

对天然气能量计量技术进步的认识与建议

陈赓良¹ 张 果²

1. 中国石油西南油气田公司天然气研究院, 四川 成都 610213;
2. 四川华油集团有限责任公司, 四川 成都 610200

摘 要:当前我国推广实施天然气能量计量的技术障碍主要在发热量测定方面。虽然近年来我国已经发布了一系列有关天然气发热量直接和间接测定方法的国家标准,然而在这些标准涉及的有关术语和定义的规范、溯源链结构的架构、标准方法的确认、标准气混合物(RGM)的研制以及测定结果不确定度的评定等方面,与国外先进水平相比尚有较大差距。故目前在我国全面推广实施能量计量的条件还不太成熟。但为了应对当前国际环境下可能出现的国际贸易纠纷,建议:尽快落实进口 RGM 的溯源报告;与韩国标准化研究院的 0 级热量计进行比对;争取在尽可能短的时间内完成准确度优于 0.35% 的 0 级热量计的研制。

关键词:天然气;能量计量;标准气混合物;0 级热量计;法制计量;溯源链

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2022.05.008

Thoughts and suggestions on the development of natural gas energy determination technology

CHEN Gengliang¹, ZHANG Guo²

1. Natural Gas Institute of PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu, Sichuan, 610213, China;
2. Sichuan Huayou Group Co., Ltd., Chengdu, Sichuan, 610200, China

Abstract: Calorific value measurement is the main obstacle of implementing natural gas energy determination technology in China. China has published a series of national standards on the direct and indirect determination of natural gas calorific value, but compared with best international practices, there are still some gaps on standardization of terminology and definition, structure of traceability chain, confirmation of the standard methods, development of RGM (Reference Gas Mixture), and the estimation of measuring uncertainty, etc. Therefore, the conditions are not ready for China to fully implement energy determination. To deal with possible International trade disputes in current international environment, it is suggested to implement the traceability report based on imported RGM, compare the results with the level-0 calorimeter of Korean Research Institute of Standards and Science, and complete the development of level-0 calorimeter with better than 0.35% accuracy as soon as possible.

Keywords: Natural gas; Energy determination; Reference Gas Mixture; Level-0 calorimeter; Legal metrology; Traceability chain

收稿日期:2022-03-28

作者简介:陈赓良(1940-),男,上海人,教授级高级工程师,主要从事天然气处理与加工科研工作。E-mail: chengengliang@petrochina.com.cn

0 前言

2021 年中国天然气表观消费量已经达到 $3\,726 \times 10^8 \text{ m}^3$, 但同年中国的天然气产量仅 $2\,025 \times 10^8 \text{ m}^3$, 进口气量(含 LNG)为 $1\,674 \times 10^8 \text{ m}^3$, 进口气量在天然气表观消费量中的占比(即对外依存度)约 45%。

天然气作为我国能源转型期中最重要的低碳化石燃料, 不仅有商品属性, 更有独特的社会价值属性。它不仅是重要的工业燃料和原料, 更是与人民生活息息相关的重要商品, 这也是制定强制性国家标准 GB 17820《天然气》以保证其质量的原因。天然气独特的社会价值是保障国家安全、国民经济平稳发展及人民生活安定的重要基础之一。根据有关部门预测, 2020—2030 年正是实现“双碳”目标能源消费及碳总量达峰的第一阶段, 天然气作为具有低碳、高效、灵活等优点的能源, 未来还将保持较高的需求增长速度^[1]。

我国进口天然气的品种、来源、组成等均较复杂^[2], 在当前极其复杂的国际环境下, 一旦发生国际贸易纠纷而需要进行仲裁时, 我国有可能陷入被动, 故必须早作准备。

当前我国天然气体积流量标准装置(溯源链)建设方面, 中国石油天然气集团有限公司根据我国输气规模、管理模式和技术要求, 选择了适合国情的 m-t 法原级装置和音速喷嘴次级装置, 形成了较为完善的溯源链。在设计压力为 10 MPa 和 4 MPa 的操作条件下, m-t 法原级装置和音速喷嘴次级装置测量不确定度分别达到 0.1% 和 0.25% 的国际较先进水平, 能满足全面推广实施能量计量的要求^[3]。但在发热量测定方面, 我国虽已发布了一系列有关天然气发热量直接和间接测定方法的国家标准, 然而在执行这些标准涉及的有关术语和定义的规范、溯源链结构的架构、标准方法的确认、标准气混合物(RGM)的研制以及测定结果不确定度的评定等方面, 与国外先进水平相比尚有差距。

