УДК 662.76:536.62:665.612.033:006.354 Группа Т86.5

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

ТЕПЛОТА ОБЪЕМНАЯ (ЭНЕРГИЯ) СГОРАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Общие требования к методам определения

State system for ensuring the uniformity of measurements.
Volumetric heat (energy) of combustion of natural gas.
General requirements for methods of determination

ОКС 17.200.10
ОКСТУ 0008

Дата введения 2001-07-01

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным унитарным предприятием "ВНИИМ" имени Д.И. Менделеева", рассмотрен в ПК 6 "Эталоны и поверочные схемы в области температурных, теплофизических и дилатометрических измерений" и ПК 5 "Эталоны и поверочные схемы в области измерения физико-химического состава и свойств веществ" ТК-206 "Эталоны и поверочные схемы"

ВНЕСЕН Управлением метрологии Госстандарта России

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 10 октября 2000 г. № 260-ст

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на объемную теплоту (энергию) сгорания природного газа промышленного и коммунально-бытового назначений и устанавливает общие требования к методам ее определения.

Стандарт применяют только для газовой фазы природного газа, его компонентов и продуктов его переработки.

Стандарт может быть применен при определении теплот сгорания газовых смесей, по составу подобных природному газу.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.026-96 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений энергии сгорания и удельной энергии сгорания (калориметров сжигания)

ГОСТ 8.221-76 Государственная система обеспечения единства измерений. Влагометрия и гигрометрия. Термины и определения

ГОСТ 8.563.2-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерение расхода и количества жидкостей и газов методом переменного перепада давления. Методики выполнения измерений с помощью сужающих устройств

ГОСТ 2939-63 Газы. Условия для определения объема

ГОСТ 10062-75 Газы природные горючие. Метод определения удельной теплоты сгорания

ГОСТ 18917-82 Газ горючий природный. Метод отбора проб

ГОСТ 20060-83 Газы горючие природные. Методы определения содержания водяных паров и точки росы влаги

ГОСТ 22667-82 Газы горючие природные. Расчетный метод определения теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе

ГОСТ 23781-87 Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава

ГОСТ 26703-93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 27193-86 Газы горючие природные. Метод определения теплоты сгорания водяным калориметром

ГОСТ 30319.0-96 Газ природный. Методы расчета физических свойств. Общие положения

ИСО 6976-95* Газ природный. Определение теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе расчетом по составу

ИСО 10715-97* Газ природный. Руководство по пробоотбору

---

* Оригиналы международных стандартов - во ВНИИКИ Госстандарта России.

3 Определения, обозначения и сокращения

3.1 В настоящем стандарте применяются следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **природный газ:** Газовая смесь, основными компонентами которой являются предельные углеводороды (C_nH_{2n+2}), водород, гелий, кислород, азот, диоксид углерода (углекислый газ) и сероводород.

Примечание - Природные газы не должны содержать жидкого конденсата.

3.1.2 **газовая смесь:** Смесь чистых газов, не вступающих друг с другом в химическую реакцию.

3.1.3 **сухой (обезвоженный) природный газ:** Газ, концентрация паров воды в котором не превышает 0,005 об. % (50 ppm) или 0,037 г/м^3.

3.1.4 **влажный газ:** Газ, концентрация паров воды в котором превышает 0,005 об. %.

3.1.5 **абсолютная влажность природного газа в соответствии с ГОСТ 8.221:**

Масса влаги (водяного пара), содержащейся в единице объема природного газа, г/м^3.

3.1.6 **относительная влажность природного газа:** Отношение парциального давления водяного пара, содержащегося в природном газе, к давлению насыщенного пара воды при тех же условиях (давлении и температуре), %.

3.1.7 **точка росы:** Температура, при которой водяной пар во влажном газе, охлаждаемом изобарически, становится насыщенным, °С.

