

## ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ ЗА ВИСОКИХ ТИСКІВ

Д.А. Волинський, В.Б. Михалків, О.М. Сусак

ІФНТУНГ; 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42166,  
e-mail: tznng@nung.edu.ua

Розглядається проблема визначення термодинамічних параметрів газу за значень тиску і температури, які коливаються у досить широкому діапазоні, та вплив останніх на шукані параметри. За основну мету ставилося дослідити залежність зміни таких визначальних показників суміші вуглеводнів, що складають природний газ, як коефіцієнт стисливості, густина та ізобарна теплоємність. Розрахунки термодинамічних властивостей газу велися для двох типових складів природного газу, що транспортуються газотранспортною системою України. Характерною відмінністю в них був відсотковий вміст метану, який становив 98 % та 90 % відповідно для першого та другого компонентних складів. Обробка отриманих результатів велася за допомогою методів математичного моделювання та динамічного програмування. За результатами виконаної роботи проведено аналіз отриманих даних для трьох визначальних параметрів природного газу та описано спосіб впливу тиску і температури на його властивості за умов транспортування.

Ключові слова: тиск, температура, коефіцієнт стисливості газу, теплоємність, рівняння стану, густина.

Рассматривается проблема определения термодинамических параметров газа при значениях давления и температуры, которые колеблются в довольно широком диапазоне, и влияние последних на искомые параметры. Основной целью ставилось исследовать зависимость изменения таких определяющих показателей смеси углеводородов, составляющих газ, как коэффициент сжимаемости, плотность и изобарная теплоемность. Расчеты термодинамических свойств газа велись для двух типичных составов природного газа, транспортируемых газотранспортной системой Украины. Их характерным отличием было содержание метана, который составлял 98 % и 90 % соответственно для первого и второго компонентных составов. Обработка полученных результатов велась с помощью методов математического моделирования и динамического программирования. По результатам выполненной работы проведен анализ полученных данных для трех определяющих параметров природного газа и описывается влияния давления и температуры на его свойства в условиях транспортировки.

Ключевые слова: давление, температура, коэффициент сжимаемости газа, теплоемность, уравнение состояния, плотность.

This paper refers to the problem of determination of the gas thermodynamic properties at pressures and temperatures, which fluctuate in a rather wide range of values, and their influence on these parameters. The primary objective was to study the change dependence of such parameters as compressibility factor, density and isobar heat capacity for the mixture of hydrocarbons, natural gas is composed of. The calculations of the gas thermodynamic properties were conducted for two typical compositions of natural gas transported by the gas transportation system of Ukraine. A characteristic difference among them was the percentage of methane, 98% and 90 % respectively for the first and the second component composition. Processing of the obtained results was carried out by means of mathematical modeling and dynamic programming methods. The analysis of the obtained data for three natural gas important parameters was performed and the influence of pressure and temperature on its properties under the transportation conditions was described in accordance with the study results.

Key words: pressure, temperature, gas compressibility factor, specific heat, equation of state, density.

За теперішнього прискореного розвитку нафтохімічної та газової індустрії важливою є достовірна оцінка термодинамічних властивостей для проектування інженерних процесів. Точне прогнозування термодинамічних параметрів вуглеводневих флюїдів є найголовнішою вимогою для оптимального проектування та експлуатації технологічного обладнання при видобуванні, транспортуванні та переробці.

У сучасних умовах розвитку світової газової промисловості існує необхідність для умов ГТС України розроблення одновимірної фізико-математичної моделі і алгоритму розрахунку параметрів однофазного потоку природного газу у магістральних газопроводах з робочим тиском до 25 МПа. В даній роботі розроблено комп'ютерну програму для обчислення термодинамічних властивостей, а саме ентальпії, ізо-

барної та ізохорної теплоємностей суміші природного газу та її коефіцієнта стисливості на основі рівняння стану AGA8-92DC. Метод було застосовано до типових складів природного газу.

Правильні значення коефіцієнта стисливості природного газу є визначальними при комерційному обліку. Інші термодинамічні властивості, такі як теплоємність, ентальпія та внутрішня енергія, використовуються для проектування систем переробки чи зберігання; коефіцієнт Джоуля-Томпсона необхідний для розрахунку процесів дроселювання та визначення точок роси під час проектування газопроводів.

Метою роботи є визначення залежності зміни коефіцієнта стисливості газу, густини та ізобарної теплоємності від його тиску і температури.