1 溯源链是不确定度评定的基础

溯源链是气相色谱法评定天然气组成分析测量结果不确定度的基础, 故 ISO 14111《天然气 分析溯源准则》(以下简称 ISO 14111)是实施间接法测定发热量不可或缺的基础标准^[4]。但我国大力推广实施天然气能量计量 10 多年来, 作为能量计量最关键基础标准之一的 ISO 14111 却尚未转化为我国国家标准。笔者认为, 没有这个基础标准的支撑我国不可能推广实施天然气能量计量。

全球著名计量与标准化研究机构, 如美国国家标准与工艺研究院(NIST)、英国国家物理实验室(NPL)、德

国联邦物理技术研究院(PTB)和荷兰国家计量研究院(Nmi)等, 在间接法测定天然气发热量领域中普遍采用 ISO 14111 规定的天然气分析溯源链及其 3 个层级 RGM 的命名与相应不确定度。如果我国没有发布相应的溯源链国家标准, 很难进行国际比对。

在遵循 ISO 14111 规定的基本原则基础上, 我国可对溯源链上的具体内容根据国情加以修改。例如, 英国发布的气体标准物质溯源链及与其溯源链有关的 RGM 虽然在 RGM 的命名、不确定度范围等方面与 ISO 14111 的规定不完全一致, 但基本原则完全相同, 见表 1。

表 1 英国气体标准物质溯源链表

Tab. 1 Traceability chain of British gas standard materials

名称	代号	不确定度范围
基准标准气体混合物	PSM	$\pm 0.02\% \sim \pm 0.10\%$
基准参比气体混合物	PRGM	$\pm 0.2\% \sim \pm 0.3\%$
二级气体标准物质	SGS	$\pm 0.5\% \sim \pm 1.0\%$
认证级标准气体混合物	CRM	$\pm 1\% \sim \pm 3\%$

近年来, 我国有关单位已经开展了一系列天然气组成分析测量结果的不确定度评定研究, 但因没有天然气分析溯源准则的指导, 各单位用于控制分析结果质量的 RGM 在组成、不确定度等方面大不相同, 导致各单位的测量数据之间缺乏可比性, 更不可能参与国际比对及互认。

2 一级标准物质与一级标准气体混合物不等同

测定天然气发热量有直接法测定和间接法测定两种方法。当前采用能量计量计价的国家和地区在现场均用间接法测定, 其原理是利用气相色谱仪测量天然气组成, 然后按各组分已经准确测定的发热量值, 计算样品气的发热量。间接法测定天然气发热量的关键技术是 RGM 的研制。其难点有二: 一是组分数通常达 10 个左右, 且不同组分的含量差别巨大; 二是按 GB/T 18603《天然气计量系统技术要求》的规定, 发热量测定设备的准确度必须优于 0.5%。由于研制气相色谱仪测量结果质量控制用的 RGM 相当困难, 我国目前应用于能量计量实验室质量控制的 CRM 级 RGM 全部依赖进口。在正常生产条件下使用进口 RGM 也未尝不可, 但一旦发生国际贸易纠纷, 我国就有可能因没有完善的天然气分析溯源链而丧失话语权。

目前在很多有关能量计量的研究报告与学术论文中, 经常可以见到“已经研制和/或使用了国家一级气体标准物质”的提法^[3], 但在 2006 年发布的 GB/T 20604《天然气 词汇》(以下简称 GB/T 20604)和 1987 年 7 月

由当时国家计量局发布的《标准物质管理办法》中,根本没有“国家一级气体标准物质”这个术语及定义。因此上述提法容易产生误导。

《标准物质管理办法》将经认证的标准物质分为一级、二级两个级别^[5]。由于当时国际标准化组织天然气技术委员会(ISO/TC193)尚未成立,当然不可能出现诸如PSM之类的术语。

ISO 14111 发布后,《标准物质管理办法》中规定的“一级标准物质”实质上就是ISO 14111 规定的溯源链上的CRM;而“二级标准物质”则是ISO 14111 规定的溯源链上的工作级标准气体混合物(WRM)。

《标准物质管理办法》规定的一级标准物质的代号为GBW。ISO/TC193 为建立天然气分析溯源链而发布的ISO 14111 与《标准物质管理办法》是互为补充的。《标准物质管理办法》是用于中国所有标准物质的研制与应用,而ISO 14111 是为建立天然气分析溯源链奠定基础。根据GB/T 20604 的规定,在ISO 14111 规定的溯源链上处于顶层位置的RGM称为一级标准气体混合物,代号为PSM,见表2。

