

Для цитирования: И.С. Медведков. Косвенные методы определения массы сжиженного природного газа в криогенных транспортных резервуарах. Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2021; 48 (1): 51-64. DOI:10.21822/2073-6185-2021-48-1-51-64

For citation: I.S. Medvedkov. Indirect methods for determining the mass of liquefied natural gas in cryogenic transportation tanks. Herald of Daghestan State Technical University. Technical Sciences. 2021; 48 (1): 51-64. (In Russ.) DOI:10.21822/2073-6185-2021-48-1-51-64

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ, МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ
POWER, METALLURGICAL AND CHEMICAL MECHANICAL ENGINEERING

УДК 661.91-404, 66-911.3, 66-911.4

DOI: 10.21822/2073-6185-2021-48-1-51-64

КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССЫ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА В КРИОГЕННЫХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕЗЕРВУАРАХ

И.С. Медведков

ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,

142717, Московская обл., Ленинский городской округ, сельское поселение Развилковское, поселок Развилка, Проектируемый проезд № 5537, владение 15, стр.1, Россия

Резюме. Цель. Задачи учета расхода, а также оценки потерь криогенного продукта на объектах производства и потребления сопряжены с определением массы парожидкостной среды в емкостном оборудовании. **Метод.** Расчет массы криогенной парожидкостной среды связан с определением плотности паровой и жидкой фаз. Плотности сред, в свою очередь, зависят от их компонентного состава, давления и температуры, которые, в общем случае, не могут быть определены достоверно без проведения прямых измерений. Однако для оценки массы в резервуарах, состояние среды в которых может быть принято как равновесное, задача может быть существенно упрощена и недостающие сведения восстановлены на основе косвенных методов. К подобному типу систем можно отнести криогенные бортовые топливные системы и, в частности, топливные криогенные баки, поскольку движение транспортного средства приводит к перемешиванию хранящегося продукта и может быть принято допущение о равновесности парожидкостной среды. Аналогичным образом методика может быть распространена на транспортные резервуары и мультимодальные емкости. **Результат.** Приведен обзор и сравнение применяемых методов расчета плотности и равновесных составов парожидкостной среды для углеводородных смесей типа СПГ в области криогенных температур. Существующие методики расчета плотности и состава фаз криогенных многокомпонентных сред сложны в практическом инженерном применении и не могут быть рекомендованы для оценки расхода сжиженного природного газа в производственных задачах учета расхода топлива и контроля его количества. Предложен удобный в использовании упрощенный расчетный аппарат для определения состояния парожидкостной среды в криогенных резервуарах, основанный на аппроксимационных зависимостях. **Вывод.** Упрощенная методика, приведенная в статье, носит аппроксимационный характер, однако основана на строгих физических зависимостях, а потому не приводит к существенному увеличению погрешности при варьировании исходных условий. В качестве исходных данных в методику передаются состав сжиженного природного газа, который может быть получен из паспорта продукции, и давление парожидкостной среды.

Ключевые слова: сжиженный природный газ (СПГ), определение плотности, определение массы, криогенный резервуар

INDIRECT METHODS FOR DETERMINING THE MASS OF LIQUEFIED NATURAL GAS IN CRYOGENIC TRANSPORTATION TANKS

I.S. Medvedkov

Gazprom VNIIGAZ LLC,

Projected passage No. 5537, possession 15, building, Moscow region 1142717,
Leninsky urban district, Razvilkovskoe rural settlement, Razvilka village, Russia

Abstract. Objective. Flow metering and the evaluation of cryogenic product losses at production and consumption facilities involve determining the mass of the vapor-liquid medium in the tank equipment. **Meth-**

