



中华人民共和国国家标准

GB/T 22634—2008

天然气水含量与水露点之间的换算

Conversion between water content and water dew point of natural gas

(ISO 18453:2004 Natural gas—Correlation between
water content and water dew point, MOD)

2008-12-29 发布

2009-05-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 符号、单位、术语和定义	1
3 关联式的开发	2
4 应用范围和关联式的不确定度	2
5 关联关系	3
附录 A (资料性附录) 计算示例	7
附录 B (资料性附录) 溯源性	9
附录 C (规范性附录) 热力学原理	10
附录 D (资料性附录) 单位换算	15
附录 E (资料性附录) Bukacek 平衡状态下天然气水含量关联式	16
附录 F (资料性附录) 本标准与 ISO 18453:2004 的技术性差异及其原因表	18

前　　言

本标准修改采用 ISO 18453《天然气——水含量与水露点之间的关联》(2004 年英文版),同时参考 ASTM D 1142《通过测量露点获得水蒸气含量的标准测试方法》(1995 年英文版)和 IGT 研究报告 8《天然气平衡水含量》(1995 年英文版)而完成。

本标准根据 ISO 18453:2004 重新起草。

考虑到我国法规要求和工业的特殊需要,本标准在采用国际标准时进行了修改。为便于使用,本标准在编辑性、技术性、文本结构上还做了修改。有关技术性差异已编入正文中并在它们所涉及的条款的页边空白处用垂直单线标识。在附录 F 中给出了这些技术性差异及其原因的一览表以供参考。

本标准与 ISO 18453:2004 的主要差异如下:

- 编写规则按 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第 1 部分:标准的结构和编写规则》编写;
- 第 1 章 范围,在 ISO 18453 第 1 章的基础上,增加标准参比条件的规定;
- 第 2 章 符号与定义,符号是把 ISO 18453:2004 附录 D 的下标、符号和单位内容移至本章,并按 GB/T 1.1—2000 进行必要的修改,定义采用 ISO 18453:2004 第 2 章的内容,删除“常态参比条件”和“溯源性”的定义;
- 附录 D,将 ISO 18453 附录 D 中符号与定义的内容移至 2 章,其余部分删除了缩写的内容,并对单位换算相关内容进行完善和细化;
- 附录 E,参考 ASTM D 1142,1995 中的 6.3 和 IGT 研究报告 8 的内容编写;
- 将一些适用于国际标准的表述改为适用于我国标准的表述;
- 删除 ISO 18453:2004 的前言,修改了 ISO 18453:2004 的引言。

本标准的附录 C 为规范性附录,附录 A、附录 B、附录 D、附录 E、附录 F 均为资料性附录。

本标准由全国天然气标准化技术委员会提出。

本标准由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)归口。

本标准主要起草单位:中国石油西南油气田分公司天然气研究院、中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司。

本标准参加起草单位:美国阿美特公司过程和分析仪器部。

本标准主要起草人:张福元、罗勤、杨芳、许文晓、黄和、迟永杰、唐蒙。

本标准参加起草人:李建颖、张娅娜、何斌。

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 符号、单位、术语和定义	1
3 关联式的开发	2
4 应用范围和关联式的不确定度	2
5 关联关系	3
附录 A (资料性附录) 计算示例	7
附录 B (资料性附录) 溯源性	9
附录 C (规范性附录) 热力学原理	10
附录 D (资料性附录) 单位换算	15
附录 E (资料性附录) Bukacek 平衡状态下天然气水含量关联式	16
附录 F (资料性附录) 本标准与 ISO 18453:2004 的技术性差异及其原因表	18

引　　言

ISO 18453:2004 标准提供了天然气中水含量与水露点之间的一个可靠的数学关系式。该计算方法是由 GERC¹ 开发的,适用于水含量或水露点的计算。与热力学原理有关的资料在附录 C 中给出;与其溯源性、应用和不确定度有关的资料在附录 B 中给出。

天然气工业中的某些操作问题可以追溯到天然气中的水含量。即使天然气中的水蒸气含量很低,改变操作压力和温度条件也可能引起水凝析,从而导致腐蚀问题、形成水合物或结冰。为了避免这些问题,天然气公司不得不安装昂贵的脱水装置。这些装置的设计和成本取决于在露点下水含量的准确认识和(合同)所规定的水含量。

过去几十年间,由于水分测量仪器的改进而导致仪器的开发注重于水含量的测定,而不注重于水露点。因此,如果测量了水含量,就需要有表达水露点的关联式。

GERG 认识到,在确认现有的水含量与水露点之间关联式之前,需要为关注范围内大量有代表性的天然气的水含量和对应的水露点值建立全面和准确的数据库。

后来证明,这个现有的关联式的不确定度范围可以改善。

因此,一个更准确的取决于组成的关联式在这一新数据库的基础上成功地开发出来。

ISO 18453:2004 标准的目的是将由 GERC 开发的与有代表性的贸易交接天然气中水含量与水露点之间关系(反之亦然)有关的计算过程标准化。

为了使本标准更实用,切合我国天然气工业的实际,参考 ASTM D 1142:1995 中的 6.3 和 IGT 研究报告 8(1995)的内容,增加了附录 E“Bukacek 平衡状态下天然气水含量关联式”。

