

国际标准 ISO 6327

气体分析—天然气中水露点的测定 —冷表面冷凝湿度计

1981.3.15. 第1版

国际分类号: 665.612.3 : 543.27 : 533.275

国际标准编号: ISO 6327—1981 (E)

前 言

国际标准化组织 (ISO) 是各国标准化协会 (ISO 成员) 的世界性联合组织。制定国际标准的工作是通过ISO 各技术委员会进行的。对于已建立了技术委员会的某课题感兴趣的各成员国有权参加该技术委员会。国际组织、政府组织或非政府组织, 同ISO 进行联系, 也可参与此项工作。

被技术委员会接受的国际标准草案, 在被国际标准化组织会议采纳作为国际标准之前, 先传给各成员国, 以得到认可。

国际标准ISO 6327是由ISO/TC 158, 即气体分析技术委员会制定的, 并于1979年9月传给各成员国。

本标准已得到下列成员国承认: 澳大利亚, 比利时, 捷克斯洛伐克, 埃及, 法国, 德意志联邦共和国, 印度, 南朝鲜, 利比亚, 墨西哥, 荷兰, 菲律宾, 波兰, 罗马尼亚, 南非, 英国, 苏联。

没有任何成员国表示对本标准不赞成。

1. 范 围

本国际标准描述测定天然气中水露点所用的湿度计, 它是靠检测出现在冷表面上的水蒸汽的冷凝, 或检验在该表面上冷凝的稳定性。

2. 应用场合

输送管道中工艺天然气的水露点, 通常在 $-25^{\circ}\text{C} \sim +5^{\circ}\text{C}$ 之间。按气体压力计算, 这相当于含水浓度为 $50 \sim 200 \text{ppm (V/V)}$ 。

本国际标准中所考虑的湿度计可用于测定水蒸汽压，在系统的总压力大于或等于大气压时，毋需校正。水蒸汽分压和表观露点之间的关系给予这种方法绝对测量的特性。

如果测试的样品气中含有在水的露点温度区，或高于水的露点温度区会冷凝的气体，则对检测冷凝的水蒸汽是十分困难的。

3. 原理

3.1 仪器的原理

根据测量其相应的露点来确定气体中水含量的这类仪器，有一个可以人为地降低和准确地测量其温度，且暴露于被测样品气中的表面（通常是金属镜面）。当此表面被冷到能发生水冷凝的温度时，就能观察到露。

低于该温度时，冷凝随时间而增加，而高于该温度时，则冷凝减少，或不发生冷凝。因此，在实际应用时，镜面温度即为通过该仪器的气体的露点。

3.2 水蒸汽压的测定

当湿度计中气体的压力与取样时样品气的压力相同时，则样品气中水蒸汽分压即是所观测到的露点相应的饱和蒸汽压。

从已发表的文献中可得到饱和蒸汽压与温度之间的关系。

必须说明的是，当存在甲醇时，该方法检测的是水加甲醇。然而，如果甲醇含量已知，则可根据附录提供的修正系数确定真实的水的露点。

3.3 注意事项

测量时所有取样管应尽量短，短到由它引起的阻力降可以忽略，这是很重要的。除镜面外，取样管和湿度计的温度应高于水的露点温度。

4. 仪器性能

4.1 概述

冷凝式仪器可按不同的技术途径进行设计，其主要差别在于冷凝表面的性能、镜面冷却所用方法及其温度的控制方式、镜面温度的测量方法和检测冷凝物的方法等。镜面及其联接部件通常是放在一个通样品气流的小室中；在高压时，该小室具有合适的机械强度和气密性。

镜面应易于拆卸，以便清洗；

在有易冷凝的碳氢化合物存在情况下进行测量时，应引起足够的注意。

测量可以为手动或自动。

注：在让高压气体通入露点室之前，应执行制造厂家的规程。

4.2 自动和手动型式

测露点的装置可这样设计，即设计成可在不同时间进行间歇测量，或时间长短不等的连续测量。对间歇测量，镜面冷却方法可这样选择，即要求操作者随时注意，用目测方法观测冷凝物的变化。如果样品气中的湿度小，即样品气的露点较低，则单位时间里通过测量装置