在ISO 14111 规定的溯源链结构中,其顶层是作为国家测量基准的SI制单位质量(kg),并以绝对方法(称量法)制备基准级(一级)RGM。NPL研制的基准级RGM的不确定度为0.1%~0.4%,置信度95%;认证级RGM的不确定度也达到0.4%~1.0%。显然,上述对RGM的命名及其相应的不确定度与黄维和等人^[3]论文中的数据大相径庭。

表3 两种不同类型的溯源方式表

Tab.3 Comparison of two different types of trace methods

计量类型	适用规范与标准	量传/溯源方式	计量基准	溯源链结构
热量计法直接测定(物理化学计量)	ISO 15971《天然气发热量和沃泊指数测定》(以下简称ISO 15971), ISO/TR 24094《天然气分析用气体标准物质的确认》(以下简称ISO/TR 24094)	以0级热量计向SI制单位溯源;然后通过与其定值	0级热量计	不存在溯源链
气相色谱法间接测定(分析化学计量)	JJF 1135《化学分析测量不确定度评定》, GB/T 13610《天然气组成分析 气相色谱法》(以下简称GB/T 13610), ISO 6974(系列标准)《天然气在一定不确定度下用气相色谱法测定组成》(以下简称ISO 6974)	将天然气组成分析结果的溯源还原为RGM的溯源	PSM的公议值	PSM→CRM→WRM
备注	ISO/TR 24094 关联了室内循环试验定值法与计量学定值法	物理化学计量领域中不存在ISO 14111 规定的溯源链结构	公议值通过室内循环比对试验而获得	连续记录式热量计之间或它与0级热量计之间皆不存在溯源关系

根据ISO 15971,直接法测定发热量领域中不存在所谓的量传/溯源链。1~3级连续记录式热量计都是以燃烧纯甲烷方式进行校准,因而三者之间不可能存在量传/溯源关系。

黄维和等人^[3]文章中图1左侧链上所示的0级热量

表2 一级标准物质与一级标准气体混合物的区别表

Tab.2 Comparison of GBW and PSM

项目	一级标准物质	一级标准气体混合物
代号	GBW	PSM
审定机构	国家市场监督管理总局	ISO/TC193
定义	是指由国家权威机构审定,准确度具有国内最高水平的标准物质	组分量水平被最准确地测定的标准气体混合物;可作为测定其它气体混合物中有关组分量水平的气体混合物
应用	根据《标准物质管理办法》规定,明确制备时应达到的技术条件	按ISO 14111 的规定,形成PSM→CRM→WRM量值传递(溯源)链,以确定天然气组成分析结果的不确定度
发展概况	按2014年的统计,我国已研制出约2000种GBW,应用广泛	应用于天然气能量计量的PSM和CRM虽只有很少几种,但必须根据本国国情研发;国外也仅有几个机构具备此类产品的研发能力。由于此类产品的研发相当困难,故我国目前应用于天然气能量计量实验室的CRM级RGM尚须依赖进口

3 溯源链不能任意构建

笔者认为,黄维和等人^[3]文章中图1中提出的3条溯源链皆不能成立。直接法测定发热量一般采用谱系学溯源方式,见表3^[4];而以Cutier-Hammer(C-H)型热量计为代表的连续记录式热量计是商用测量仪器,它们相互之间,以及它们与0级热量计之间,皆不存在量传/溯源关系。

计是发热量测定的计量基准(仪器),它是通过电学校准方式向SI制单位溯源。商用连续记录式热量计是普通测量仪器,它们不可能向计量基准溯源。

PTB发布的能量计量溯源(性)链见表4。0级热量计的测定数据通过与制备的RGM比对而传递给PSM

(定值),然后通过 ISO 14111 规定的 RGM 溯源链传递给用作现场分析气相色谱仪日常例行校准的 WRM^[5]。

20 世纪 90 年代中期之后,C-H 型热量计几乎全部被气相色谱仪所取代。但全国天然气标准化技术委员会却在 2017 年发布了 GB/T 35211《天然气发热量的测

量 连续燃烧法》。当时韩国标准化研究院已经成功开发了适合国情的、准确度约为 0.35% 的 0 级热量计作为内部计量基准,并通过与进口 RGM 比对而为其定值,取得了国际仲裁中的话语权^[6]。