1 GERC 是“欧洲气体研究组织 Groupe Européen de Recherche Gazière”的缩写。

天然气水含量与水露点之间的换算

1 范围

本标准确立了当天然气中水含量或水露点其中之一为已知时两者之间一个可靠的数学关系式；并给出了关联式的不确定度，但对测量不确定度不作量化规定。

本标准的计算方法，既适用于水含量的计算，也适用于水露点的计算。

除特别说明外，本标准采用的体积标准参比条件为：压力为 101.325 kPa，温度为 20 °C。

2 符号、单位、术语和定义

2.1 符号与单位

本标准使用的符号与单位见表 1。

表 1 符号与单位

符 号	含 义	量 纲	单 位 符 号
b	体积补偿参数	$L^3 \text{ m}^{-1}$	m^3/kmol
$X(y)$	摩尔分数	1	
p	(绝对)压力	$ML^{-1} T^{-2}$	MPa
R	气体常数(0.008 314 510)	$ML^2 T^{-2} m^{-1} \theta^{-1}$	MJ/kmolK
t	摄氏温度	θ	℃
T	热力学(绝对)温度	θ	K
V	体积	L^3	m^3
V_m	摩尔体积	$L^3 \text{ m}^{-1}$	m^3/kmol
β_w	质量浓度表示的水含量	ML^{-3}	mg/m^3
k_{ij}	二元交互作用参数	1	
ω	与物质有关的偏心因子	1	
k	与物质有关的常数	1	
下标 c	表示临界点		
下标 R	表示对比条件		
下标 v	表示气相		
下标 w	表示水		

注：在“量纲”栏中，长度、质量、时间、摩尔和热力学温度的量纲，分别用 L、M、T、m 和 θ 表示。

2.2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

2.2.1

关联 correlation

在两个或多个随机变量的分布中两个或几个随机变量之间的关系。

2.2.2

工作范围 working range

关联式确认的参数范围。

2.2.3

扩展工作范围 extended working range

开发时关联式的参数范围,但已超出关联式确认的参数范围。

2.2.4

关联式的不确定度 uncertainty of the correlation

来自实验数据库计算值的绝对偏差。

注:不包括任何现场测量不确定度。

2.2.5

偏心因子 acentric factor

表示分子偏心度或非球形度的参数。

3 关联式的开发

3.1 概述

GERG 开展了具有商品气特性的天然气水含量与水露点之间进行准确换算的研究项目,并收集了关注范围的露点温度($-15^{\circ}\text{C} \sim +5^{\circ}\text{C}$)和压力(绝压, $0.5\text{ MPa} \sim 10\text{ MPa}$)的几组天然气的水含量和对应的水露点的可靠数据。除了对七个有代表性的天然气进行测量外,还对“甲烷-水”的关键二元系统进行了测量。收集测量数据的程序采用饱和法。

用卡尔-费休仪的重复性和再现性的测定值作为所有被测水含量一致性程度的评价准则,只有几个数据不一致,主要位于低含量范围(高压、低温范围)。不一致的数据或者舍弃,或者在少数示例中降低权重。大多数情况下,通过在相同压力和温度条件下完成的重复测量值来替代这些数据。

3.2 开发

开发的关联式在露点温度范围为 $-15^{\circ}\text{C} \sim +5^{\circ}\text{C}$, 绝对压力范围为 $0.5\text{ MPa} \sim 10\text{ MPa}$ 内被确认。

用于确认该关联式的有代表性的天然气样品在取样时,技术上不含乙二醇、甲醇和液态烃,并且硫化氢的最高浓度为 5 mg/m^3 (在标准参比条件下)。没有对这些内含污染物引起的不确定度影响做研究。

开发关联式的热力学背景使其应用范围可能超出工作范围,扩展到温度为 $-50^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ 和绝对压力为 $0.1\text{ MPa} \sim 30\text{ MPa}$ 的未知不确定度范围。

有意地将关联式整理为水含量与水露点之间可以相互换算的关系式,但应该注意这一关联式是用若干个在现场取得的天然气组成样品在实验室条件下推导出来的。在实际的现场操作条件下,会产生明显的附加不确定度。

除了测量换算不确定度外,还应该考虑测量值的不确定度。

除非明确规定,体积规定为标准参比条件下的体积。

4 应用范围和关联式的不确定度

4.1 工作范围与不确定度

4.1.1 工作范围

本标准的工作范围如下:

- a) 压力范围: $0.5\text{ MPa} \leq p \leq 10\text{ MPa}$;
- b) 露点温度范围: $-15^{\circ}\text{C} \leq t \leq 5^{\circ}\text{C}$;
- c) 组成范围: 关联式把水含量或水露点和表 2 给出的组成作为输入参数。

该计算方法适用于满足表 2 所列范围的天然气。附录 A 给出了组成影响的示例。

表 2 天然气组成范围

化合物	$y/\%$	化合物	$y/\%$
甲烷(CH_4)	≥ 40.0	正丁烷(C_4H_{10})	≤ 1.5
氮气(N_2)	≤ 55.0	2,2-二甲基丙烷(C_5H_{12})	≤ 1.5
二氧化碳(CO_2)	≤ 30.0	2-甲基丁烷(C_5H_{12})	≤ 1.5
乙烷(C_2H_6)	≤ 20.0	正戊烷(C_5H_{12})	≤ 1.5
丙烷(C_3H_8)	≤ 4.5	C_6^+ (己烷和更高烃类的总和)(C_6H_{14})	≤ 1.5
2-甲基丙烷(C_4H_{10})	≤ 1.5		

4.1.2 不确定度

在本标准的工作范围内不确定度如下：

- a) 由水含量计算水露点: $\pm 2^{\circ}\text{C}$;

b) 由水露点计算水含量:

 - 1) $\beta_w < 580 \text{ mg/m}^3$: $0.14 + 0.021 \times \beta_w \pm 20 (\text{mg/m}^3)$;
 - 2) $\beta_w \geq 580 \text{ mg/m}^3$: $-18.84 + 0.0537 \times \beta_w \pm 20 (\text{mg/m}^3)$.

这些公式的应用参见附录 B 和附录 A 中的示例。

4.2 扩展工作范围与不确定度

应用范围的扩展可以在下列范围内外推，但其相关不确定度未知：

- a) 压力范围:压力的扩展范围是 $0.1 \text{ MPa} \leq p < 0.5 \text{ MPa}$ 和 $10 \text{ MPa} < p \leq 30 \text{ MPa}$;
 - b) 温度范围:露点温度的扩展范围是 $-50^\circ\text{C} \leq t < -15^\circ\text{C}$ 和 $+5^\circ\text{C} < t \leq +40^\circ\text{C}$;
 - c) 组成范围:组成范围与表 2 相同。

5 关联关系

5.1 蘇聯

关联方法是基于 P-R 状态方程, 见附录 C。

5.1.1 为确保准确计算在冰态和液态之上的水蒸气压, 将新 α 函数分解成两部分, 见式(1)和式(2).