的水蒸汽量如此之小，以致使冷凝物的形成很慢，无论是判断冷凝物的增大或缩小，都变得更困难了。在对冷却装置进行手动控制的同时，如果简单的显示器是必要的话，用光电池或任何其它光敏器件，则对冷凝物的观测便容易多了。

对某些类型的手动仪表，当存在可冷凝的碳氢化合物时，观测水的露点是十分困难的。在这种情况下，可用液体石蜡鼓泡器来帮助这种观测。然而，事先了解应用石蜡鼓泡器的原理及其局限性是十分重要的。

在石蜡鼓泡器的温度和压力条件下，通过石蜡鼓泡器的气体与鼓泡器里的液体石蜡油之间达到平衡，其中包含如下反应：

(1) 首先，通过新鲜液体石蜡的气体失去水分，其水分进入石蜡，直至与石蜡达到平衡。此时，出口气中的含水量与入口气的相同。因此，鼓泡器温度必须高于试验气体的水露点温度，同时，在观测前，需有足够的气体通入石蜡鼓泡器，以建立平衡。

(2) 达到平衡以前，重烃组分从气体进入液体石蜡。这一交换，减少了气体中可冷凝碳氢化合物的量，从而减少了冷凝碳氢化合物液体的伪效应。由于存在这些组分的连续交换，液体石蜡将被可冷凝的碳氢化合物所饱和，于是，气体中碳氢化合物的含量便增加。因此，必须更换液体石蜡，在可进行进一步观察之前，有限制的使用石蜡鼓泡器。

当采用光电池输出的信号使镜面稳定在所需冷凝温度，本装置能完全自动。为了连续读数和记录，自动操作是必不可少的。

4.3 镜面照明

手动装置包括用肉眼观测出露。如果用光电池，则镜面用装在测量室里的光源照明。灯泡和光电池可用不同方式安装。利用镜面抛光，以减少来自镜面的光源方向光的漫射。在任何情况下，镜面在使用前必须擦净。

镜面无任何冷凝物时，投射在光电池上的漫射光必然减少。将测量室的内表面涂黑，能减少测量室内表面引起的光漫射的效果。这种预防措施能通过光路系统的配置加以补偿，使得只有镜面被照明，而光电池只接受来自镜面的光。

4.4 冷却镜面和控制其温度的方法

用下列方法来降低和调节镜面温度。其中，4.4.1和4.4.2所介绍的方法要求操作员经常注意，不适用于自动操作的装置。对于自动装置，采用两种冷却方法，如4.4.3和4.4.4所介绍，即镜面与冷却剂间接接触，或利用热电效应（帕帖尔效应）冷却。无论用哪种冷却方法，镜面的冷却速度不应超过每分钟 1°C 。

4.4.1 溶剂汽化

易挥发的液体在同镜面的背面接触时，能被汽化，并被空气流所冷却。为此，常采用手动风箱。但是，采用可调压的低压压缩空气，或任何其它合适的带压气体则更好。所用制冷液可以是氧化乙烯，它是十分有效的液体，只要使用手动风箱就能轻易使镜面温度降低到约 3°C 。然而，若认为氧化乙烯的毒性危险，则可用丙酮。在使用手动风箱的情况下，用丙酮可获得约 20°C 的冷却温度。在采用压缩空气或其它适当的加压气体情况下，用丙酮甚至还能获得更低温度。