3.1.8 **высшая объемная теплота сгорания:** Количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании в воздухе 1 м^3 газа при постоянном давлении, отнесенное к объему сухого газа, определяемого при стандартных условиях измерений: давлении $p_с$ и температуре $T_с$.

При этом исходные газы и продукты сгорания имеют одинаковую стандартную температуру сгорания $T_{сг}$, а продукты сгорания находятся в газообразном состоянии, за исключением воды, образующейся при сгорании и конденсирующейся в жидкость при $T_{сг}$.

3.1.9 **низшая объемная теплота сгорания:** Количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании в воздухе 1 м^3 газа при постоянном давлении, отнесенное к объему сухого газа, определяемого при стандартных условиях измерений: давлении $p_с$ или температуре $T_с$.

При этом исходные газы и продукты сгорания имеют одинаковую температуру сгорания $T_{сг}$, а все продукты сгорания находятся в газообразном состоянии.

3.1.10 **стандартные условия сгорания:** Значения температуры и давления, к которым приводят результаты измерений теплоты сгорания газа [$T_{сг}$ =298,15 *K* (25 °С), $p_{сг}$ =101,325 кПа].

3.1.11 **стандартные условия измерений:** Значения температуры и давления, к которым приводят объем сжигаемого газа по ГОСТ 2939 [$T_с$ =273,15 *K* (0 °С) и 293,15 *K* (20 °С), $p_с$=101,325 кПа, влажность равна нулю].

Примечание - При необходимости пересчета измеренной теплоты сгорания в одних нормированных условиях для других нормированных условий следует использовать таблицу 1 раздела 10.

3.1.12 **газовый калориметр непрерывного действия:** Средство измерений теплоты сгорания природного газа при постоянном давлении и проточном режиме.

3.1.13 **бомбовый калориметр:** Средство измерений теплоты сгорания твердых, жидких и газообразных топлив при постоянном объеме.

3.1.14 **газовый хроматограф:** Средство измерений состава газовых смесей, основанное на избирательном поглощении (адсорбции) отдельных компонентов анализируемой смеси различными адсорбентами.

3.1.15 **гигрометр:** Средство измерений концентрации водяных паров в природном газе, выраженной в единицах, указанных в 3.1.5 - 3.1.7.

3.2 В настоящем стандарте буквенные обозначения (индексы) означают:

сг - стандартные условия сгорания,

с - стандартные условия измерений,

в - высшая,

н - низшая;

3.3 Соотношения единиц:

1 МПа = 10,19716 кгс/см^2;

1 кгс/см^2 = 0,0980665 МПа;

1 МДж/м^3 = 238,83 ккал/м^3;

1 ккал/м^3 = 0,00419 МДж/м^3.

3.4 В стандарте применяются следующие сокращения:

ПГ - природный газ,

ОТС - объемная теплота сгорания,

СКО - среднеквадратическое отклонение,

КМ - калориметрический метод,

ГПЭ - государственный первичный эталон,

ГСО - государственный стандартный образец,

НСП - неисключенная систематическая погрешность,

СИ - средство измерений,

МВИ - методика выполнения измерений.

4 Общие положения

4.1 Методы определения ОТС природного газа разделяют на прямые и косвенные. К прямым относят калориметрические методы, к косвенным - расчетный метод.

4.1.1 Калориметрические методы

калориметрические методы основаны на измерениях количества теплоты, выделяющейся при полном сгорании газа. Их разделяют на:

- метод дискретного сжигания газа в калориметрической бомбе при постоянном объеме по ГОСТ 10062,
- метод дискретного сжигания газа в газовой горелке калориметра при постоянном давлении,
- метод непрерывного сжигания газа в проточном газовом калориметре при постоянном давлении по ГОСТ 27193.

4.1.2 Расчетный метод

Метод основан на определении теплоты сгорания по компонентному составу, определенному хроматографическим методом по ГОСТ 23781, а также известным табличным значениям теплот сгорания чистых компонентов по ГОСТ 22667.