**Мета і задачі досліджень.** Метою роботи є оцінювання впливу тиску і температури на теплофізичні параметри суміші вуглеводнів, які складають природний газ.

Досягнення цієї мети передбачає розв'язок таких завдань:

1. Розгляд сучасних методик розрахунку властивостей природного газу.

2. Визначення зміни коефіцієнта стисливості природного газу з різним вмістом метану в інтервалі тисків 1...25 МПа та в інтервалі температур 270...320 К.

3. Визначення зміни густини природного газу з різним вмістом метану в інтервалі тисків 1...25 МПа та в інтервалі температур 270...320 К.

4. Визначення зміни ізобарної теплоємності природного газу з різним вмістом метану в інтервалі тисків 1...25 МПа та в інтервалі температур 270...320 К.

5. Розроблення методів розрахунку теплофізичних властивостей природного газу за тиском до 25 МПа.

**Об'єктом досліджень** є реальні склади природного газу газотранспортної системи України.

**Предметом досліджень** є фізичні процеси в природному газі за високих тисків.

**Методи дослідження.** Обробка результатів теоретичних досліджень виконувалась із використанням:

- методів математичного моделювання;
- методів динамічного програмування.

**Наукова новизна результатів досліджень:**

– визначено зміни коефіцієнта стисливості природного газу з різним вмістом метану в інтервалі тисків 1...25 МПа та в інтервалі температур 270...320 К;

– визначено зміни густини природного газу з різним вмістом метану в інтервалі тисків 1...25 МПа та в інтервалі температур 270...320 К;

– визначено зміни ізобарної теплоємності природного газу з різним вмістом метану в інтервалі тисків 1...25 МПа та в інтервалі температур 270...320 К;

– розроблені методи розрахунку теплофізичних властивостей природного газу за тиском до 25 МПа.

Термодинамічний стан флюїду чи суміші флюїдів можна описати за допомогою рівняння стану. Ідеальне рівняння стану повинне з високою точністю оцінювати термодинамічні властивості рідини чи газу у великому діапазоні температур, тисків та компонентного складу для парової і рідкої фаз. В області тисків (12-30) МПа і температур (260-340) К для розрахунку коефіцієнта стисливості допускається застосовувати рівняння стану GERG-91 мод. і AGA8-92DC. Похибка розрахунку коефіцієнта стисливості природного газу в зазначеній галузі тисків і температур становить: для рівняння GERG-91 мод. – 3,0% [1], для рівняння AGA8-92DC – 0,5% [2]. В даний час рівняння стану

AGA8-92DC [3] та ISO 12213-2 [4] є міжнародним стандартом для прогнозування густини чи коефіцієнта стисливості природного газу з достатньою похибкою. Проте існують й інші співвідношення, рівняння стану, які застосовуються для обчислення параметрів природного газу [5,6,7].

Теоретичні основи сучасних методів розрахунку теплофізичних властивостей природного газу заклали такі вчені як: Загорученко В.А. [8], Дінков В.А., Галіуллін З.Т. [9], Старінг К. Е., Севідж Й. Л. [10] та ін.

Рівняння стану Пенга-Робінсона часто застосовується у газовій індустрії для передбачення параметрів рівноваги газу.

В останній час в світовій практиці транспортування природного газу значну увагу приділяють CNG суднам, в яких газ транспортується стисненим до високого тиску, як правило 20...25 МПа. Тому у сучасних умовах розвитку світової газової промисловості існує необхідність для умов диверсифікації джерел надходження природного газу в Україну і розробки одновимірної фізико-математичної моделі та алгоритму розрахунку параметрів однофазного потоку природного газу у магістральних газопроводах з робочим тиском до 25 МПа.

Сучасне програмне забезпечення газової індустрії дає можливість досить легко на етапі проектування та в реальному часі проводити обчислення параметрів природного газу, що транспортується, із врахуванням зміни його фізичних властивостей. В основному, розрахунки виконуються на основі вимірних значень тиску і температури та на основі визначених попередньо та введених значень параметрів складу.

В даній роботі було розроблено комп'ютерну програму для обчислення термодинамічних властивостей, а саме ентальпії, ізобарної та ізохорної теплоємностей суміші природного газу та її коефіцієнта стисливості на основі рівняння стану AGA8-92DC. Метод було застосовано до типових складів природного газу.