- a) 温度范围 223.15 K~273.16 K, 使用在冰态之上的蒸汽压数据;
 b) 温度范围 273.16 K~313.15 K, 使用液态水之上的蒸气压数据。

$$\alpha(T_R) = [1 + A_1(1 - T_R^{1/2}) + A_2(1 - T_R^{1/2})^2 + A_3(1 - T_R^{1/2})^4]^2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

式中：

T_R ——对比温度。

5.1.2 新 α 函数的系数如下:

- a) 当 $223.15 \text{ K} \leq T < 273.16 \text{ K}$ 时:

 - 1) $A_1 = 0.106\ 025;$
 - 2) $A_2 = 2.683\ 845;$
 - 3) $A_3 = -4.756\ 38.$

b) 当 $273.16 \text{ K} \leq T < 313.15 \text{ K}$ 时:

 - 1) $A_1 = 0.905\ 436;$
 - 2) $A_2 = -0.213\ 781.$

$$3) \quad A_3 = 0.260\ 05,$$

对该参数的可靠估算从一套适当的气-液平衡数据获得的。

5.1.3 通过满足特定统计准则获取二元参数 k_{ij} 的最佳参数(通过最小二乘法拟合使目标函数最简化)。对于二氧化碳/水、甲烷/水和乙烷/水的二元系统,有必要引入以温度为函数的交互作用参数,以获得对气-液平衡的满意描述。温度函数式由式(3)给出:

$$k_{ij}(T) = k_{ij,0} + k_{ij,1} \left(\frac{T}{273,15} - 1 \right) \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

$k_{ij}(T)$ 这一定义的优势在于当温度为0℃时, $k_{ij}(T)$ 等于 $k_{ij,0}$ 。对于该关系式的扩展工作范围(-50℃~40℃),二元气水系统的参数最优化。因此不允许对数据外推至扩展工作范围之外。

表 3 列出了纯组分数据, 表 4 为完整的二元交互作用参数汇总。

5.2 换算

换算可利用根据本标准规定的方法开发的软件进行。

5.2.1 输入

水含量/水露点关联式的输入参数是：

- a) 干气组成 $y(\%)$;
b) 绝对压力(MPa);
c) 水含量(mg/m^3)或水露点(°C)。

5.2.2 输出

关联式既可以计算水露点(℃),也可以计算水含量(mg/m³)。

表 3 纯组分数据(用于计算的化合物性质)

组分	ω	p_c (临界压力)/MPa	T_c (临界温度)/K
水(H_2O)	0.344 37	22.064	647.14
氮气(N_2)	0.035 93	3.399	126.26
二氧化碳(CO_2)	0.223 94	7.386	304.21
甲烷(CH_4)	0.011 4	4.599	190.55
乙烷(C_2H_6)	0.099 09	4.872	305.33
丙烷(C_3H_8)	0.156 11	4.246	369.85
2-甲基丙烷($i-C_4H_{10}$)	0.184 65	3.64	407.85
正丁烷($n-C_4H_{10}$)	0.197 77	3.784	425.14
2,2-二甲基丙烷($neo-C_5H_{12}$)	0.195 28	3.196	433.75
2-甲基丁烷($i-C_5H_{12}$)	0.226 06	3.37	460.39
正戊烷($n-C_5H_{12}$)	0.249 83	3.364	469.69
正己烷(C_6H_{14})	0.296	3.02	507.85

表 4 二元交互作用参数

组分 i	组分 j	$k_{ij,0}$	$k_{ij,1}$
水	氮气	0.480 0	0
水	二氧化碳	0.184	0.236
水	甲烷	0.651	-1.385
水	乙烷	0.635	-0.93

表 4(续)

组分 <i>i</i>	组分 <i>j</i>	$k_{ij,0}$	$k_{ij,1}$
水	丙烷	0.53	0
水	正丁烷	0.69	0
水	正戊烷	0.5	0
水	正己烷	0.5	0
水	2-甲基丙烷	0.69	0
水	2,2-二甲基丙烷	0.5	0
水	2-甲基丁烷	0.5	0
氮气	二氧化碳	-0.017 0	0
氮气	甲烷	0.031 1	0
氮气	乙烷	0.051 5	0
氮气	丙烷	0.085 2	0
氮气	正丁烷	0.080 0	0
氮气	正戊烷	0.100 0	0
氮气	正己烷	0.149 6	0
氮气	2-甲基丙烷	0.103 3	0
氮气	2,2-二甲基丙烷	0.093 0	0
氮气	2-甲基丁烷	0.092 2	0
二氧化碳	甲烷	0.091 9	0
二氧化碳	乙烷	0.132 2	0
二氧化碳	丙烷	0.124 1	0
二氧化碳	正丁烷	0.133 3	0
二氧化碳	正戊烷	0.122 2	0
二氧化碳	正己烷	0.110 0	0
二氧化碳	2-甲基丙烷	0.120 0	0
二氧化碳	2,2-二甲基丙烷	0.126 0	0
二氧化碳	2-甲基丁烷	0.121 9	0
甲烷	乙烷	-0.002 6	0
甲烷	丙烷	0.014 0	0
甲烷	正丁烷	0.013 3	0
甲烷	正戊烷	0.023 0	0
甲烷	正己烷	0.042 2	0
甲烷	2-甲基丙烷	0.025 6	0
甲烷	2,2-二甲基丙烷	0.018 0	0
甲烷	2-甲基丁烷	-0.005 6	0
乙烷	丙烷	0.001 1	0

表 4 (续)