ods. The calculation of the mass of the cryogenic vapor-liquid medium is associated with the determination of the density of the vapor and liquid phases. The densities of media, in turn, depend on their component composition, pressure, and temperature, which, in general, cannot be determined reliably without direct measurements. However, for the estimation of mass in tanks, the state of the medium in which is accepted as equilibrium, the problem can be significantly simplified, and the missing information recovered based on indirect methods. This type of system includes cryogenic onboard fuel systems and, in particular, cryogenic fuel tanks, since the movement of the vehicle leads to mixing of the stored product, and an assumption can be made about the equilibrium of the vapor-liquid medium. Similarly, the methodology can be extended to transport tanks and multimodal reservoirs. **Results.** A review and comparison of the applied methods for calculating the density of the vapor-liquid medium and equilibrium compositions for hydrocarbon liquefied natural gas type mixtures in the cryogenic temperature range are presented. The existing methods for calculating the density and phase composition of cryogenic multicomponent media are complex in practical engineering and cannot be recommended for estimating the consumption of liquefied natural gas in the production tasks of fuel flow metering and quantity control. An easy-to-use simplified calculation device for determining the state of a vapor-liquid medium in cryogenic tanks based on approximation dependencies is proposed. **Conclusion.** The simplified method is approximate in nature but is based on strict physical dependencies, and therefore does not lead to a significant increase in the error when varying the initial conditions. The liquefied natural gas composition, which can be obtained from the product data sheet, and the pressure of the vapor-liquid medium are transmitted to the methodology as initial data.

Keywords: liquefied natural gas (LNG), density determination, mass determination, cryogenic tank

Введение. Для точного определения компонентного состава по одной из доступных расчетных методик следует определить фазовое равновесие паровой и жидкостной фракции при известных значениях степени заполнения (объемного паросодержания), давления или температуры парожидкостной среды.

При проведении расчета принимается, что: парожидкостная смесь находится в равновесном состоянии; измеренное значение температуры или давления распространяется на весь внутренний объем резервуара; суммарный компонентный состав парожидкостной среды равен исходному паспортному составу СПГ.

Существенное влияние на точность расчета массы парожидкостной среды оказывает корректное определение плотности жидкости. При расчете плотности жидкости определяющим становится знание температуры жидкой фазы. Масса парожидкостной среды может быть определена по формуле (1)

$$M = (\rho_L \cdot \Psi + \rho_V \cdot (1 - \Psi)) \cdot V = \rho_{LV} \cdot V \quad (1)$$

где V – полная вместимость резервуара – номинальный внутренний объем внутреннего сосуда, м³;

ρ_{LV} – плотность парожидкостной среды, находящейся в резервуаре, кг/м³;

Ψ – степень заполнения резервуара, б.р.;

ρ_L и ρ_V – плотности жидкой и паровой фазы в резервуаре, кг/м³.

В общем случае ρ_L и ρ_V зависят от компонентного состава жидкой и парообразной фракций СПГ, а также от температуры и давления среды.

В рассматриваемых задачах температура среды, как правило, не измеряется. Поэтому определение плотности должно сопровождаться восстановлением значения температуры жидкости по известным значениям степени заполнения и давления среды.

Формализованный алгоритм расчета состояния парожидкостной системы описан на рис.1.

В качестве исходных данных на вход передаются: общий компонентный состав среды x , измеренное давление среды P_m , измеренная степень заполнения резервуара Ψ .

С целью организации итерационного процесса система уравнений дополняется выражением (2) для вычисления мольного паросодержания среды.

$$\varphi = \frac{\mu_L \cdot \rho_V \cdot (1 - \Psi)}{\mu_V \cdot \rho_L \cdot \Psi + \mu_L \cdot \rho_V \cdot (1 - \Psi)} \quad (2)$$

где φ – мольное паросодержание среды, б.р.;

μ_L и μ_V – мольные веса жидкой фазы и паровой фазы в резервуаре, кг/кмоль;

Ψ – степень заполнения резервуара, б.р.;

ρ_L и ρ_V – плотности жидкой и паровой фазы в резервуаре, кг/м³.

Постановка задачи. Для осуществления расчета по указанному алгоритму (рис. 1) необходим доступ к специальным расчетным программным комплексам, позволяющим с достаточной точностью и надежностью определять равновесные составы пара и жидкости для углеводородных смесей заданного состава по известным значениям давления и мольного паросодержания [1,2].