Загальне рівняння стану для реального газу може бути представлено у вигляді

$$Pv = ZRT. \quad (1)$$

З точки зору класичної термодинаміки рівняння стану задає термодинамічну систему [11]. Це означає, що всі термодинамічні характеристики після постановки рівнянь стану будуть однозначно пов'язані один з одним. Якщо задано рівняння стану у вигляді (1), то для молярної ентальпії можна записати:

$$\left\{ \begin{aligned} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P &= c_P \\ \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T &= v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \right. \quad (2)$$

Після додаткового диференціювання системи (2) для молярної теплоємності за постійного тиску отримуємо:

$$\frac{\partial c_p}{\partial P} = -T \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_P. \quad (3)$$

Для низьких тисків ( $P \rightarrow 0$ ) властивості газів близькі до ідеального газу. Цей стан називають ідеальногазовим. Молярна теплоємність чистого газу за постійного тиску в ідеальногазовому стані  $c_{pi}^{(0)}$  залежить тільки від температури і може бути записана у вигляді степеневого розкладу:

$$c_{pi}^{(0)} = A + BT + CT^2 + DT^3. \quad (4)$$

Ідеальногазова теплоємність за постійного тиску для газової суміші обчислюється за формулою [8]:

$$c_p^{(0)} = \sum_{i=1}^n x_i c_{pi}^{(0)}, \quad (5)$$

де  $x_i$  – концентрація  $i$ -го компонента газу.

Знаючи теплоємність  $c_{pi}^{(0)}$  ідеальногазового стану, можна отримати теплоємність  $c_p$  в будь-якому стані. З рівняння (3) з урахуванням (1) для відхилення молярної теплоємності за постійного тиску від ідеальногазового стану матимемо:

$$\frac{c_p - c_p^{(0)}}{R} = -T \int_0^P \frac{1}{P} \frac{\partial}{\partial T} \left( Z + T \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right) dP. \quad (6)$$

З першого рівняння системи (2) отримуємо вираз для ентальпії в ідеальногазовому стані:

$$h^{(0)}(T) = \int_0^T c_p^{(0)} dT. \quad (7)$$

Для отримання молярної ентальпії у будь-якому стані необхідно проінтегрувати друге рівняння системи (2) уздовж ізотерми:

$$\frac{h - h^{(0)}}{R} = -T^2 \int_0^P \frac{1}{P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right) dP. \quad (8)$$

Молярна внутрішня енергія розраховується за формулою:

$$\varepsilon = h - RTZ. \quad (9)$$

Зв'язок між молярною теплоємністю при постійному тиску і молярною теплоємністю при постійному об'ємі може бути записана у вигляді [7]:

$$c_p - c_v = -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 / \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T. \quad (10)$$

Згідно з AGA8/1992 та ISO 12213-2, рівняння для визначення коефіцієнта стисливості газу має вигляд [4]:

$$Z = 1 + B\rho_m - \rho_{II} \sum_{n=8}^{13} C_n^* + \sum_{n=8}^{53} C_n^* (b_n - c_n k_n \rho_{II}^{k_n}) \rho_{II}^{b_n} \cdot \exp(-c_n \rho_{II}^{k_n}), \quad (11)$$

де  $B$  і  $C_n^*$  – коефіцієнти рівняння стану;  $\rho_m$  – молярна густина, кмоль/м<sup>3</sup>.

Константи  $b_n$ ,  $c_n$ ,  $k_n$  визначаються за таблицями. Зведену густину  $\rho_{36}$  визначають за формулою:

$$\rho_{36} = K_m^3 \rho_m. \quad (12)$$

Для обчислення внутрішньої енергії, ентальпії, ізобарної та ізохорної теплоємностей за вихідну точку було взято фундаментальне рівняння термодинаміки

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (13)$$

За співвідношенням Максвелла рівняння (13) можна записати у вигляді:

$$du = C_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (14)$$

При відомому значенні внутрішньої енергії за нормальних умов рівняння (14) можна проінтегрувати для визначення внутрішньої енергії за інших значень тиску і температури:

$$u - u_n = \int_{T_n}^{T_2} C_v dT + \int_{v_n}^{v_2} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv. \quad (15)$$

Для обчислення вище наведеного інтегралу необхідно знати значення  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ . Вираз для його визначення був отриманий із загального рівняння стану (1) і має такий вигляд:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{ZR}{v} + \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v \cdot \frac{RT}{v}. \quad (16)$$

