

УДК 541.123

О РАСЧЕТЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ ОГРАНИЧЕННОГО ЧИСЛА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

© 2019 г. А. М. Тойкка^{1, *}, А. А. Самаров¹, М. Фарзанех-Горд², И. А. Зверева¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Технологический университет Шахруда, Иран

*E-mail: a.toikka@spbu.ru

Поступила в редакцию 31.01.2018 г.

После доработки 12.07.2018 г.

Принята к публикации 27.09.2018 г.

Рассматриваются некоторые аспекты расчетов свойств природного газа на основе ограниченного числа исходных экспериментальных параметров, а именно температуры, давления и скорости звука. Обсуждаются возможности применения предложенного ранее метода Фарзанех–Горда для широкого диапазона составов, температур и давлений на примере газовых смесей, моделирующих природные газы различных месторождений. Показано, что данный метод, действительно, дает хорошие и достаточно точные результаты при вычислении молекулярной массы природного газа и его плотности. Отмечено, что хорошие результаты расчетов величин массового потока газа дают возможность рекомендации метода для практических экспресс-вычислений.

Ключевые слова: термодинамические свойства, уравнение состояния, природный газ, плотность

DOI: 10.1134/S0040357119010159

ВВЕДЕНИЕ

Определение термодинамических свойств природного газа представляет существенную проблему в контексте изучения свойств в широком интервале температур, давлений, содержания основных компонентов и примесей. Тем не менее эти задачи, с формальной точки зрения, не являются новыми и, в лабораторных условиях, значения основных термодинамических свойств могут быть определены традиционными методами. Более сложные аспекты определения основных термодинамических параметров связаны с реальными условиями транспортировки газа, в первую очередь, в газопроводах, когда существенные перепады давлений, их значительные величины, не позволяют простым образом связать величины объемных потоков с его количеством из-за неидеальности газа, температурных эффектов, тем более, в ходе необходимых мгновенных измерений. Практические решения сводятся к одновременному определению скорости и плотности на газораспределительных станциях. Измерение расхода газа с помощью, например, турбинных или ультразвуковых счетчиков, не дает достаточно точную величину потребления газа из-за изменения его состава (молекулярной массы), плотности, зависимости от температуры или давления. Более того, на газораспределительных станциях, при достаточно интенсивном использовании указан-

ного оборудования, требуется постоянная проверка калибровки измерительных приборов, не говоря уже об их относительной недолговечности в реальных условиях эксплуатации. В связи с этим продолжают работы, связанные с поиском новых подходов к измерению свойств природного газа, которые позволили бы, в первую очередь, увеличить точность определения его плотности, желательно, на основе устойчивых, легко определяемых параметров и минимума измерений [1]. Действительно, такие традиционные аналитические методы, как газовая хроматография, позволяют с высокой точностью определить состав газовых и жидких смесей, но включение их в системы газораспределительных станций представляется дорогостоящим и нерациональным элементом в условиях больших потоков.

Развитие методов термодинамического моделирования определило новые возможности оптимизации определения расхода газа в потоке. Тем не менее в ранних работах, например, для расчета истинного потока также прибегали к достаточно некорректному предположению об идеальности газовой смеси. Более продуктивными являлся поиск и применение для описания поведения природного газа более универсальных уравнений состояния, позволяющих характеризовать совокупность термодинамических (и термофизических) свойств. Наряду с классическими уравнениями