组分 <i>i</i>	组分 <i>j</i>	$k_{ij,0}$	$k_{ij,1}$
乙烷	正丁烷	0.009 6	0
乙烷	正戊烷	0.007 8	0
乙烷	正己烷	-0.010 0	0
乙烷	2-甲基丙烷	-0.006 7	0
乙烷	2,2-二甲基丙烷	0.023 0	0
乙烷	2-甲基丁烷	0.016 0	0
丙烷	正丁烷	0.003 3	0
丙烷	正戊烷	0.026 7	0
丙烷	正己烷	0.000 7	0
丙烷	2-甲基丙烷	-0.007 8	0
丙烷	2,2-二甲基丙烷	0	0
丙烷	2-甲基丁烷	0.011 1	0
2-甲基丙烷	正丁烷	-0.000 4	0
2-甲基丙烷	正戊烷	0	0
2-甲基丙烷	正己烷	0	0
2-甲基丙烷	2,2-二甲基丙烷	0	0
2-甲基丙烷	2-甲基丁烷	0	0
正丁烷	正戊烷	0.017 4	0
正丁烷	正己烷	-0.005 6	0
正丁烷	2,2-二甲基丙烷	0	0
正丁烷	2-甲基丁烷	0	0
2,2-二甲基丙烷	2-甲基丁烷	0	0
2,2-二甲基丙烷	正戊烷	0	0
2,2-二甲基丙烷	正己烷	0	0
2-甲基丁烷	正戊烷	0.060	0
2-甲基丁烷	正己烷	0	0
正戊烷	正己烷	0	0

附录 A
(资料性附录)
计算示例

A.1 不同气体组成的水露点计算示例

A.1.1 输入

$$\beta_w = 60 \text{ mg/m}^3 \quad (\text{即测量值})$$

注：本附录中的标准参比条件为 101.325 kPa, 0 °C。

气体组成和压力列于表 A.1。

A.1.2 输出

水露点温度 T 列于表 A.1(不确定度±2 °C)。

表 A.1 不同气体组成的水露点计算示例

干气组成 y	$p(\text{绝对})=2 \text{ MPa}$	$p(\text{绝对})=5 \text{ MPa}$	$p(\text{绝对})=8 \text{ MPa}$
	T/°C	T/°C	T/°C
90%甲烷, 8%乙烷, 2%丙烷	-16.3	-6.7	-2.0
80%甲烷, 13%乙烷, 4%丙烷, 3%二氧化碳	-16.3	-6.8	-2.2
75%甲烷, 16%乙烷, 4.5%丙烷, 4.5%二氧化碳	-16.4	-6.9	-2.2
70%甲烷, 20%乙烷, 4.5%丙烷, 5.5%二氧化碳	-16.4	-6.9	-2.1

A.2 不同气体组成的水含量计算示例

A.2.1 输入

水露点温度 T = -5 °C(即合同规定值)

气体组成和压力列于表 A.2。

A.2.2 输出

β_w 列于表 A.2(不确定度的计算见 4.1,示例在 A.3 中给出)。

表 A.2 不同气体组成的水含量计算示例

干气组成 y	$p(\text{绝对})=2 \text{ MPa}$	$p(\text{绝对})=5 \text{ MPa}$	$p(\text{绝对})=8 \text{ MPa}$
	$\beta_w / (\text{mg/m}^3)$	$\beta_w / (\text{mg/m}^3)$	$\beta_w / (\text{mg/m}^3)$
90%甲烷, 8%乙烷, 2%丙烷	167.3	70	45.3
80%甲烷, 13%乙烷, 4%丙烷, 3%二氧化碳	168.5	70.9	46.1
75%甲烷, 16%乙烷, 4.5%丙烷, 4.5%二氧化碳	169	71.3	46.3
70%甲烷, 20%乙烷, 4.5%丙烷, 5.5%二氧化碳	169	71.1	45.7

A.3 水含量不确定度的计算示例

A.3.1 例 1: $\beta_w = 100 \text{ mg/m}^3$ 时不确定度的计算

不确定度: $(0.14 + 0.021 \times 100 \pm 20) \text{ mg/m}^3$
0.14 + 2.1 ± 20 最高不确定度: +22.24 mg/m³
最低不确定度: -17.76 mg/m³
最高 β_w : $100 + 22.24 = 122.24 \text{ mg/m}^3$
最低 β_w : $100 - 22.24 = 82.24 \text{ mg/m}^3$
因此: $82.24 \text{ mg/m}^3 \leq \beta_w \leq 122.24 \text{ mg/m}^3$

A.3.2 例 2: $\beta_w = 600 \text{ mg/m}^3$ 时不确定度的计算
不确定度: $(-18.84 + 0.0537 \times 600 \pm 20) \text{ mg/m}^3$
-18.84 + 32.22 ± 20 最高不确定度: +33.38 mg/m³
最低不确定度: -6.62 mg/m³
最高 β_w : $(600 + 33.38) \text{ mg/m}^3 = 633.38 \text{ mg/m}^3$
最低 β_w : $(600 - 33.38) \text{ mg/m}^3 = 593.38 \text{ mg/m}^3$
因此: $593.38 \text{ mg/m}^3 \leq \beta_w \leq 633.38 \text{ mg/m}^3$

附录 B
(资料性附录)
溯源性

B. 1 概要

本标准描述的关联方法基于使用适当的 ISO 试验方法对已知水含量的初始测定数据,由此关联方法获得所求的水露点时,应该注意 B. 2~B. 4 所述的实际操作条件的限制。

B. 2 溯源性

此一特定关联方法仅被认为是给出了一个可溯源的表述。该表述由一个能通过一完整的比较链与国家标准或国际标准直接比较的输入参数开始。

因为天然气中存在污染物,且在压力升高时具有非理想特性,在没有引入显著未量化不确定度时,水露点的直接测定不能与国际标准比较。

因此,用现场测定的水露点值作为输入参数不给出水含量可溯源的表述。此外,为反映诸如温度和压力的变化和用于每一个取样点的测试方法等与直接现场测定过程相关的不确定度,还需要确定不确定度的表达式。