4.2 При определении ОТС влажного газа расчетным методом должна быть учтена влажность газа путем введения соответствующей поправки.

4.3 Компонентный состав природного газа выражают в объемных или молярных долях и устанавливают методом газовой хроматографии. Характерные диапазоны концентраций компонентов приведены в ГОСТ 30319.0.

4.4 При применении различных методов следует устанавливать норму погрешности определения ОТС.

4.5 Для обеспечения установленной нормы погрешности ОТС должны быть соблюдены требования к:

- отбору и хранению проб ПГ,
- условиям выполнения измерений,
- выбору и применению СИ,
- квалификации персонала,

- обработке и оформлению результатов измерений.

5 Требования к погрешности определения объемной теплоты сгорания природного газа

5.1 Настоящий раздел устанавливает единые требования к погрешности определения ОТС природного газа любым методом и любыми СИ.

5.2 При определении ОТС устанавливают норму предельной относительной суммарной погрешности, не превышающую 0,8% для низшей ОТС в диапазоне от 31,8 до 39,8 МДж/м^3 или от 7600 до 9500 ккал/м^3 и доверительной вероятности 0,95.

Примечание - Установленная норма должна пересматриваться не позднее чем через два года с даты введения настоящего стандарта.

5.3 Допускаемая абсолютная погрешность измерений точки росы влаги ПГ в температурном диапазоне значений измеряемой величины от минус 80 °С до минус 20 ° должна быть не более 2,0 °С, в диапазоне значений от минус 20 °С до плюс 20 °С - не более 3,0 °С при числе наблюдений, равном 6, и доверительной вероятности 0,95.

5.4 При проведении технологического процесса на предприятии и осуществлении внутренних тепловых балансов предприятия требованиям к нормам погрешности могут быть скорректированы в соответствии со спецификой процесса.

5.5 Обеспечение единства измерений при передаче размера единицы объемной теплоты сгорания КМ осуществляют в соответствии с ГОСТ 8.026.

5.6 Обеспечение единства измерений при передаче размера единицы молярной концентрации компонентов в ПГ осуществляют в соответствии с [1].

5.7 Относительная суммарная погрешность результата определения ОТС расчетным методом включает:

а) погрешности измерений концентраций отдельных компонентов в ПГ хроматографическим методом,

б) погрешность определения концентрации основного компонента (метана),

в) погрешности табличных значений ОТС индивидуальных компонентов,

г) погрешности определения фактора (коэффициента) сжимаемости индивидуальных компонентов и др.

Алгоритм оценки составляющих погрешности по перечислениям а) и б), а также относительной суммарной погрешности результата определения ОТС расчетным методом представлен в [2].

5.8 В приложении А приведены справочные данные о погрешностях измерений объемной теплоты сгорания ПГ некоторыми СИ, находящимися в эксплуатации.

6 Требования к отбору и хранению проб

6.1 При отборе и хранении проб газа руководствуются требованиями ГОСТ 18917; ИСО 10715; 6.4.2.2 по ГОСТ 8.563.2 для соответствующих СИ, а также требованиями нормативных документов на применяемые СИ.

7 Требования к условиям выполнения измерений

7.1 Определения ОТС любым методом проводят не реже одного раза в сутки или в непрерывном режиме.

7.2 Условия выполнения измерений ОТС должны соответствовать указанным в нормативных или эксплуатационных документах на СИ, которые применяют при измерениях.

7.3 При выполнении измерений компонентного состава ПГ хроматографическим методом соблюдают условия по 5.1 ГОСТ 26703.

7.4 Для СИ, не имеющих самостоятельных устройств коррекции результатов измерений на отклонение барометрического давления от значения 101,325 кПа, проводят коррекцию результатов:

- по температуре с погрешностью не более 0,1 °С;
- по барометрическому давлению с погрешностью не более 0,1%.

8 Требования к выбору и применению средств измерений объемной теплоты сгорания и влажности природного газа

8.1 Применяемые СИ ОТС ПГ должны коррелировать с требованиями, изложенными в разделе 5 настоящего стандарта и приложении А.