Остаточно, підставивши вирази (1) та (16) у рівняння (15), отримаємо:

$$u - u_n = \int_{T_n}^{T_2} C_v dT + \int_{v_n}^{v_2} \left[ \frac{RT^2}{v} \cdot \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v \right] dv. \quad (17)$$

Тут, перша похідна коефіцієнта стисливості за температурою визначатиметься за формулою:

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v = \frac{D}{k^3} \sum_{n=1}^{18} -u_n a_n T^{(-u_n-1)} \times \quad (18)$$

$$\times \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j E_{ij}^{u_n} (K_i K_j)^{\frac{3}{2}} B_{nij}^* + D \sum_{n=13}^{18} u_n C_n^* T^{(-u_n-1)} - \sum_{n=13}^{58} u_n C_n^* T^{(-u_n-1)} (b_n - c_n k_n D^{k_n}) D^{b_n} \cdot \exp(-c_n D^{k_n}).$$

Для рівняння (17) також необхідно знати ідеальну молярну теплоємність  $c_v$ . Знаючи ідеальну теплоємність і мольні фракції кожного компонента, теплоємність суміші знаходимо за формулою:

$$C_v = \sum_{i=1}^N x_i C_{vi}. \quad (19)$$

Після знаходження внутрішньої енергії природного газу інтегруванням за рівнянням (17) визначається його ентальпія за виразом:

$$h - h_n = (u - u_n) + (pv - p_n v_n). \quad (20)$$

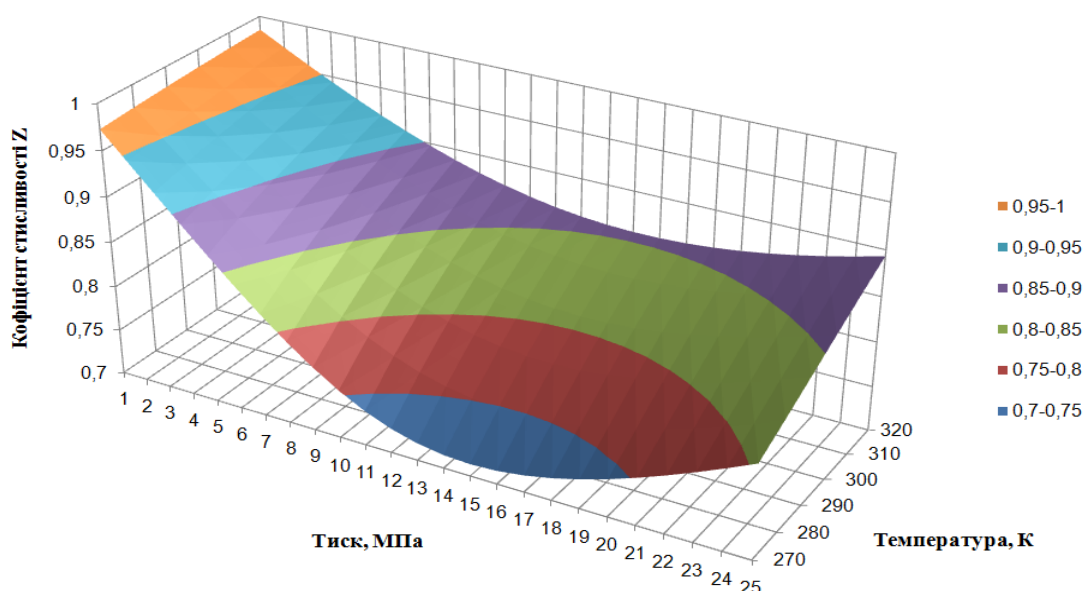


Рисунок 1 – Вплив тиску і температури на коефіцієнт стисливості природного газу із концентрацією метану 98 %

