чаще всего выражают через температуру точки росы по воде ( $TTR_{\text{в}}$ ) – температуру, охлаждаясь до которой газ при постоянном влагосодержании становится насыщенным водяными парами [1] при рабочем либо заданном стандартном давлении.

Наличие влаги в газе нежелательно по следующим причинам:

- вода может конденсироваться и скапливаться в трубопроводах и аппаратах, нарушая технологический режим работы газопровода, а также усиливая его коррозию;
- при определенных условиях конденсационная вода может образовывать с газом гидраты, забивающие импульсные трубки и повышающие гидравлическое сопротивление основной трубы;
- являясь негорючей примесью, влага снижает энергетическую ценность газа.

Таким образом, присутствие водяных паров в газе нежелательно и жестко нормируется СТО Газпром 089-2010 [2], а наличие капельной воды является недопустимым. При этом наиболее строгими являются требования к газу, предназначенному для транспортировки по газопроводам, проложенным в холодных климатических районах ( $TTR_{\text{в}}$  не выше минус 20 °С при рабочем давлении).

### Суть проблемы

Газ в условиях пласта, как правило, насыщен водой и для транспортировки на дальние расстояния непригоден. Для борьбы с негативными последствиями обводненности газа широко используют метанол, нивелирующий вредное влияние воды в части гидратообразования, а для предотвращения выпадения в трубе капельной жидкости применяют различные методы предварительной осушки. Данные мероприятия могут ограничиваться уменьшением относительной влажности (в этом случае газ подогревается до температуры выше точки росы по воде ( $TTR_{\text{в}}$ ) и перестает быть насыщенным по влаге, но его осушки как таковой не происходит) либо быть направлены на реальное снижение абсолютной влажности с помощью методов абсорбции или адсорбции (в этом случае вода физически извлекается из газового потока, и влагосодержание газа уменьшается). Первый, более простой, вариант практикуется на газораспределительных станциях, подающих редуцированный газ на небольшие расстояния, второй – на компрессорных станциях (КС) магистральных газопроводов и газоперерабатывающих заводах.

Измерение влажности газа также может осуществляться различными способами. Как правило, для мониторинга точки росы газа в РФ применяют потоковые

и переносные гигрометры двух основных типов – конденсационные и емкостные (диэлектрические). Суть первых заключается в пропускании потока газа через ячейку с охлаждаемым зеркалом и фиксации температуры начала конденсации водяных капель. Этот метод обладает наибольшей наглядностью и поэтому считается арбитражным. Емкостной метод считается косвенным, поскольку приборы данного типа не предусматривают ни замера температуры, ни фиксации точки росы, а градуируются по току между обкладками высокочастотного конденсатора, заполненное сорбентом пространство между которыми служит рабочей камерой для протекания газа. Несмотря на косвенный характер измерения, гигрометры данного типа обладают достаточно высокой точностью и весьма чувствительны, поскольку базируются на разнице диэлектрических проницаемостей, которая между водой и углеводородами очень велика. Благодаря этому диэлектрические приборы позволяют определять микроколичества воды, эквивалентные ТТР<sub>в</sub> порядка минус 70 °С и ниже, что недостижимо для приборов конденсационного типа.

Однако вода в составе газа не является единственной легко конденсирующейся жидкостью с высокой диэлектрической проницаемостью и большим дипольным моментом молекул. Близкими свойствами обладает метанол, с точки зрения химии – метилвода (табл. 1).