8.1.1 Для градуировки некоторых типов газовых калориметров используют эталонные газообразные меры теплоты сгорания, относительная суммарная погрешность которых не превышает 0,3%.

8.1.2 Для ежедневной градуировки газовых хроматографов методом абсолютной градуировки в качестве стандартных образцов состава и свойств ПГ используют эталоны сравнения или ГСО-ПГ. Например, ГСО-ПГ-1 (рег. № 7360).

8.1.2.1 Эталоны сравнения ПГ, имеющие низшую теплоту сгорания ($H_н$) менее 33,9 МДж/м^3, должны удовлетворять следующим требованиям:

- относительная суммарная погрешность определения молярной доли основного компонента (метана) в эталонах сравнения ПГ не должна быть более 0,25%;
- относительное СКО результата измерений молярной доли компонентов в эталонах сравнения ПГ должно быть в пределах ±10,0% при числе измерений, равном 6, и доверительной вероятности 0,99;
- относительная НСП результата измерений молярной доли компонентов в эталонах сравнения ПГ не должна быть более 6,0%.

8.1.2.2 Государственные стандартные образцы состава ПГ, имеющие $H_н$ менее 33,9 МДж/м^3, должны удовлетворять следующим требованиям:

- относительная суммарная погрешность определения молярной доли основного компонента (метана) в эталонах сравнения ПГ не должна быть более 0,30%;
- относительное СКО результата измерений молярной доли компонентов в эталонах сравнения ПГ не должно быть более 10,0% при числе измерений, равном 6, и доверительной вероятности 0,95;
- относительная НСП результата измерений молярной доли компонентов в эталонах сравнения ПГ не должна быть более 15,0%.

8.2 СИ, удовлетворяющие 5.2 и 5.3, могут быть использованы в качестве арбитражных.

8.3 СИ, не удовлетворяющие требованиям 5.2 и 5.3, могут быть использованы в случаях, изложенных в 5.4.

9 Требования к квалификации персонала

9.1 К выполнению измерений и обработке их результатов при применении калориметрического метода допускают лиц, изучивших настоящий стандарт и инструкцию по эксплуатации СИ и прошедших обучение работе на приборе.

9.2 К выполнению измерений концентрации компонентов ПГ, определению ОТС расчетным методом и обработке результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее специальное техническое образование, а также опыт работы в аналитической или химической лаборатории с газами, находящимися в баллонах под давлением, легковоспламеняющимися жидкостями и электроизмерительными приборами, применяемое напряжение в которых не превышает 1000 В.

Оператор должен иметь стаж работы с хроматографами не менее двух лет, изучить настоящий стандарт и эксплуатационную документацию на газовый хроматограф и другую аппаратуру, иметь навыки обработки результатов измерений (определений).

10 Требования к обработке и оформлению результатов измерений, приведение результатов измерений к стандартным условиям

10.1 Обработку результатов измерений теплоты сгорания или концентрации компонентов ПГ выполняют по нормативному документу, регламентирующему соответствующий метод или МВИ.

Примечание - При обработке результатов измерений концентрации компонентов ПГ по действующим нормативным документам (НД) возможны разночтения: ГОСТ 23781 рекомендует проводить обработку результатов в виде сходимости только по двум наблюдениям, в НД на МВИ конкретными типами хроматографов регламентируют проведение шести наблюдений. Последнее является предпочтительным.

10.2 Рекомендации по обработке и оформлению результатов измерений молярной доли отдельных компонентов в ПГ представлены в [2].

10.3 Приведение результатов измерений теплоты сгорания к различным нормированным условиям

Из-за отличия нормированных (стандартных для конкретной страны) условий измерений ОТС, заложенных в различные типы калориметров, возникает необходимость пересчета ОТС, полученной при одних нормированных условиях, к другим. Проведение этого пересчета осуществляют по таблице 1. Для расчета ОТС, соответствующей конечным нормированным условиям графы б), необходимо значение ОТС, соответствующее исходным нормированным условиям графы а), умножить на коэффициент из таблицы 1 для соответствующего вида ОТС. Погрешность пересчета для всех параметров газа в идеальном состоянии 0,01%, для реального газа 0,1%.