气流中的杂质和其他东西一样影响冷凝(露点)可能开始的温度。因此,一个含有常见污染物气体中测定的露点作为输入参数所带来的不确定度是不可能进行评估的。

B. 3 本关联方法的不确定度

本标准描述的不确定度与水含量与水露点的测定有关。应当指出,这些测定是在实验室条件下进行的,代表如前所述天然气的最佳结果。因为实际天然气中存在诸如甲醇、乙二醇或液态烃的污染物会影响管线中的水气平衡,使得冷凝点在一定的范围内变化,而不是一个绝对值,所以试图测定一个准确的现场天然气水露点的值会受到这些污染物的阻碍。因此与直接测定水露点相关的不确定度比直接测定水含量的不确定度大,考虑这些实际情况在此关联方法的应用上有重大的意义。

B. 4 应用

本标准所描述的关联方法主要应用于气体输送和贸易交接中输送的天然气“技术上”清洁的场合。在这种情况下,用可溯源的水含量测定值作为输入值,关联方法给出一个溯源水露点的表述。将可溯源的水含量测定值以水露点值表示,能够帮助公司避免在合同中对历史上习惯使用的水露点术语进行单位换算。

对开采天然气的公司,干燥剂、液态烃和其他污染物通常存在气体管线和设施中。无论何处存在甲醇、液态烃或乙二醇,在乙二醇/水/烃混合物之间都可能建立起平衡,且沿管线变化。这种情况下,“水露点”没有合理的物理意义。在这种场合,本关联方法被认为不适合上游区域,除非是从已知的水含量开始,预测可能出现的水露点范围。

涉及到气体输送的第三种情况是把天然气通过两相流管线输送到处理设施,特别是海上天然气的开采。与第二种情况相似,甲醇或乙二醇等污染物通常作为携带物存在并改变气相平衡,因此用露点术语作为气体水蒸气含量的测量同样是无意义的。液态烃包含溶解或游离的水,可能干扰气体中水/乙二醇混合物和水蒸气间平衡的建立。在这种情况下,用水蒸气浓度进行计算更为恰当。

无论如何,此关联方法从已知水含量进行过程模拟预测水露点是有价值的,而且对于许多可能产生腐蚀或形成水合物的使用压力容器的过程中,此关联式能产生更为可靠的模拟数据。

附录 C (规范性附录) 热力学原理

C. 1 相平衡热力学

C. 1. 1 概述

热力学第二定律定义一个封闭系统的热力学平衡状态为熵最大状态。一个孤立系统的熵 S 只能增加，因此，孤立系统的初始平衡状态是稳定的。

当系统在平衡区域扰动时,只要扰动停止,系统立即恢复平衡。在某些情况下,恢复平衡需要无限长的时间,这就称为渐进稳定。因此,平衡条件由式(C.1)给出:

这一扰动可以展开成多阶式,见式(C.2):

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2!} \delta^2 S + \frac{1}{4!} \delta^4 S + \dots \quad \dots \dots \dots \quad (C.2)$$

δ 定义为微分形式。

当阶数大于 1 的项为负值时,见式(C.3);

则平衡稳定。

当二阶项为正值时,见式(C.4):

则平衡不稳定。

当一些更高阶项为正值时,见式(C.5):

$$\Delta S \equiv 0, \text{ 且 } \delta^2 S < 0, \text{ 但 } \delta^3 S > 0, \delta^4 S > 0 \quad \dots \dots \dots \quad (C.5)$$

则平衡亚稳定。

亚稳定的极限由式(C.6)定义:

对一个系统的热力学平衡状态的研究是在热力学势能的基础上进行的。当 T 和 p 一定时, 定义平衡状态吉布斯自由能 G 最小, 见式(C.7):

同样,当 T 和 V 一定时,定义平衡状态的赫姆霍茨自由能 A 最小。一个包含“ n_c ”组分的系统分布在“ $n\Phi$ ”相,最小化的自由能见式(C. 8):

式(C.8)受式(C.9)约束:

武中

n_i ——组分 i 的总摩尔数;

n_i = -相 i 中组分 i 的摩尔数;

μ_i —相 j 中组分 i 的化学势。

当满足该条件时,平衡系数定义为逸度系数之比:

$$K_i = \frac{\varphi_{i,t}}{\varphi_{i,v}}, i \text{ 从 } 1 \text{ 至 } nc.$$

在气-液两相平衡系统中(缩写 V 为气相,L 为液相),公式简化为式(C.21):

$$T^L = T^V$$

$$f_i^L = f_i^V \quad (i=1,2)$$

对每个组分 i 的平衡条件(C.7)可用逸度系数定义(C.20)从物质平衡(C.21)导出,式中 x_i 为液相中组分 i 的摩尔分数, y_i 为气相中的摩尔分数。

任一相中组分 i 的逸度系数和该相的状态变量间的关系通常由热状态方程连接。对压力是显函数的状态方程, 逸度系数可表示为式(C. 23):

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i+1}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad \dots \dots \dots \text{(C. 23)}$$

式中 Z 为压缩因子, 见式(C. 24):

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad \dots \dots \dots \text{(C. 24)}$$

压缩因子是对理想气体定律偏差的衡量,理想气体的压缩因子Z为1。

C.2 状态方程

C. 2.1 纯物质

热状态方程定义了纯物质压力 p 、体积 V 和温度 T 之间的关系见式(C.25):

最简单状态方程是理想气体定律, 见式(C. 26):

理想气体模型是基于分子之间无相互作用,分子大小忽略不计的假设。因此,理想气体定律仅对低密度物质有效,因为这些假设(几乎)对此适用。因为理想气体分子之间的吸引力被忽略,所以理想气体模型不适用于凝析相。为了克服这些限制,开发了包括以理想气体定律作为边界条件的许多状态方程。这些状态方程可以划分为下列几组:

- a) 半经验(三次多项)方程式, P-R 方程, S-R-K 方程等;
 - b) 改进的维里方程, 维里方程是唯一的理论方程;
 - c) 基于对应状态原理的 PVT-计算式;
 - d) 基于统计热力学的方程。

本附录只讨论其中一部分,重点在半经验(三次多项)方程式,因为它是一种新计算方法(BWT)的基础。对于其他方程的详细描述,可参考 Dohrn, Walas 和 anderko 的论文。