Пенга–Робинсона [2] были предложены уравнения непосредственно для описания газов и газовых смесей. В первую очередь, надо отметить уравнение состояния AGA8-92DC [3], принятое как стандарт Американской газовой ассоциацией. Это же уравнение состояния (УС) было рекомендовано Национальным стандартом РФ [4]. Несмотря на появление в дальнейшем других УС, в первую очередь, GERG-2008 [5], также принятого Государственными стандартами РФ [6], УС AGA8 остается достаточно надежным критерием для решения задач, связанных с определением термодинамических и термофизических параметров природного газа. В частности, на основе УС AGA8 предложены современные методы расчетов ряда свойств природного газа, вполне согласующихся с расчетами по УС GERG-2008 [7–9]. Наиболее привлекательной, точной и относительно простой процедурой расчетов является метод, предложенный одним из авторов настоящей статьи, апробированный на обширном массиве конкретных данных о природном газе, преимущественно в месторождениях Ирана [7, 8], а также для условий транспортировки в иранских трубопроводах и газораспределительных станциях. Так как расчеты проводятся на основе только данных о температуре, давлении и скорости звука, это позволяет расценивать предложенный подход как экспресс-методику. В то же время примеры проведенных расчетов [8] ограничиваются относительно узким интервалом температур и других параметров. Именно это определило необходимость дополнительного тестирования указанной методики для более широкого интервала внешних параметров. В данной статье мы предвзительно рассмотрим основные элементы расчетного метода Фарзанех–Горда, далее будут изложены результаты наших расчетов, уже для более широкого диапазона основных параметров и их обсуждение.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Примененная методика расчетов [8] позволяет определить зависимость молекулярной массы газа от температуры, давления и скорости звука. База данных, на основе которой проводились расчеты в работе [8], включает значения скорости звука в определенных интервалах температур и давлений природного газа на газораспределительных станциях (процессы расширения) для 11 основных месторождений Ирана и двух модельных газов. Отметим, что для корректности вычисленные значения молекулярной массы природного газа следует считать эмпирическими (в оригинальной работе [8] – *idiomatic molecular weight*).

Эмпирическая молекулярная масса определяется как функционал скорости звука в газе, точнее, в газовой смеси. Для этих целей определяется

максимально точная зависимость скорости звука для различных смесей природного газа с их собственными молекулярными массами при определенных температурах и давлениях. По результатам этого анализа было подтверждено, что значения эмпирической молекулярной массы природного газа являются квадратичной функцией скорости звука, в соответствии с формулой

$$MW_{ID} = XC + YC + Z, \quad (1)$$

где MW_{ID} – эмпирическая (“идиоматическая”) масса газа, C – скорость звука, X , Y и Z – постоянные коэффициенты корреляции для разных температур и давлений. Итоговая формула (коэффициенты уравнения приведены в работе [8]) имеет достаточно громоздкий вид:

$$\begin{aligned} MW_{ID} = & [(X_{23}T^3 + X_{22}T^2 + X_{21}T + X_{20})p^2 + \\ & + (X_{13}T^3 + X_{12}T^2 + X_{11}T + X_{10})p + (X_{03}T^3 + \\ & + X_{02}T^2 + X_{01}T + X_{00})]C^2 + [(Y_{23}T^3 + Y_{22}T^2 + \\ & + Y_{21}T + Y_{20})p^2 + (Y_{13}T^3 + Y_{12}T^2 + \\ & + Y_{11}T + Y_{10})p + Y_{03}T^3 + Y_{02}T^2 + Y_{01}T + Y_{00}]C + \\ & [(Z_{23}T^3 + Z_{22}T^2 + Z_{21}T + Z_{20})p^2 + \\ & + (Z_{13}T^3 + Z_{12}T^2 + Z_{11}T + Z_{10})p + \\ & + Z_{03}T^3 + Z_{02}T^2 + Z_{01}T + Z_{00}], \quad (2) \end{aligned}$$

но это не представляет сложности для современных компьютерных вычислений. Как уже отмечено выше, тестирование предложенной модели поведения природного газа в оригинальной работе [8], включая сравнение значений эмпирической и фактической молекулярной масс газа (газовой смеси), проводилось для определенного диапазона давлений (0.1–1.8 МПа) и температуры (253–353 К), т.е. для условий, характерных для условий транспортировки природного газа в Иране.

В настоящей работе проведена апробация и проверка работоспособности предложенной методики Фарзанех–Горда для других систем и условий. В качестве исходных данных и значений параметров для сравнения и анализа результатов вычислений использовались данные [10], включающие экспериментальные значения скорости звука в природных газовых смесях с различным содержанием метана (74–99%). Выбранные для расчетов газы (разных месторождений) и их составы представлены в табл. 1 (для этих же составов известны экспериментальные значения скорости звука в диапазоне давлений от 0.5 до 11 МПа). Используются следующие условные обозначения: Gulf – месторождение Галф-Кост (США), Amarillo – Амарилло (США), Statoil dry gas и Statoil Statvordgass – газ норвежской компании Statoil.