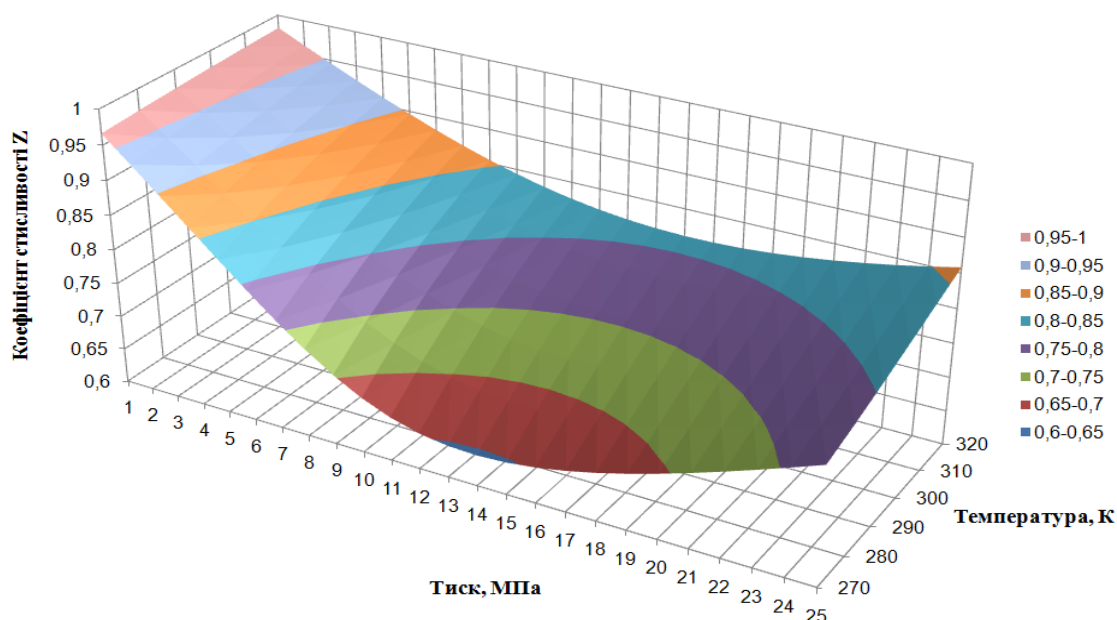


Рисунок 2 – Вплив тиску і температури на коефіцієнт стисливості природного газу із концентрацією метану 90 %

Склад природного газу залежить від місця родовища, клімату та інших чинників і може містити до 21 компонента. Основним складником є метан з відсотковим вмістом понад 98% у суміші. Також в газі присутні такі важкі вуглеводні як етан, пропан і бутан. У таблиці 1 наведено склад природного газу, властивості якого розраховуються в даній роботі.

Рисунки 1 і 2 відображають вплив тиску і температури відповідно на коефіцієнт стисливості природного газу із концентрацією метану 98% та 90% відповідно. Залежність має чітко виражений мінімум, який при зменшенні частки метану переміщується в зону менших тисків. Крім того зростання температури призводить до вирівнювання кривої. Також зростання температури газу призводить до зростання коефіцієнта

Таблиця 1 – Склад природного газу

Компонент	Вміст, %	
	Склад 1	Склад 2
Метан	0,9430	0,9050
Етан	0,0170	0,0270
Пропан	0,0100	0,0180
Бутан	0,0040	0,0110
Н-Пентан	0,0033	0,0060
Н-Гексан	0,0026	0,0048
Н-Гептан	0,0012	0,0035
Н-Октан	0,0009	0,0012
Вуглекислий газ	0,0110	0,0161
Нітроген	0,0070	0,0074