第一个三次多项状态方程式由 J. D. Van der Waals 于 1873 年导出, 见式(C.27):

考虑到分子间吸引力,所以引入压力校正项 $-a/V_m^2$ 。 b 叫作体积补偿参数。它是对分子固有体积和斥力特性的一种衡量。范德华方程(VDW)是第一次仅用一个方程就同时成功地定量再现了气相和液相中流体的行为。但许多应用证明该方程准确度不够。因此,上世纪以来又导出了大量三次多项方程式,这些方程式保留了引力和斥力的区分。虽然所有这些改进的方程式在细节上有差异,但都可以简化成通用的五元参数的结构式,见式(C.28):

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{\theta(V_m - \eta)}{(V_m - b)(V_m^2 + \delta V_m + \varepsilon)} \quad \dots \dots \dots \text{ (C. 28)}$$

一些重要的三次多项状态方程的变量 $\theta, \delta, \varepsilon, \eta$ 在表 C. 1 中给出。

表 C. 1 方程式(C. 28)变量

状态方程	缩写	θ	δ	ϵ	η
Van der Waals(1873)	VDW	a	0	0	b
Soave-Redlich-Kwong(1972) ¹	SRK	$a(T)$	b	0	b
Peng-Robinson(1976) ¹	PR	$a(T)$	$2b$	$-b^2$	b
Patel-Teja(1982)	PT	$a(T)$	$b+c$	$-cb$	b

对于二元参数方程,参数(a 和 b)由临界点条件决定。在临界点处,纯流体的临界等温线在 p,V 图上表现为一马鞍点。

$$\left[\frac{\partial p}{\partial V_m} \right]_{T=T_{\text{crit}}} = 0; \quad \left[\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right]_{T=T_{\text{crit}}} = 0 \quad \dots \dots \dots \quad (\text{C. 29})$$

对于超过二元的参数方程，必须确定附加的边界条件。

在所有范德华方程的改进式中, PR 方程尤为突出。PR 方程式最初是针对气体冷凝系统而导出的, 在许多应用中被作为标准工具。与 VDW 相比, PR 方程仅增加了引力项。PR 方程见式(C. 30):

$$p(T, V_m) = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad \dots \dots \dots \text{(C. 30)}$$

根据临界点条件[见式(C.31)]：

$$a(T_{\text{crit}}) = 0.457 \ 24 \times \frac{R^2 T_{\text{crit}}^2}{p_{\text{crit}}} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{C.31})$$

$$b(T_{\text{crit}}) = 0.07780 \times \frac{RT_{\text{crit}}}{P_{\text{crit}}} \quad \dots \dots \dots \text{ (C. 32)}$$

对于与 T_{crit} 不同的温度, 为使蒸汽压曲线获得更好的重现性, 引入一个与温度有关的函数 $\alpha(T_R)$, 见式(C.33)。

$$a(T) = a(T_{\text{crit}}) \times \alpha(T_R) \quad \dots \dots \dots \quad (C.33)$$

$$T_R = \frac{T}{T_{\text{crit}}} \quad \dots \dots \dots \quad (\text{C. 34})$$

$\alpha(T_R)$ 是对比温度 T_R 的一个无因次的函数。临界温度时，其值为 1。PR 方程的 b 参数是与温度无关的量。

Peng 和 Robinson 用文献中的蒸汽压值建立了 α 函数形式。他们在 $\alpha^{1/2}$ 和 $T_R^{1/2}$ 之间建立了一线性关系, 见式(C. 35):

$$\alpha(T_R)^{1/2} = 1 + \kappa(1 - T_R^{1/2}) \quad \dots \dots \dots \quad (C.35)$$

系数 κ 为物质特定常数,通常用偏心因子 ω 表征如式(C.36):

$$\kappa = 0.374\ 64 + 1.542\ 26\omega - 0.269\ 92\omega^2 \quad \dots \quad (C.36)$$

C. 2.2 混合物

为了将状态方程应用于混合物性质的计算,必须用混合物参数(am, bm, \dots)取代纯化合物的方程参数(a, b, \dots)。混合物参数与纯化合物参数之间的关系通过混合规则建立。该方法是建立在“单相流体”理论上。假设存在一(假定的)纯流体,(在给定 p, T 条件下)其行为与混合物类似。适用的最简单的混合规则是由范德华导出的均衡规则。对于二元参数的状态方程,有式(C.37)~式(C.41):

混合物中几个组分的摩尔分数 x_i 作为参数的权重因子。此外, a 项中的交叉系数 a_{ij} 由二元交互作用参数 k_{ij} 校正。这些 k_{ij} 值通常通过二元混合物的气液平衡数据测定。虽然大多数情况下获得的相互作用参数值都很小,但它们对相平衡的再现性,尤其是对高压下相平衡的再现性,有很强的影响。

C.3 相律

由于如下平衡条件,不同相中某些强度状态变量和组成不能从一个处于平衡的系统中独立决定。对于一个不均匀系统,符合条件的自由变量数目由吉布斯相律决定:

中武

F —自由度数;

N—组分数：

P——相数。

由相律(C.42)可以推出,在气相中水含量最重要的量是压力、温度和气体组成。这些量影响分子间力和相平衡。气体组成的影响完全取决于气体中存在的物质,特别是具有截然不同分子性质的气体混合物。从这点考虑,基本量是分子电荷分布。该电荷分布影响相平衡,尤其是高密度下的相平衡,例如高压下或液体中。天然气中的烃类是非极性或弱极性物质,然而,由于水具有高偶极矩,属于强极性物质。在浓密的液相中,水分子间的氢键使气体水合物得以形成(格状包合物)。

附录 D
(资料性附录)
单位换算

D.1 压力(见表 D.1)