На рис. 1 представлены зависимости эмпирической молекулярной массы от давления при раз-

Таблица 1. Состав газов (газовых смесей) разных месторождений в мольных долях [10]

Компоненты	Gulf	Amarillo	Statoil Dry Gas	Statoil Statvordgass
Метан	0.96561	0.90708	0.8398	0.74348
Этан	0.01829	0.04491	0.13475	0.12005
Пропан	0.00410	0.00815	0.00943	0.08251
Бутан	0.00098	0.00141	0.00067	0.03026
Изобутан	0.00098	0.00106	0.0004	0
Пентан	0.00032	0.00065	0.00008	0.00575
Изопентан	0.00046	0.00027	0.00013	0
Гексан	0.00067	0.00034	0	0.0023
Азот	0.00262	0.03113	0.00718	0.00537
CO ₂	0.00597	0.00500	0.00756	0.01028

личных температурах для четырех выбранных смесей, рассчитанные по формуле (2).

Адекватность модели и экспериментальных данных оценивалась по значениям средней абсолютной ошибки (MAE) и средней абсолютной ошибки в процентах (MAPE):

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \bar{y}_i| \quad (3)$$

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_i - \bar{y}_i|}{y_i} \times 100\%, \quad (4)$$

где \bar{y}_i – расчетное значение, y_i – истинное значение молекулярной массы.

Отметим, что зависимости, приведенные на рис. 1, представлены в достаточно крупном масштабе значений молекулярных масс, поэтому ошибка расчета, в целом, невелика, хотя вычисленные значения отвечают нелинейной зависимости, в отличие от постоянного значения истинной молекулярной массы. Напомним, что формула (2) предназначена для практических косвенных расчетов, поэтому подобные отклонения вполне объяснимы. Большая (и максимальная) ошибка наблюдается только для области низких температур 250 К и для состава газа Statoil Statvordgass, с мольным процентом метана менее 75%, в остальных случаях средняя абсолютная ошибка не превышает 0.5% (рис. 2). Высокое значение средней абсолютной ошибки для низкой температуры, как видно из рис. 1, отвечает области давлений, превышающих 4 МПа. Этот результат для низких температур и высоких давлений соответствует расчетам, проведенным в [10] с использованием модели NGAS [11], рекомендованной ранее Национальным институтом стандартов и технологий США. Также отметим, что большие значения MAPE (в сравнении с MAE) связаны со значительными изменениями молекулярной массы. В целом, для низких давлений, можно говорить о

положительных результатах применения модели для расчета молекулярной массы природного газа в диапазоне температур 250–350 К. Данный подход в случае практического применения позволит получить значения эмпирической молекулярной массы, которые в дальнейшем используются для определения плотности газа.

Дальнейшая процедура вычисления массового расхода газа (плотности) по методике [8] требует использования модельных уравнений. С помощью уравнения состояния AGA8 EOS [3], на основании уже полученных данных об эмпирических значениях молекулярной массы, а также значениях температуры и давления можно определить величины плотности природного газа и, далее, рассчитать массовый расход. Для оценки расчетных значений плотности нами были проанализированы имеющиеся в литературе данные о зависимостях давление–плотность–температура (P – ρ – T). Далее мы будем основываться на результатах работ [12, 13], в которых были изучены 5 смесей газов при температурах 250, 275, 300, 325 и 350 К в диапазоне давлений, не превышающих 11 МПа. Дальнейшая обработка данных проводилась для газов двух составов Gulf и Amarillo [10], для которых имелись необходимые данные о зависимостях температура–давление–скорость звука и данные о зависимостях температура–давление–плотность, приведенные в статьях [12, 13]. В соответствии с этими последними работами для данных конкретных смесей мы будем применять обозначения NIST1 и NIST2 (смеси готовились в Национальном институте стандартов и технологий США (NIST)).