4.4.2 气体绝热膨胀冷却

镜面能被刚通过喷嘴膨胀后的气体喷射到它的背面而得到冷却。为达此目的，常采用来

自小钢瓶的压缩二氧化碳。其它气体，诸如压缩空气、压缩氮气、丙烷或卤化碳氢化合物也可采用。用这种方法能使镜面温度比样品气温度至少低 40°C 。

4.4.3 镜面与冷却剂间接接触

镜面经一个热阻与冷却器联接。通常，将一根实心铜棒插入冷却器，然后用一小段绝热材料形成的热阻与镜面联接。用电热元件加热镜面。控制电流强度，能容易和准确地调节镜面温度。当用液氮作冷却剂时，可获得 -70°C 到 -80°C 的温度；按仪器设计要求，对温度低到约 -50°C 的情况，可用固体 CO_2 加丙酮；对约在 -30°C 的温度，则可用液丙烷作冷源。

4.4.4 帕帖尔热电效应制冷

当用单级帕帖尔效应元件时，通常可得到的最大冷却梯度约 50°C ，用两级约为 70°C 。

当改变帕帖尔效应元件的电流时，可调节镜面温度，但是热惯性较高。而当维持恒定的制冷电流，把镜面与热阻联接在一起，然后用调节电热元件加热镜面的方法，则能达到快速调节镜面温度的目的。

4.5 镜面温度的测量

尽可能准确地测量镜面上生成冷凝物时的温度是重要的。为避免镜表面出现温度梯度，镜面要优先选用高热导率的材料。通常，手动装置宜用水银温度计，而自动装置则宜用热电探头（如电阻温度计、热敏电阻或热电偶）。

5. 误差源——操作时的一般预防措施

5.1 干扰物质

5.1.1 概述

所谓干扰物质，是指除了气体与水蒸汽以外而进入测量装置的物质，它影响测量装置的操作性能。这些物质也许是固体微粒、尘埃等，它们能沉积在镜面上。能冷凝在镜面的其它蒸汽，可溶于水的气体，它们能任意地或偶然地进入测量室，也能使得观测到的露点与实际水蒸汽含量的露点不同。

5.1.2 固体杂质

如果固体杂质绝对不溶于水，则它们不会改变所观测到的冷凝温度，但它们可妨碍对冷凝物的观测。在自动装置中，没有消除这些固体杂质影响的补偿装置。若冷凝量低，则这些固体杂质有碍于装置的工作。由镜面上过量固体杂质引起的故障，通常，在几分钟内导致镜面温度意外地增加，这就需要拆卸测量装置，以清洗镜面（为此目的，温度测量室可以快速拆卸是很必要的）。为避免上述麻烦，采用一个不吸湿的过滤器⁽¹⁾，以除去固体杂质，则是人们所希望的。

为预防粉尘颗粒的影响，给某些自动装置配上一个“校正”程序。它由一个任选的镜面过热器组成，以便清除所有水和碳氢化合物的冷凝物，接着对测量桥路再平衡。

(1) 若采用过滤器，即使它是不吸水的过滤器，也应同气体中的水蒸汽含量建立一个平衡；在试验前，让气体以比试验期间采用的流速高得多的流速流经过滤器一段时间，可以达到这一平衡。

5.1.3 汽态杂质

碳氢化合物可在镜面上冷凝。从原理上讲，这些碳氢化合物无干扰作用，这是因为碳氢化合物的表面张力与水的表面张力很不同。它们散布在镜面上，并形成一层不散射光的连续不断的薄膜。不过，此目测检露是不容易的。因为虽然该露点比碳氢化合物的冷凝温度低得多，但只有几个小水微滴能在大量的碳氢化合物微滴中被检测出来（详见第6节）。

由于碳氢化合物的冷凝物与水不混溶，故碳氢化合物冷凝物的存在不会改变水的露点。

如果气体中含有甲醇，它将与水一起沉积下来，得到的是水和甲醇混合物的露点。若同时还存在碳氢化合物，那么，将形成两种冷凝物：一种是水状的，而另一种是油状的。在这种情况下，水状冷凝物的冷凝温度就不是所含水分单独的冷凝温度了。