表 D.1 压力单位换算

到 从	MPa	bar	atm	psi
MPa		$p \times 10$	$p / 0.101\ 325$	$p / 0.006\ 894\ 757$
bar	$p \times 0.1$		$p / 1.013\ 25$	$p / 0.068\ 947\ 57$
atm	$p \times 0.101\ 325$	$p \times 1.013\ 25$		$p / 0.000\ 698\ 611\ 25$
psi	$p \times 0.006\ 894\ 757$	$p \times 0.068\ 947\ 57$	$p \times 0.000\ 698\ 611\ 25$	

D.2 温度(见表 D.2)

表 D.2 温度单位换算

到 从	K	°C	°R	°F
K		$T - 273.15$	$T \times 1.8$	$T \times 1.8 - 458.67$
°C	$T + 273.15$		$(t - 32) / 1.8 + 459.67$	$(t - 32) / 1.8$
°R	$T / 1.8$	$1.8 \times (T - 459.67) + 32$		$T - 459.67$
°F	$p \times 0.006\ 894\ 757$	$1.8 \times t + 32$	$T + 459.76$	

D.3 不同标准参比条件体积之间换算(见表 D.3)

表 D.3 不同标准参比条件体积之间换算

到 从	101.325 kPa, 0 °C	101.325 kPa, 15 °C	14.73 psia, 60 °F	101.325 kPa, 20 °C
101.325 kPa, 0 °C		$V_n \times 1.055\ 3$	$V_n \times 1.054\ 9$	$V_n \times 1.073\ 8$
101.325 kPa, 15 °C	$V_n \times 0.947\ 6$		$V_n \times 0.999\ 6$	$V_n \times 1.017\ 5$
14.73 psia, 60 °F	$V_n \times 0.947\ 9$	$V_n \times 1.000\ 4$		$V_n \times 1.017\ 8$
101.325 kPa, 20 °C	$V_n \times 0.931\ 3$	$V_n \times 0.982\ 8$	$V_n \times 0.982\ 5$	

注：以纯甲烷代替天然气进行计算。

D.4 水含量单位(见表 D.4)

表 D.4 水含量单位换算

$10^{-6}(V/V)$	101.325 kPa, 0 °C	101.325 kPa, 15 °C	14.73 psia, 60 °F	101.325 kPa, 20 °C
mg/m^3	$10^{-6}(V/V) \times 0.805\ 68$	$10^{-6}(V/V) \times 0.763\ 44$	$10^{-6}(V/V) \times 0.763\ 73$	$10^{-6}(V/V) \times 0.750\ 34$

注：以纯甲烷代替天然气进行计算。

附录 E

(资料性附录)

1955 年 Bukacek¹⁾ 在 IGT 研究报告 8 给出了一个天然气水含量平衡数据的关联式, ASTM D 1142-95²⁾ 在 6.3 中采用该关联式进行水露点与水含量换算。除在接近气体临界温度测定的露点外, 相信该方法的准确度能够满足气体燃料工作的需求。该关联式是从 Raoult 定律修改完善的, 计算公式如式(E.1):

式中：

A ——与温度有关的常数,使用表 E. 1 中的数据插值计算, $\text{mg} \cdot \text{MPa}/\text{m}^3$;

B ——与温度有关的常数,使用表 E. 1 中的数据插值计算,mg/m³。

表 E.1 不同温度的 A 和 B 数据

$t/\text{°C}$	A/ (mg · MPa/m ³)	B/ (mg/m ³)	$t/\text{°C}$	A/ (mg · MPa/m ³)	B/ (mg/m ³)	$t/\text{°C}$	A/ (mg · MPa/m ³)	B/ (mg/m ³)
-40.00	14.214 37	3.462 263	-38.89	15.950 48	3.777 014	-37.78	17.903 60	4.091 766
-36.67	19.965 22	4.406 517	-35.56	22.569 38	4.721 268	-34.44	24.956 53	5.193 395
-33.33	27.777 70	5.665 521	-32.22	30.924 40	6.137 648	-31.11	34.396 61	6.609 775
-30.00	38.194 34	7.081 902	-28.89	42.317 59	7.554 029	-27.78	47.091 89	8.183 531
-26.67	51.974 69	8.813 033	-25.56	57.508 52	9.442 536	-24.44	63.584 90	10.072 04
-23.33	70.312 31	10.858 92	-22.22	77.473 75	11.645 79	-21.11	85.286 23	12.432 67
-20.00	93.966 76	13.376 93	-18.89	103.081 3	14.321 18	-17.78	113.932 0	15.265 43
-16.67	124.782 6	16.367 06	-15.56	136.718 4	17.468 69	-14.44	149.739 2	18.727 70
-13.33	163.845 0	19.986 70	-12.22	179.036 0	21.245 71	-11.11	196.397 0	22.662 09
-10.00	213.758 1	24.235 84	-8.89	233.289 3	25.809 60	-7.78	254.990 6	27.383 35
-6.67	277.777 0	29.114 49	-5.56	301.648 5	31.002 99	-4.44	328.775 1	32.891 50
-3.33	356.986 9	34.937 38	-2.22	387.368 7	37.140 64	-1.11	421.005 8	39.343 90
0.00	456.813 0	41.704 53	1.11	494.790 3	44.222 54	2.22	536.022 9	46.897 93
3.33	580.510 6	49.730 69	4.44	627.168 4	52.563 45	5.56	677.081 5	55.710 96
6.67	731.334 8	58.858 47	7.78	789.928 4	62.320 74	8.89	851.777 2	65.783 00
10.00	917.966 3	69.560 01	11.11	988.495 6	73.337 03	12.22	1 063.365	77.428 79
13.33	1 139.320	81.677 93	14.44	1 226.125	86.241 83	15.56	1 323.781	90.805 72
16.67	1 421.437	95.684 36	17.78	1 519.093	100.877 8	18.89	1 627.600	106.071 2
20.00	1 746.957	111.736 7	21.11	1 866.314	112.838 3	22.22	2 007.373	123.539 8

1) IGT Research bulletin 8 Equilibrium Moisture Content of Natural gas, 1955

2) ASTM D 1142-95 Standard Test Method for water Vapor Content of Gas Fuels by Measurement of Dew-point Temperature