Предварительно, для сравнения значений плотности, экспериментально измеренных в работах [12, 13], с расчетными значениями, полученными на основе уравнения состояния AGA8 EOS, зависимости эмпирической молекулярной массы от давления были аппроксимированы полиномами различных степеней. Так как зависимости эмпи-

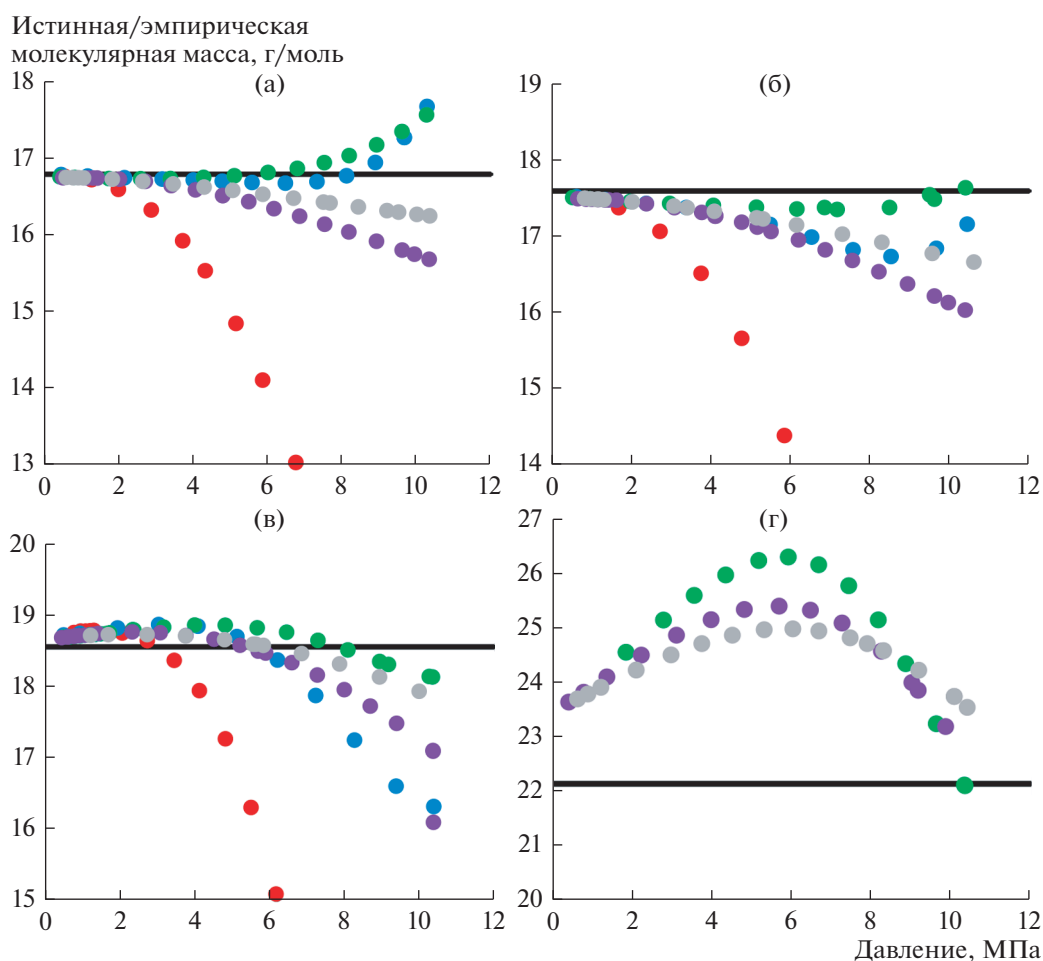


Рис. 1. Зависимость эмпирической молекулярной массы от давления в газовых смесях: (а) – Gulf, (б) – Amarillo, (в) – Statoil Dry Gas, (г) – Statoil Statvordgass при температурах 250 (●), 275 (●), 300 (●), 325 (●) и 350 (●) К. Истинное значение молекулярной массы смеси (—).