Таблица 1 - Коэффициенты пересчета измеренной ОТС сухого ПГ в зависимости от нормирования $t_{сг}$ и $t_с$ по ИСО 6976

Условия нормирования: температура сгорания $t_{сг}$ (°С); температура измерения $t_с$ (°С), $t_{сг}$; $t_с$		Коэффициенты пересчета для ОТС: в идеальном и реальном состоянии газа			
а) исходные	б) конечные	$H_в^{ид}$	$H_н^{ид}$	$H_в^р$	$H_н^р$
25; 20	25; 0	1,0732	1,0732	1,0738	1,0738
25; 20	15; 15	1,0184	1,0175	1,0185	1,0176
25; 20	15; 0	1,0743	1,0733	1,0749	1,0739
25; 20	0; 0	1,0760	1,0735	1,0766	1,0741
25; 0	15; 15	0,9489	0,9481	0,9486	0,9477
25; 0	15; 0	1,0010	1,0001	1,0010	1,0001
25; 0	0; 0	1,00126	1,0003	1,0026	1,0003
15; 15	15; 0	1,0549	1,0549	1,0553	1,0553
15; 15	0; 0	1,0566	1,0551	1,0570	1,0555
Обозначения: $H_в^{ид}$, $H_н^{ид}$ - высшая и низшая теплота сгорания в идеальном состоянии газа; $H_в^р$; $H_н^р$ - высшая и низшая теплота сгорания в реальном состоянии газа.					

10.4 Переход от высшей ОТС, измеренной КМ, к низшей ОТС осуществляют в соответствии с формулой

$$H_н^р = 0,90 H_в^р . \quad (1)$$

Формула (1) справедлива для ПГ, в составе которого концентрация основного компонента - метана не ниже 85%. При содержании метана ниже 85% эмпирический коэффициент для вычисления поправки на теплоту парообразования сконденсировавшегося водяного пара будет отличаться от 0,90, и для перехода от высшей ОТС к низшей используют формулу

$$H_н^р = 0,91 H_в^р . \quad (2)$$

11 Расчет поправки на концентрацию паров воды в природных газах

11.1 На практике концентрация водяных паров в ПГ может превышать значение 0,005 об. %.

11.2 Результаты измерений ОТС приводят к объему сухого ПГ при температуре 20 °С (или 0 °С), и давлении 101,325 кПа (по 3.1.11). В этих условиях сухому ПГ соответствует температура точки росы влаги не выше минус 48 °С.

11.3 Если ПГ не является сухим, то при применении расчетного метода и метода бомбовой калориметрии учитывают воду как компонент ПГ и вносят поправку в результат измерений ОТС на наличие паров воды. При применении калориметрического метода, реализуемого на калориметрах в проточном режиме, такую процедуру не проводят, поскольку конкретная концентрация паров воды в ПГ непосредственно учитывается в результатах измерений.

11.4 Поправки на концентрацию паров воды в ПГ для низшей ОТС ($H_н$) вводят следующим образом:

а) при известных рабочих условиях измеряют температуру точки росы влаги или концентрацию паров воды (x_{H_2O});

б) с помощью таблиц для температур точки росы влаги, например таблицы 2 ГОСТ 20060, устанавливают в исследуемом ПГ концентрацию паров воды $x_{c_{H_2O}}$ для стандартных условий;

в) рассчитывают молярную концентрацию основного компонента (метана) x'_0 в ПГ с учетом концентрации паров воды по формуле

$$x'_0 = 1 - \sum_{i=1}^{N} x_i - \frac{x_{c_{H_2O}}}{100}, \quad (3)$$

где x_i - молярная доля i-го компонента;