表 4 PTB 发布的天然气能量计量溯源链表

Tab. 4 Traceability chain of natural gas energy determination published by PTB

天然气能量 计量装置	发热量测定		体积流量测定	
	测量方法	不确定度	测量方法	不确定度
原级(PS)	燃烧纯气体	0.05% ~ 0.12%	高压体积管	0.04%
	称量法制备基准级 RGM(PS)	0.05% ~ 0.12%		
次级(SS)	气相色谱法与 PS 比对	0.12% ~ 0.17%	涡轮流量计	0.15%
	热量计法与 PS 比对	0.17%		
工作级(WS)	气相色谱法与 SS 比对	0.12% ~ 0.17%	不同工作原理的气体流量计	0.30%
	热量计法与 SS 比对	0.25%		
现场仪器	气相色谱法与 WS 比对	2% (最大允差)	不同工作原理的气体流量计	2% (最大允差)

4 0 级热量计是基准设备

从计量学角度分析,发热量直接法测定与间接法测定存在本质区别。热量计法直接测定天然气发热量属于物理化学计量范畴,采用谱系学法溯源;而气相色谱分析法间接测定则属于分析化学计量范畴,通常将测定结果的溯源还原为 RGM 的溯源(见表 3)^[7-10]。

4.1 法制计量的目的与功能

法制计量是指为了保证公众安全、国民经济和社会发展,根据法制、技术和行政管理的需要,由政府或官方授权进行强制管理的计量方式。根据我国计量法规的规定,目前天然气体积计量已经属于法制计量范畴,因而在我国全面实施能量计量后,用于发热量测定的热量计法直接测定也必将列入法制计量的范畴。笔者认为,经国家主管部门授权,成为法定的天然气发热量计量监测机构至少应具备 4 项功能:1)依据计量法规建立内部最高等级的计量标准(参比标准);2)通过对法定计量机构或校准实验室所建适当等级计量标准的定期检定或校准,溯源至国家计量基准(上溯功能);3)获得认可的内部最高计量标准,在需要时按国家量值传递要求实施向下传递,直至工作计量器具(下传功能);4)当已经认可的机构使用标准物质进行测量时,只要可能,标准物质必须溯源至 SI 制测量单位或有证标准物质。

上述 4 项功能中并不包括具体的测量不确定度要求。因为参比级(0 级)热量计是按用户特定要求设计的,其不确定度要求取决于其功能。例如,欧洲气体研究组织(GERG)在 PTB 建设了 1 套直接测量式基准热量

计,测定纯甲烷高位发热量时的扩展不确定度可以达到优于 0.05% ($k=2$) 的水平,建设目的是用以验证 ISO 6976《天然气 发热量、密度、相对密度和沃泊指数的计算方法》中给出的纯甲烷高位发热量数据的测量不确定度是否达到优于 0.1% ($k=2$) 的水平。但如果验证现场使用的是不确定度为 0.25% ($k=2$) 的在线测定热量计,或对不确定度为 0.25% ($k=2$) 的认证级 RGM 定值,其不确定度也可以放宽至 0.15% ~ 0.17%。

4.2 能量计量中发热量的含义

根据天然气供出能量计算公式,测定发热量的分析测试系统(气相色谱仪)的测量误差及其不确定度与体积流量测定结果的不确定度同样对能量计算结果有重大影响。根据气相色谱法分析结果计算发热量的间接法量值溯源的基本原理,是将测定结果的溯源还原为 RGM 的溯源。但间接法测定结果的溯源链最终只能溯源至室间循环比对试验确定的公议值,未能实现溯源至 SI 制单位,故从计量角度而言存在缺陷。鉴此,20 世纪 80 年代美国开始实施能量计量时就明确规定,能量计量过程所谓的发热量是指单位天然气在燃烧过程中实际释放的能量,而不是天然气中可燃组分在规定条件下计算出的能量。

ISO /TC193 于 2006 年发布了 ISO /TR 24094 技术报告。该技术报告不仅对通过室间循环比对试验验证多元 RGM 的方法和步骤作了详尽规定,且其中提出的多元 RGM 确认方法成功地为确定多元 RGM 的标准值及其不确定度提供了实验证据,使多元 RGM 室间循环比对试验定值法与计量学定值法相关联;确认了以称量法

制备的多元 RGM 可以与 0 级热量计比对而溯源至 SI 制单位焦耳,奠定了为其定值的理论基础。

4.3 法制计量与 0 级热量计的关系

计量基准是统一国家量值的最高依据,也是与其它国家和地区保持计量结果等效性的接口。由于 PSM 存在计量学上的缺陷,故不能作为计量基准。因此,在我国全面推广实施能量计量后,0 级热量计是不可或缺的计量基准。按目前发展情况看,由于没有基准测量仪器,在商品天然气发热量测定未能列入法制计量范围之前,我国不太可能全面推广能量计量。