рической молекулярной массы от давления имеют сложный характер, аппроксимация проводилась различными полиномами для области низких и высоких давлений. В качестве примера на рис. 3 представлена такая обработка для смеси газов Gulf при 250 К. Подобная обработка данных, их корреляция, была необходима из-за различия в величинах давления для условий в работах [10] и [12, 13]. Выбранная достаточно высокая степень полинома необходима для обеспечения максимально точного описания полученных расчетных значений. В то же время указанные уравнения представляют собой только чисто интерполяционные зависимости, описывающие поведение рассматриваемых конкретных смесей. Результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей эмпирической молекулярной массы от давления представлены в табл. 2 и 3.

Интерполяция полиномиальных зависимостей дает возможность определить значения эмпирической молекулярной массы.

Далее был проведен непосредственный расчет плотностей, необходимый, в том числе, для количественной оценки величин потока газов. Для этого, используя полученные полиномиальные зависимости, методом интерполяции были рассчитаны значения идиоматической молекулярной массы для конкретных условий (температур и давлений), отвечающих данным работ [12, 13]. Затем рассчитанные значения молекулярной массы использовались для вычисления, с применением УС AGA8, значений плотности при различных давлениях и температурах для смесей газов NIST1 и NIST2.

Значения ошибок MAE и MAPE, по результатам расчетов, представлены на рис. 4. В отличие от расчетов молекулярной массы более низкие значения в расчетах плотности имеет ошибка MAPE; несколько большие абсолютные отклонения (MAE) объясняются самими значительными абсолютными величинами плотностей.

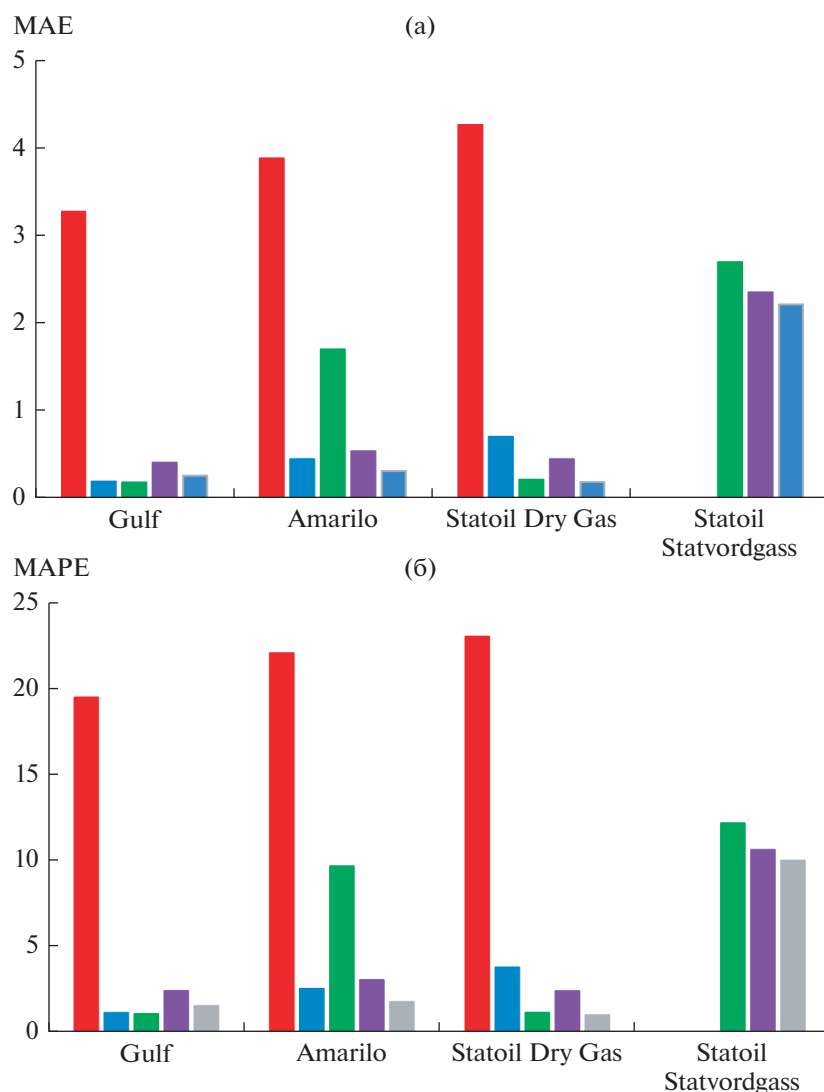


Рис. 2. Средние абсолютные ошибки MAE (а) и MAPE (б) расчета молекулярной массы газа для различных смесей природных газов и температур 250 (●), 275 (●), 300 (●), 325 (●) и 350 (●) К.