表 E. 1 (续)

<i>t</i> / ℃	<i>A</i> / (mg · MPa/m ³)	<i>B</i> / (mg/m ³)	<i>t</i> / ℃	<i>A</i> / (mg · MPa/m ³)	<i>B</i> / (mg/m ³)	<i>t</i> / ℃	<i>A</i> / (mg · MPa/m ³)	<i>B</i> / (mg/m ³)
23.33	2 137.581	129.834 9	24.44	2 289.490	136.444 6	25.56	2 441.400	143.369 2
26.67	2 615.010	150.608 4	27.78	2 788.621	157.375 6	28.89	2 973.082	165.244 4
30.00	3 168.394	174.686 9	31.11	3 374.557	182.555 7	32.22	3 602.421	191.998 2
33.33	3 830.285	199.867 0	34.44	4 068.999	209.309 5	35.56	4 329.415	220.325 8
36.67	4 600.682	229.768 4	37.78	4 893.650	240.784 7	38.89	5 197.469	251.801 0
40.00	5 512.138	262.817 2	41.11	5 848.508	275.407 3	42.22	6 195.730	287.997 3
43.33	6 564.652	300.587 4	44.44	6 955.276	314.751 2	45.56	7 367.602	328.915 0
46.67	7 790.777	343.078 8	47.78	8 246.505	357.242 6	48.89	8 723.935	372.980 2
50.00	9 212.215	388.717 7	51.11	9 733.046	406.029 0	52.22	10 275.58	423.340 4
53.33	10 850.66	440.651 7	54.44	11 501.70	457.963 0	55.56	12 044.24	476.848 1
56.67	12 695.28	497.306 9	57.78	13 454.82	517.765 7	58.89	14 105.86	538.224 5
60.00	14 865.41	560.257 1	61.11	15 624.96	582.289 7	62.22	16 493.01	605.896 0
63.33	17 361.06	629.502 4	64.44	18 229.12	654.682 5	65.56	19 205.68	679.862 6
66.67	20 182.24	706.616 4	67.78	21 158.80	733.370 3	68.89	22 243.86	761.697 9
70.00	23 328.93	790.025 5	71.11	24 414.00	819.926 9	72.22	25 607.57	851.402 0
73.33	26 909.65	882.877 1	74.44	28 103.22	915.926 0	75.56	29 513.81	948.974 8
76.67	30 924.40	983.597 5	77.78	32 334.98	1 019.794	78.89	33 854.07	1 055.990
80.00	35 373.17	1 093.760	81.11	37 000.77	1 133.104	82.22	38 736.87	1 177.169
83.33	40 364.47	1 214.940	84.44	42 317.59	1 257.431	85.56	44 162.21	1 301.496
86.67	46 115.33	1 350.283	87.78	48 068.45	1 391.200	88.89	50 238.58	1 438.413
90.00	52 408.71	1 491.921	91.11	54 687.35	1 537.560	92.22	56 965.99	1 589.494
93.33	59 353.14	1 636.706	94.44	61 848.79	1 699.656	95.56	64 452.95	1 746.869
96.67	67 165.62	1 809.819	97.78	69 878.28	1 872.770	98.89	72 807.96	1 919.982
100.00	75 737.64	1 982.933	101.11	78 667.32	2 045.883	102.22	81 814.01	2 108.833
103.33	85 177.72	2 187.521	104.44	88 541.43	2 250.471	105.56	92 013.64	2 329.159
106.67	95 594.36	2 392.109	107.78	99 283.58	2 470.797	108.89	103 081.3	2 549.485
110.00	107 096.1	2 612.435	111.11	110 676.8	2 691.123	112.22	115 017.0	2 785.548
113.33	119 357.3	2 864.236	114.44	123 697.6	2 942.924	115.56	129 122.9	3 021.611
116.67	133 463.2	3 116.037	117.78	137 803.4	3 210.462	118.89	143 228.8	3 304.888
120.00	148 654.1	3 399.313	121.11	154 079.4	3 493.738	122.22	159 504.8	3 603.901
123.33	164 930.1	3 698.327	124.44	170 355.4	3 808.489	125.56	176 865.8	3 902.915
126.67	182 291.2	4 013.078	137.78	253 905.6	5 240.607	148.89	345 051.1	6 767.151
130.00	462 238.3	8 624.183	171.11	608 722.3	10 890.39	182.22	788 843.3	13 675.94
133.33	1 009 112	17 153.94	204.44	1 269 528	21 403.08	215.56	1 595 048	26 753.85
136.67	1 963 970	33 521.00	237.78	2 408 848	40 130.78			

附录 F

(资料性附录)

本标准与 ISO 18453:2004 的技术性差异及其原因表

表 F. 1 给出了本标准与 ISO 18453:2004 的技术性差异与原因。

表 F. 1 本标准与 ISO 18453:2004 技术性差异及其原因

本标准的章条编号	技术性差异	原 因
1	增加了“除特别说明外,本标准采用的体积标准参比条件为:101.325 kPa,20 ℃”	与我国国家标准采用的标准参比条件一致
2	删除 ISO 18453 中的术语和定义 2.6“常态参比条件”和 2.7“溯源性”	“溯源性”在“天然气词汇”国家标准报批稿中已有定义,本标准中不再重复
附录 D	删除 ISO 18453 附录 D 中 D.3“缩略语清单”。 对 ISO 18453 附录 D 中单位换算内容进行了完善细化	本标准中不使用这些缩略语。 提供更多的单位换算
附录 E	本附录为增加内容	本附录采用 ASTM D 1142 标准中 6.3 的内容,并把英制单位换算成我国法制单位,适合我国在线水含量测定仪的实际应用

中华人民共和国
国家标 准
天然气水含量与水露点之间的换算
GB/T 22634—2008

*
中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*
开本 880×1230 1/16 印张 1.5 字数 38 千字
2009 年 4 月第一版 2009 年 4 月第一次印刷

*
书号: 155066 · 1-36188 定价 20.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权所有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 22634-2008