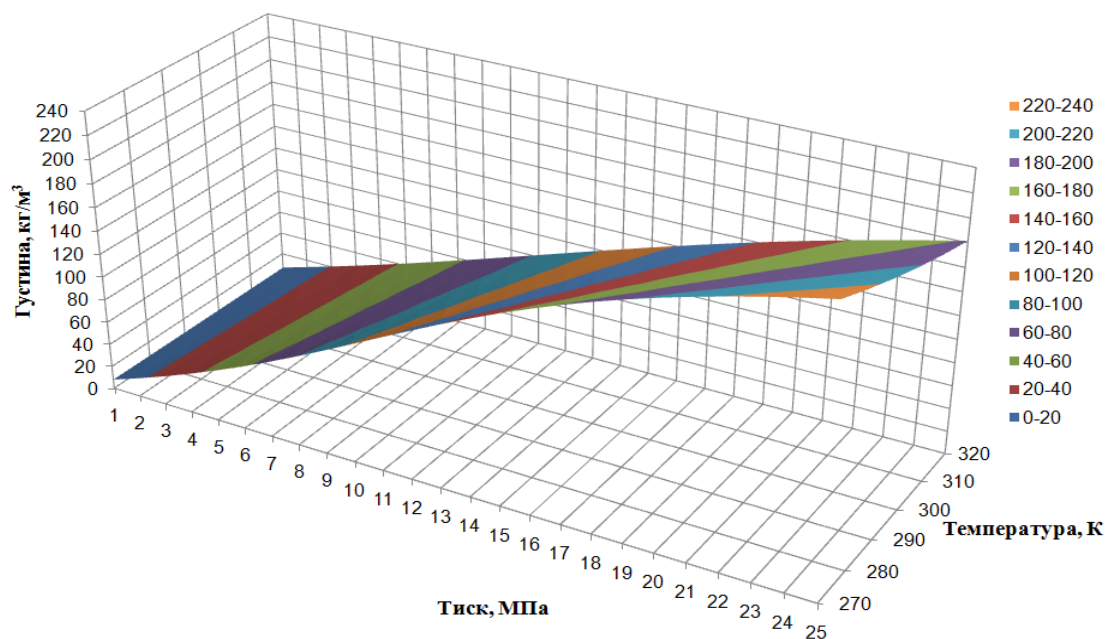


Рисунок 3 – Вплив тиску і температури на густину природного газу із концентрацією метану 98 %

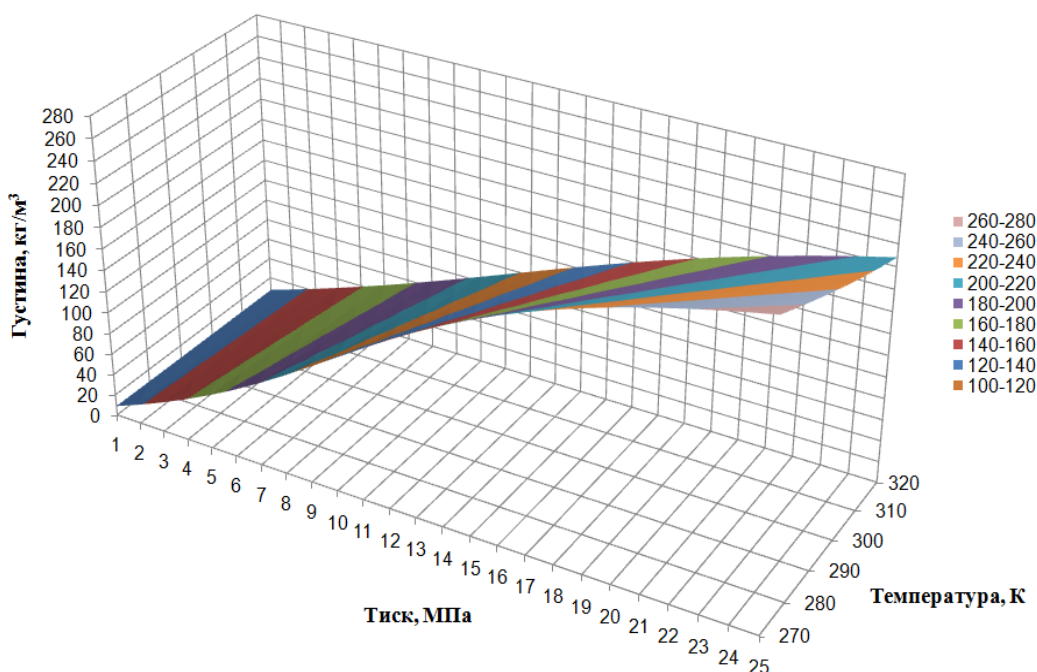


Рисунок 4 – Вплив тиску і температури на густину природного газу із концентрацією метану 90 %

ента стисливості, причому при вищій концентрації метану зростання більше (при зростанні концентрації метану в суміші на 8% коефіцієнт стисливості збільшується на 6% за тих же умов).

Рисунки 3 та 4 відображають вплив тиску і температури на густину газу. Цілком зрозуміло зі знань фізики, що при підвищенні значень тиску і температури густина газу загалом збільшується. Але градієнт зростання густини з ростом тиску зменшується і при високих тисках 25 МПа і більше прямує до нуля.

Якщо поле зміни густини природного газу при тисках до 8 МПа фактично паралельне зміні температури, то при високих тисках ці поля зміщуються в зону більших температур незалежно від вмісту метану. Хоча при зменшенні вмісту метану в суміші густина збільшується за рахунок більш важких компонентів. В газі з меншим вмістом метану градієнт зміни густини зменшується. Крім того, поля з однаковою густиною зміщуються в зону збільшення тисків і температур, тобто фактично йде утворення площини з нахилом в сторону більших температур.