Результаты проведенной независимой оценки методики расчетов термодинамических свойств природного газа, предложенной в [8], позволяют судить о перспективности подхода для применения в экспресс-методиках косвенного определения расходов газа (количества в потоке) по данным о температуре, давлении и скорости звука. В целом отклонения расчетных значений молекулярной массы от реальных в диапазоне температур 250–350 К и давлений от 0.2 до 4 МПа не превышают 0.5%. Средняя абсолютная ошибка расчетных значений плотности, которые были получены на основании эмпирической молекулярной массы, от экспериментально измеренных значений не превышает 0.5% для 350 К и 0.25% для 250–325 К. Эти результаты с достаточно высокой точностью характеризуют свойства изученных газовых смесей, что позволяет применять методику [8] в практи-

ческих расчетах. Отметим, что указанные ошибки связаны и с применением в расчетах уравнений состояния (как указано выше, расчеты по AGA8 вполне согласуются с GERG-2008), имеющими преимущественно чисто эмпирическое обоснование. Поэтому дальнейшее развитие метода [8] требует, в первую очередь, разработки термодинамически обоснованных уравнений состояния, моделирующих поведение природных газовых смесей в широких диапазонах концентраций и внешних условий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена независимая оценка методики расчетов количеств газа в потоке, плотности природного газа в рамках подхода Фарзанех–Горда, включающего разработанную в [8] программу вы-

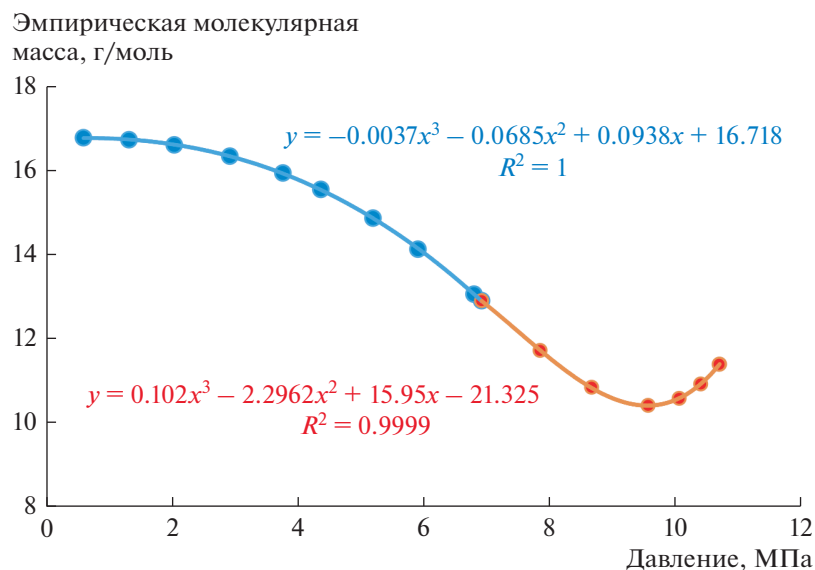


Рис. 3. Зависимость эмпирической молекулярной массы от давления для смеси газов Gulf при температуре 250 К.