г) значение ОТС с учетом поправки на пары воды в ПГ ($H'_н$) рассчитывают по формуле

$$H'_н = \sum_{i=1}^{N} H_{н_i} \cdot x_i . \quad (4)$$

11.5 Поправки на концентрацию паров воды в ПГ для высшей ОТС ($H_в$) вводят следующим образом:

1) проводят операции, аналогичные операциям по перечислениям а), б) пункта 11.4;

2) концентрацию (молярную долю) паров воды $x_{c_{H_2O}}$ умножают на значение скрытой теплоты парообразования для паров воды при стандартных условиях, рассчитанное по таблицам 2; 5 ИСО 6976 для реального состояния и равное 1,92 МДж/м^3 и 2,11 МДж/м^3 для температуры измерения 20 °С и 0 °С соответственно;

3) рассчитывают ОТС ($H'_в$) по формуле

$$(H'_в) = \sum_{i=1}^{N} H_{в_i} \cdot x_i , \quad (5)$$

где $H_{в_i}$ - табличные значения ОТС индивидуальных компонентов, включая $H_{в_i}$ для паров воды, МДж/м^3;

x_i - молярная доля (концентрация) i-го компонента, включая пары воды и основной компонент (метан), молярную долю которого $x_о$ рассчитывают по формуле

$$x_о = 1 - \sum_{i=1}^{N} x_i . \quad (6)$$

Поправки на концентрацию паров воды в ПГ вводят при применении хроматографического метода определения компонентного состава с помощью лабораторных газовых хроматографов.

Для метода бомбовой калориметрии учет влажности газа и приведение его к рабочему состоянию проводят по ГОСТ 10062.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Справочные данные о погрешностях измерений объемной теплоты сгорания ПГ некоторыми средствами измерений, находящимися в эксплуатации

Таблица А.1 - Пределы относительной суммарной погрешности измерения ОТС на рабочих СИ, реализующих калориметрический метод

Тип калориметра	Диапазон значений $H_в$, МДж/м^3 (ккал/м^3)	Диапазон значений $H_н$, МДж/м^3 (ккал/м^3)	Пределы относительной суммарной погрешности определения объемной теплоты сгорания H, %	
			высшей	низшей
Бомбовый (типа В-08МА)	35,3-44,2 (8440-10550)	31,8-39,8 (7600-9500)	±0,5	±0,6
Газовый типа:				
Юнкалор	35,3-44,2 (8440-10550)	31,8-39,8 (7600-9500)	±1,0	±1,2
КСНГ	35,3-44,2 (8440-10550)	31,8-39,8 (7600-9500)	-	±(1,3-1,5)
КСНГ-05	35,3-44,2 (8440-10550)	31,8-39,8 (7600-9500)	-	±(0,7-0,8)
Райнеке, модель 66	35,3-44,2 (8440-10550)	31,8-39,8 (7600-9500)	±0,8	±0,8

Таблица А.2 - Пределы относительной суммарной погрешности определения ОТС на рабочих СИ, реализующих расчетный метод

Тип хроматографа (анализатора)	Диапазон значений $H_в$, МДж/^{3}м (ккал/м^3)	Диапазон значений $H_н$, МДж/м^3 (ккал/м^3)	Пределы относительной суммарной погрешности определения объемной теплоты сгорания H, %
Лабораторный	35,3-37,2 (8440-8890) 37,2-37,7 (8890-9000) 37,7-39,5 (9000-9440)	31,8-33,5 (7600-8000) 33,5-33,9 (8000-8100) 33,9-35,6 (8100-8500)	±0,30 ±0,40 ±0,80
Промышленный (потоковый)	35,3-37,7 (8440-9000)	31,8-33,9 (7600-8100)	±0,80

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Библиография

[1] МИ 2001 - 89 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах

[2] Хацкевич Е.А. Контроль качества природных газов хроматографическим методом. Россия, СПб, “Крисмас +”, 1999