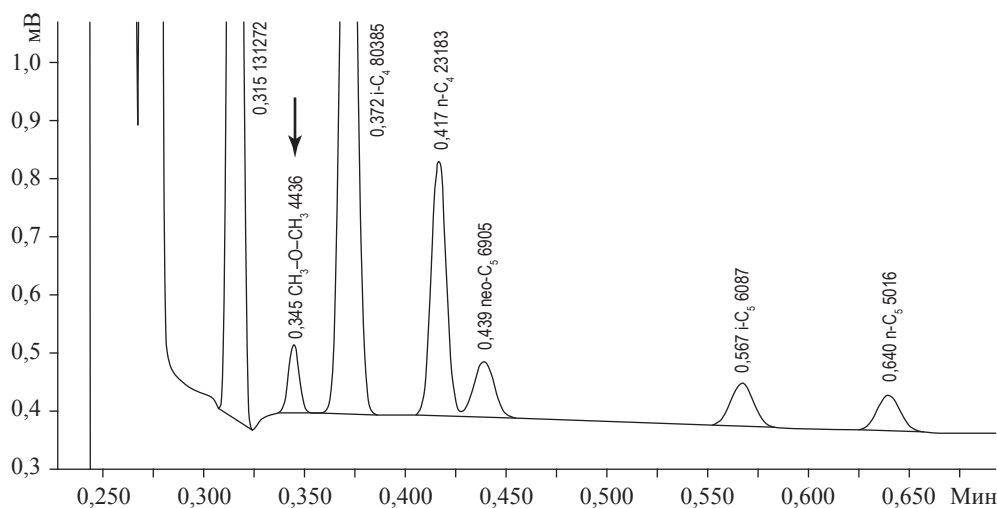
Относительное сходство физико-химических свойств воды и метанола приводит к тому, что при значительном содержании последнего гигрометры начинают воспринимать его наравне с водой, что неизбежно приводит к завышению измеряемой ТТР<sub>в</sub>, и этот ложный инкремент достигает порой значительных величин (10...15 °С). В наибольшей степени этому недостатку подвержены приборы емкостного типа.

Следствием искажения реальной картины обводненности является перерасход осушающих агентов и дополнительные энергозатраты. Сигналом тому может служить появление на выходной хроматограмме блока осушки газа пика диметилового эфира (ДМЭ), образующегося в результате реакции межмолекулярной дегидратации метанола с участием твердого

Таблица 1

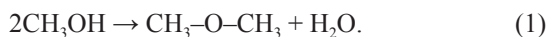
## Сравнительная характеристика физико-химических свойств метана, воды и метанола [3]

Наименование показателя	Значение показателя		
	Температура кипения, °С	Диэлектрическая проницаемость, (газ/жидкость)	Дипольный момент молекулы, Д
Метан	-162	1,0008/1,7	0
Метанол	65	1,0057/33	1,706
Вода	100	1,0126/81	1,840



Пик ДМЭ на хроматограмме магистрального газа, прошедшего адсорбционную осушку (колонка CP Sil 5CB 10 м, детектор – микрокатарометр)

водопоглощающего адсорбента алюмосиликатного типа:



Ранее этот пик, отсутствующий на входе и появляющийся на выходе в позиции между пиками пропана и изобутана, никак не идентифицировался, и лишь исследования, проведенные специалистами филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта с использованием метода хромато-масс-спектрометрии, позволили внести ясность в этот вопрос (рисунок).

Появление в газе ДМЭ свидетельствует о полном исчерпании в осушаемом потоке паров воды (содержание которой падало к этому моменту ниже  $1 \text{ мг/м}^3$ , что в разы меньше допустимого максимума) и переходе от физической сорбции метанола к его химической деструкции. Как показали расчеты, по указанному выше механизму разрушалось не менее 40 % метанола, в результате чего концентрация ДМЭ в газе на выходе из КС достигала ощутимых величин (порядка 0,01 %). Очевидно, что технологических причин доводить процесс до стадии химических превращений у персонала КС не было, однако неверные показатели потоковых гигрометров вынуждали прибегать к избыточно жесткому ведению осушки.

### Пути решения

Первыми данную проблему озвучили и изучили за рубежом. Так, в международном стандарте ISO 6327:1981 [4], позднее адаптированном в качестве национальных стандартов Украины (ДСТУ ISO 6327:2004) и Казахстана (СТ РК ИСО 6327–2004), отмечено, что если

газ содержит метанол, то он будет осаждаться на охлаждаемом зеркале вместе с водой и образовывать общую точку росы. В том же стандарте была приведена таблица поправок (табл. 2), которые необходимо вычитать из измеренного значения точки росы в зависимости от содержания метанола и давления в трубопроводе.

Несмотря на то что данный подход имеет существенный недостаток (необходимость измерения содержания метанола), он сыграл несомненную положительную роль и помог пользователям стандарта серьезно сэкономить на технологических режимах. К сожалению, в отечественные стандарты [5, 6] вышеприведенная таблица не вошла.