числений необходимых термодинамических свойств. В результате вычислений, выполненных для составов, моделирующих природные газы различных месторождений, рассчитаны значения эм-

пирических молекулярных масс и плотностей. Установлено, что в рассмотренных случаях средняя абсолютная ошибка расчетных значений плотности природного газа, отклонение от экспе-

Таблица 2. Коэффициенты уравнений для обработки зависимости эмпирической молекулярной массы газа состава Gulf от давления полином вида $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$

Температура	250		275		300		325		350	
Диапазон давлений	0.591– 6.923	6.923– 10.708	0.5– 5.623	5.623– 10.325	0.468– 6.842	6.842– 10.309	0.542– 8.969	8.969– 10.382	0.633– 7.721	7.721– 10.395
a	-0.0037	0.102	-0.0006	0.0161	0.0006	0	0.0006	0	0.0004	0
b	-0.0685	-2.2962	0.0059	-0.3057	0.0009	0.0308	-0.0196	0	-0.009	0.0021
c	0.0938	15.95	-0.0352	1.933	-0.0189	-0.3446	0.0356	-0.1657	0.0018	-0.1001
d	16.718	-21.325	16.792	12.613	16.756	17.772	16.721	17.396	16.742	17.058
R^2	1	0.9999	0.9999	0.9999	0.9991	0.9999	0.9999	1	1	1

Таблица 3. Коэффициенты уравнений для обработки зависимости эмпирической молекулярной массы газа состава Amagillo от давления полином вида $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$

Температура	250		275		300		325		350	
Диапазон давлений	0.667– 7.988	7.988– 10.875	0.65– 7.606	7.606– 10.474	0.468– 6.842	6.842– 10.309	0.686– 8.975	8.975– 10.426	0.856– 10.642	
a	0	0.1264	0	0.0253	0.0006	0	0.0004	0	0.0003	
b	-0.1372	-2.95	-0.0115	-0.565	0.0009	0.0308	-0.0208	0	-0.0102	
c	0.3039	21.325	-0.0035	4.0668	-0.0189	-0.3446	0.0273	-0.2375	-0.0081	
d	17.307	-35.525	17.511	7.421	16.756	17.772	17.474	18.5	17.504	
R^2	0.9996	1	0.999	1	0.9991	0.9999	0.9999	1	0.9999	

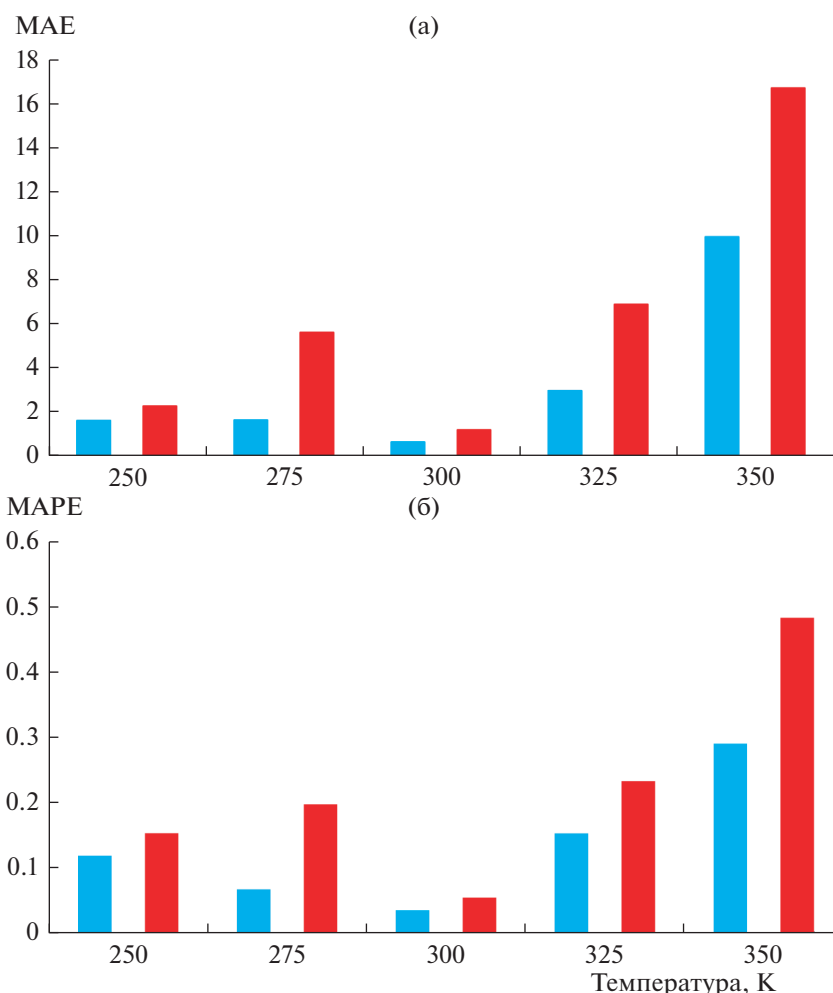


Рис. 4. Средние абсолютные ошибки MAE (а) и MAPE (б) расчетов плотности газа при различных температурах: NIST1 (■), NIST2 (■).