5 结论

按国际标准 ISO 14111 的规定,目前已经形成了 1 条全球公认的、由 3 个不同不确定度的 RGM 层级组成的天然气组成分析溯源链;作为天然气发热量测定基准装置的 0 级热量计的应用也得到推广。这些正是我国天然气能量计量与国际接轨的技术进步方向。此外,在测量方法方面,GB/T 13610 是否能取代 ISO 6974 系列标准尚需要进一步验证;在测量结果的不确定度评定方面,GB/T 28766—2018《天然气 分析系统性能评价》的宣贯尚需进一步落实;除 ISO 14111 外,ISO 15971、ISO/TR 24094 等重要标准文件亟待转化等等。故笔者认为当前在我国全面推广实施能量计量的条件尚未成熟。但为了应对错综复杂的国际环境下可能出现的国际贸易纠纷,笔者建议:尽快落实进口 RGM 的溯源报告;与韩国标准化研究院的 0 级热量计进行比对;争取在尽可能短的时间完成准确度优于 0.35% 的 0 级热量计的研制。

参考文献:

- [1] 周淑慧,王 军,梁 严.碳中和背景下中国“十四五”天然气行业发展[J].天然气工业,2021,41(2):171-182.
ZHOU Shuhui, WANG Jun, LIANG Yan. Development of China's natural gas industry during the 14th Five-Year Plan in the background of carbon neutrality [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(2): 171-182.
- [2] 贺 超.天然气热值计量发展趋势及展望[J].天然气与石油,2021,39(1):140-144.
HE Chao. Development trend and prospect of natural gas calorific value measurement[J]. Natural Gas and Oil, 2021, 39(1): 140-144.
- [3] 黄维和,段继芹,常宏岗,等.中国天然气能量计量体系建设探讨[J].天然气工业,2021,41(8):186-193.
HUANG Weihe, DUAN Jiqin, CHANG Honggang, et al. Construction of natural gas energy-metering system in China: A discussion [J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(8): 186-193.
- [4] 陈赓良.天然气能量计量的溯源性与不确定度评定[J].石油与天然气化工,2017,46(1):83-90.
CHEN Gengliang. Traceability of energy determination for natural gas and estimation of measuring uncertainty [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2017, 46(1): 83-90.
- [5] 高立新,陈赓良,李 劲,等.天然气能量计量的溯源性[M].北京:石油工业出版社,2015.
GAO Lixin, CHEN Gengliang, LI Jin, et al. Traceability of energy determination for natural gas[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2015.
- [6] 周 理,蔡 黎,陈赓良.天然气气质分析与不确定度评定及其标准化[M].北京:石油工业出版社,2021.
ZHOU Li, CAI Li, CHEN Gengliang. Natural gas quality analysis and estimation of measuring uncertainty and its standardization[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2021.
- [7] 周 理,陈赓良,潘春锋,等.天然气发热量测定的溯源性[J].天然气工业,2014,34(11):122-127.
ZHOU Li, CHEN Gengliang, PAN Chunfeng, et al. Traceability of the calorific value measurement of natural gas [J]. Natural Gas and Oil, 2014, 34(11): 122-127.
- [8] 李 佳,孙国华,王海峰,等.基于氧弹热量计测量天然气发热量标准装置及方法的研究[J].计量学报,2013,34(6):592-596.
LI Jia, SUN Guohua, WANG Haifeng, et al. Study on the reference calorimeter and method for determining calorific value of natural gas based on oxygen bomb calorimeter [J]. Acta Metrologica Sinica, 2013, 34(6): 592-596.
- [9] 王 强,杨培培,乔亚芬.基于 Top-down 法评估天然气中组分测量不确定度[J].石油与天然气化工,2019,48(3):98-103.
WANG Qiang, YANG Peipei, QIAO Yafen, et al. Uncertainty evaluation of determination of components in natural gas by using Top-down method [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2019, 48(3): 98-103.
- [10] 阎文灿,王 池,裴全斌,等.气相色谱法测量天然气热值的不确定度评定[J].计量学报,2018,39(2):280-284.
YAN Wencan, WANG Chi, PEI Quanbin, et al. Uncertainty evaluation on the calorific value of natural gas by GC [J]. Acta Metrologica Sinica, 2018, 39(2): 280-284.