5.2 冷壁误差

保持管件和除镜面以外的整套装置的温度高于冷凝温度是至关重要的，否则，水蒸汽将在最冷的地方先冷凝，从而改变样品气的水含量。

5.3 平衡温度的探讨

如果单位时间内复盖到镜面上的水量少，则镜面应尽可能缓慢地冷却，否则，将大大地超过实际的冷凝温度，而没有察觉到第一个露滴。

用肉眼能正常地观测到出露的量约为 10^{-5} g/cm²。十分灵敏的自动装置，能检测到相当低的水含量。

如果需用手动装置，特别是对低露点，通常应采取如下措施：

(1) 在冷凝温度范围内，镜面冷却速度应尽可能小。（在进行准确测量之前，先快速试测一下其近似的冷凝温度是一种好方法）。

(2) 当镜面温度缓慢降低时，测定第一个露滴出现时的温度，然后使镜面温度缓慢上升，测定露滴消失时的温度。取两个温度的平均值，可认为是露点的近似值。

对自动装置，出露和消露之间的温度差不大于 2°C ；而对手动装置，则不大于 4°C 。

6. 碳氢化合物冷凝物的消除

如果碳氢化合物的露点低于水蒸汽的露点，则不存在特殊问题。反之，在进行测量之前，必须尽可能扑集掉碳氢化合物的冷凝物，即假定它们被冷凝在镜面上和测量室中，并从这些地方被清除掉。

6.1 镜面上的冷凝

装一个形状合适的器件（或“帽子”），可由制造厂提供，将其放在镜面上，当样品气经小孔管进入测量室时，直接对准它，这样，可实现碳氢化合物在镜面上的冷凝。

由于“帽子”与镜面是相互联接的，“帽子”温度与镜面温度接近，但由于样品气进入测量室时对它加热，所以，“帽子”比镜面稍热一些。

6.2 从镜面除掉冷凝物

设法除去碳氢化合物的冷凝物是重要的，若镜面配有“帽子”，则显得更重要。

从镜面上除掉碳氢化合物是能做到的。将镜面装成垂直位置，或至少使镜面有明显的倾角，以及用一个在较低点有突出的部件来装配镜子，就能实现清除。该突出部件可以是帽子

本身。

于是，碳氢化合物的冷凝物总是越过镜面，并在凸出部件上形成小滴，这有助于对碳氢化合物冷凝物的清除。这小滴不时流滴到测量室的底部。必要时，在一定条件下，例如，在“标定”时，也能将它再气化。

6.3 从测量室中除去冷凝物

由镜面上流下的冷凝物应从测量室中清除。

这可从测量室最低点处的出口排除，然后冷凝物汽化进入排出管。

7. 准确度

当采用自动装置时，在 $-25^{\circ}\text{C}\sim+5^{\circ}\text{C}$ 测量范围，通常测得的露点准确度为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ；对于手动装置，其准确度取决于碳氢化合物的含量，在大多数情况下，可得到的准确度为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

附录 水露点的修正

(本附录构成本标准的一部分)

若气体中含有甲醇，则甲醇将同水一起沉积，所得到的露点则是水和甲醇共同的露点。下表所列是从测得的露点值中扣除甲醇的修正值，从而得到真实的水露点。

表 从有甲醇存在的水露点中应扣除的修正值

甲醇含量 mg/m^3	压力 巴	未修正的露点, $^{\circ}\text{C}$			
		-10	-5	0	+5
		应扣除的修正值, $^{\circ}\text{C}$			
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	2.5	2
400	70	8	5.5	4	3

注：本表中所列数值是从《British Gas analytical methods》(1971年10月出版物2.5.1)中表2的数值换算成公制而得到的。

中国计量科学研究院标准物质研究所杨国林、曾一钉译，
化工部光明化工研究所王菊荫校、潘柏锦审