риментально измеренных значений, не превышает 0.5%. Показано, что примененная ранее методика [8] может быть применена для диапазона температур от 250–350 К и давлений от 0.2 до 4 МПа, а также для достаточно широкого диапазона составов природных газовых смесей. Данный подход позволяет с достаточно высокой точностью, по косвенным данным о скорости звука при различных температурах и давлениях, рассчитывать массовый расход газа без аналитического определения состава, что, в свою очередь, дает возможность рекомендовать метод для развития практических экспресс-методик.

Работа выполнена в рамках совместного проекта Российского фонда фундаментальных исследований и Национального научного фонда Ирана (INSF): контракт INSF № 96004167 и грант РФФИ 17-58-560018.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C	скорость звука, м/с
MW_{ID}	расчетное значение молекулярной массы, г/моль
P	давление, Па
R^2	коэффициент корреляции
T	температура, К
X, Y, Z	постоянные коэффициенты корреляции для разных температур и давлений
y_i	истинное значение параметра
\bar{y}_i	расчетное значение параметра

ИНДЕКСЫ

i	номер компонента
-----	------------------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gallagher J.E.* Natural Gas Measurement Handbook. Elsevier, 2013.
2. *Peng D.Y., Robinson D.B.* A New Two-Constant Equation of State // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976. V. 15. P. 59.
3. *Starling K.E., Savidge J.L.* Compressibility factors of natural gas and other related hydrocarbon gases. Transmission Measurement Committee Report № 8. American Gas Association, 1992.
4. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Газ природный. Термодинамические свойства газовой фазы. Методы расчетного определения для целей транспортирования и распределения газа на основе фундаментального уравнения состояния AGA8. ГОСТ Р 8.662-2009 (ИСО 20765-1:2005).
5. *Kunz O., Wagner W.* The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: An expansion of GERG-2004 // *J. Chem. Eng. Data.* 2012. V. 57. P. 3032.
6. *Немиров М.С., Березовский Е.В., Целищев Д.И., Кашапов Н.Ф.* Использование уравнения состояния GERG-2008 для расчета термодинамических свойств природного и попутного нефтяного газов // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. 2015. Т. 6. С. 45.
7. *Farzaneh-Gord M., Rahbari H.R.* Numerical procedures for natural gas accurate thermodynamic properties calculation // *J. Eng. Thermophys.* 2012. V. 21. P. 213.
8. *Farzaneh-Gord M., Arabkoohsar A., Koury R.N.N.* Novel natural gas molecular weight calculator equation as a functional of only temperature, pressure and sound speed // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2016. V. 30. P. 195.
9. *Ahmadi P., Chapoy A., Tohidi B.* Density, speed of sound and derived thermodynamic properties of a synthetic natural gas // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2017. V. 40. P. 249.
10. *Younglove B.A., Frederick N.V., McCarty R.D.* Speed of sound data and related models for mixtures of natural gas constituents. NIST Monograph № 178. Washington, DC: U.S. Government Printing Office, 1993.
11. *McCarty R.D.* A Model for the Speed of Sound of Natural Gas Mixtures // *Proc. Int. Symp. Fluid Flow Meas. Am. Gas Assoc.* Arlingt. VA, 1990. P. 155.
12. *Hwang C., Simon P.P., Hou H., Hall K.R., Holste J.C., Marsh K.N.* Burnett and pycnometric (p , V_m , T) measurements for natural gas mixtures // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 1455.
13. *Magee J.W., Haynes W.M., Hiza M.J.* Isochoric (p , ρ , T) measurements for five natural gas mixtures from $T = (225 \text{ to } 350) \text{ K}$ at pressures to 35 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 1439.