Новизна подхода, примененного в филиале ООО «Газпром ВНИИГАЗ», заключается в том, что вместо таблицы с поправками предлагается внести изменения в саму процедуру определения  $\text{ТТР}_в$ . Прежде всего это касается приборов емкостного типа, как наиболее подверженных влиянию метанола. Так, по данным специалистов филиала, уже при концентрациях порядка  $200 \text{ мг/м}^3$  искажения показаний диэлькометрических гигрометров при исследовании магистрального газа могут достигать  $16 \text{ }^\circ\text{C}$  (табл. 3).

Очевидно, что, проводя замеры традиционным способом, т.е. определяя точку росы при рабочем давлении, истинное значение  $\text{ТТР}_в$  можно рассчитать, лишь зная концентрацию метанола. Существует ли способ обойти данное препятствие? Здесь следует вновь обратить внимание на табл. 1, согласно которой при постоянной концентрации метанола температурная поправка для приборов конденсационного типа уменьшается по мере снижения давления и при давлениях ниже 15 бар может не учитываться.

Таблица 2

Поправки к  $\text{ТТР}_в$  для гигрометров конденсационного типа [4]

Содержание метанола, $\text{мг/м}^3$	Давление, бар	Нескорректированная точка росы, $^\circ\text{C}$			
		-10	-5	0	5
		Величина, которую необходимо вычесть, $^\circ\text{C}$			
250	15	1	1	0,5	0,5
250	30	2	1,5	1	0,5
250	40	3	2	1,5	1
250	55	4	3	2	1,5
250	70	4,5	3,5	3	2
400	15	1,5	1	1	0,5
400	30	3,5	3	1,5	1
400	40	5	4	2	1,5
400	55	6,5	4,5	3,5	2
400	70	8	5,5	4	3

Таблица 3

**Разница между измеренными и фактическими значениями  $TTR_v$  газа, полученными с помощью гигрометра диэлькометрического типа**

Содержание метанола, мг/м <sup>3</sup>	Давление, МПа	Измеренная $TTR_v$ при рабочем давлении, °С	Фактическая $TTR_v$ при рабочем давлении, °С	Отклонение, °С
161	7,9	-19,6	-30,3	-10,7
212	8,2	-14,7	-25,8	-11,1
213	7,7	-15,2	-28,5	-13,3
228	7,9	-16,9	-33,2	-16,3

Аналогичным образом ведет себя и поправка для емкостных гигрометров. Теоретически это можно объяснить тем, что полярные молекулы метанола легко сорбируются в чувствительном элементе диэлькометрического датчика при высоких давлениях, но практически не способны делать это при низких. Таким образом, при атмосферном давлении метанол лишается возможности вносить вклад в увеличение диэлектрической проницаемости сорбционной матрицы и уже не воспринимается прибором как вода, следовательно, измерение  $TTR_v$  в этих условиях происходит корректно. Далее в соответствии с приложениями к ГОСТ Р 53763-2009 [6] рассчитывается влагосодержание газа, а по нему – фактическое  $TTR_v$  при любом давлении, включая рабочее.

Данный способ не требует дополнительно аппаратного оформления, за исключением игольчатого вентиля, необходимого для редуцирования газа, поступающего в датчик прибора.

\*\*\*

Представленный новый подход позволяет полностью устранить мешающее влияние метанола при измерении  $TTR_v$ .

Доказана возможность определения фактического значения  $TTR_v$  метанолсодержащего газа в ходе одного замера без предварительного анализа химического состава.

Процедура измерения, реализованная по схеме предварительного редуцирования, может быть рекомендована как для выездных бригад, занимающихся мониторингом влажности газа, так и для персонала КС, обслуживающего стационарные потоковые гигрометры.

### Список литературы

1. Жданова Н.В. Осушка углеводородных газов / Н.В. Жданова, А.Л. Халиф. – М.: Химия, 1984. – 192 с.
2. СТО Газпром 089-2010. Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия. – М.: Газпром экспо, 2010. – 15 с.
3. Справочник химика. Т. 1. Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника / под ред. Б.П. Никольского. – М.-Л.: Химия, 1966. – С. 945–947.
4. ISO 6327:1981. Gas analysis – Determination of the water dew point of natural gas – Cooled surface condensation hygrometers. – 1981. – 5 p.
5. ГОСТ 20060-83. Газы горючие природные. Методы определения содержания водяных паров и точки росы влаги. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 11 с.
6. ГОСТ Р 53763-2009. Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по воде. – М.: Стандартинформ, 2010. – 39 с.