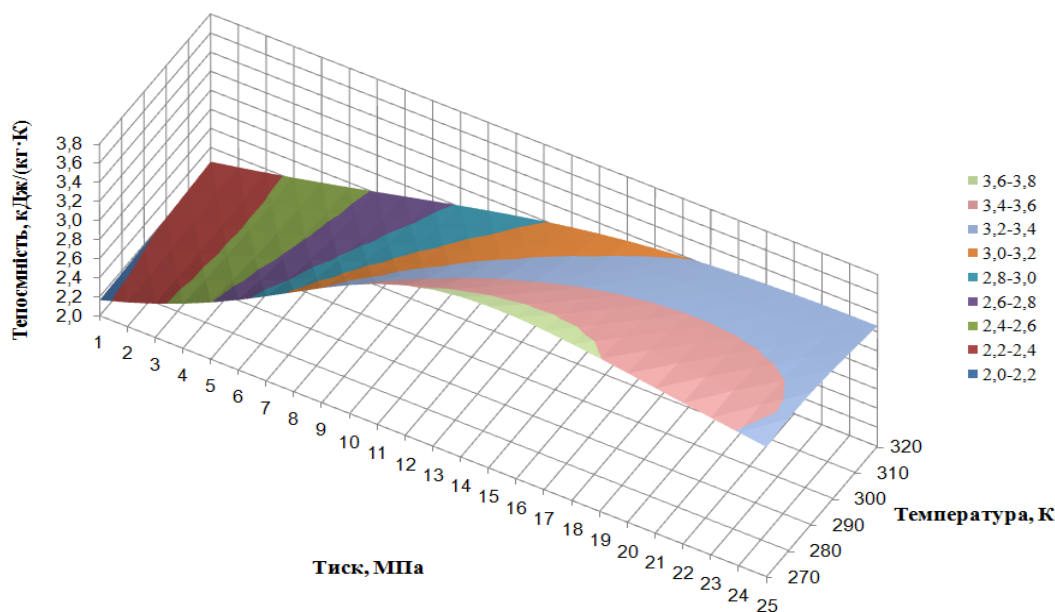


Рисунок 5 – Вплив тиску і температури на ізобарну теплоємність природного газу із концентрацією метану 98 %

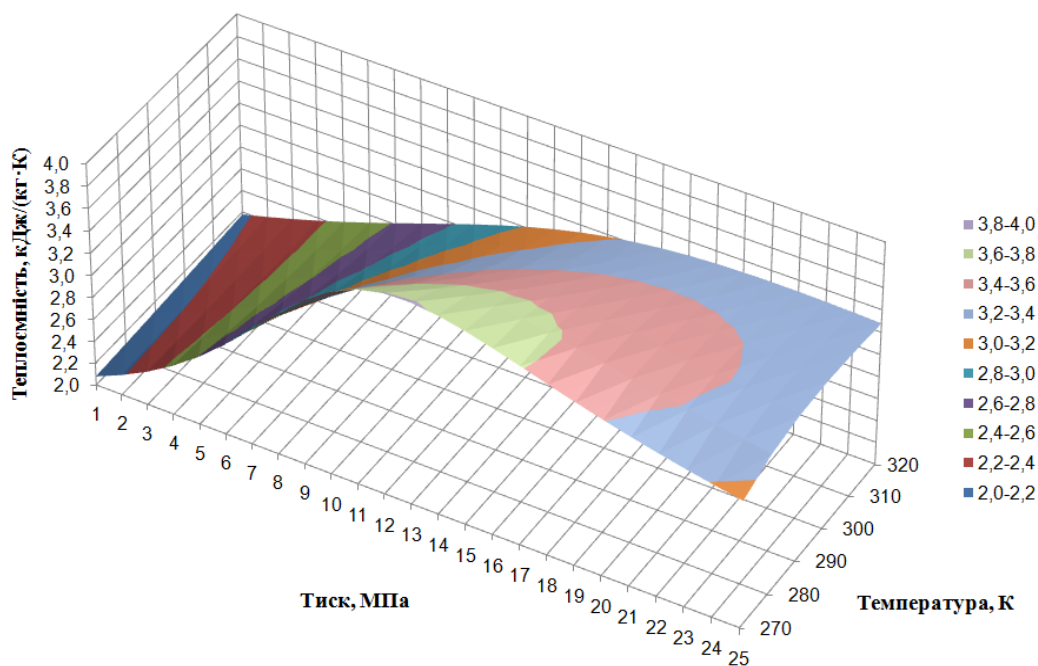


Рисунок 6 – Вплив тиску і температури на ізобарну теплоємність природного газу із концентрацією метану 90 %

Рисунки 5 та 6 відображають вплив тиску і температури на ізобарну теплоємність газу.

Зміна ізобарної теплоємності природного газу має чітко виражений максимум, положення якого залежить від тиску і температури. Так збільшення температури з 270 К до 320 К при концентрації метану 98% переводить максимум ізобарної теплоємності з 15 до 24 МПа. Залежно від тиску ізобарна теплоємність спочатку зростає до максимуму, а потім поступово зменшується. Залежно від концентрації метану максимум теплоємності з її збільшенням переходить в зону більш високих тисків, та при концентрації метану 90%, температурі 270 К мак-

симуму відповідає тиск 13 МПа, а при концентрації 98% і тих же умовах – 15МПа. Слід зауважити, що за низького тиску ізобарна теплоємність природного газу зростає з ростом температури, а за високого (більше 12 МПа) навпаки спадає. Загалом ізобарна теплоємність природного газу більше залежить від зміни температури, ніж зміни тиску, так при зміні тиску від 13 МПа до 25 МПа при температурі 270 К зменшення теплоємності становить 9%, а при зміні температури від 270 К до 320 К при тиску 15 МПа зменшення теплоємності становить 16%.

**Практична цінність отриманих результатів.** Застосування розробленої методики дає змогу більш точно визначити кількість газу в CNG судах та об'єм заправленого газу на АГНКС.

### Література

- 1 ISO/TC 193 SC1 № 63. Natural gas - calculation of compression factor. Part 3: Calculation using measured physical properties.
- 2 ISO/TC 193 SC1 № 62. Natural gas - calculation of compression factor. Part 2: Calculation using a molar composition analysis.
- 3 AGA 8, 1992, Compressibility and super compressibility for natural gas and other hydrocarbon gases, Transmission Measurement Committee Report No.8, AGA Catalog NO. XQ 1285, Arlington, VA.
- 4 Natural gas – Calculation of compression factor. Part 2: Calculation using molar-composition analysis. ISO 12213-2.
- 5 Estela-Uribe, J.F., Trusler, J.P.E., 2001. Extended corresponding states equation of state for natural gas systems. Fluid Phase Equilib. 183–184, 21–29.
- 6 Estela-Uribe, J.F., De Mondoza, A., Trusler, J.P.E., 2004. Extended corresponding states model for fluids and fluid mixtures II. Application to mixtures and natural gas systems. Fluid Phase Equilib. 216, 59–84.
- 7 Трубопровідний транспорт газу: монографія / М.П.Ковалко, В.Я.Грудз, В.Б.Михалків, Д.Ф.Тимків. – К.: Агентство з рац. використання енергії та екології, 2002. – 600 с.
- 8 Загорученко В.А. Теплофизические свойства газообразного и жидкого метана / В.А.Загорученко, А.М.Журавлев. – М.: Стандартиздат, 1969. – 236 с.
- 9 Динков В.А. Расчет коэффициентов сжимаемости углеводородных газов и их смесей: справочное пособие / В.А.Динков, З.Т.Галиуллин, А.П.Подкопаев. – М.: Недра, 1984. – 120 с.: ил.28. Табл.13.
- 10 Starling, K.E., and Savidge, J.L., Compressibility Factors of Natural Gas and Other Related Hydrocarbon Gases, American Gas Association, Transmission Measurement Committee Report No.8, and American Petroleum Institute, MPMS Chapter 14.2, Second Edition, 1994.
- 11 Квасников И.А. Термодинамика и статическая физика: В 3-х т. Том 1. Теория равновесных систем: Термодинамика. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 240 с.

*Стаття надійшла до редакційної колегії  
06.02.14*

*Рекомендована до друку  
професором Грудзом В.Я.  
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)  
канд. техн. наук Степюком М.Д.  
(філія УМГ «Прикарпаттрансгаз»,  
м. Івано-Франківськ)*