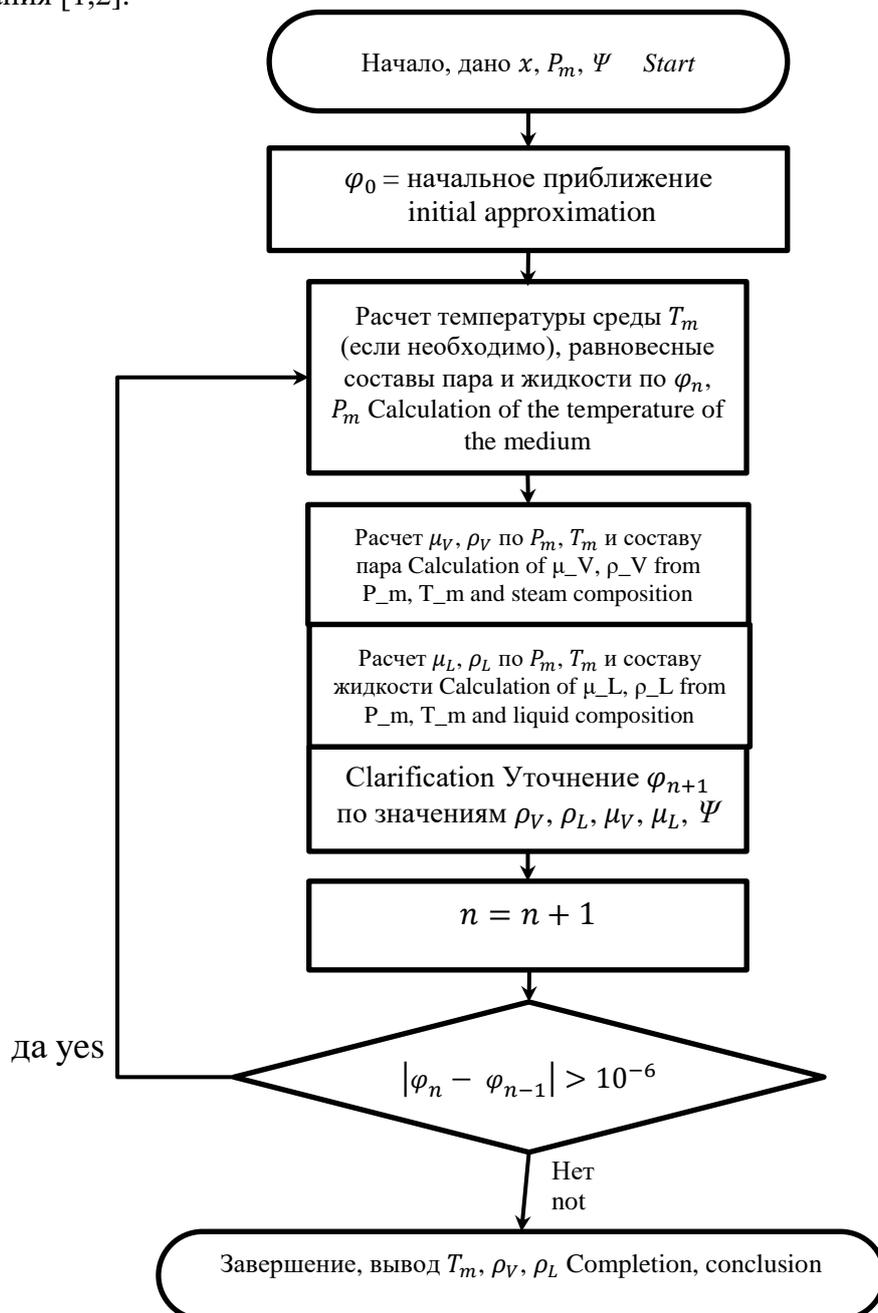


Рис.1. Блок-схема алгоритма расчета состояния парожидкостной среды по измеренным значениям давления и степени заполнения
Fig.1. Block diagram of the algorithm for calculating the state of a vapor-liquid medium based on the measured values of pressure and degree of filling

Методы исследования. Существующие зависимости для определения плотности и компонентного состава паровой и жидкой фаз.

При расчете состояния парожидкостных систем для углеводородных смесей используют набор хорошо зарекомендовавших себя методик, основанных на уравнениях состояния или на применении аппроксимационных зависимостей. Описание методик приведено в работах [1,3,4, 9-13].

В целом методики можно классифицировать, разбив на три группы:

1. Методики на основе общих уравнений состояния. К таким можно отнести уравнения Пенга-Робинсона (PR), Совава-Редлиха-Квонга (SRK), Редлиха-Квонга-Барсука (RKB), Nasrifar-Moshfeghian (NM и MNM) и GERG [5,6].
2. Методики на основе модифицированных уравнений состояния, в которых значения удельных объемов дополнительно корректируются в ходе расчетов, как, например, в уравнении Совава-Редлиха-Квонга со смещением объема (VTSRK).
3. Аппроксимационные зависимости, разработанные для непосредственного расчета плотности (удельных объемов) углеводородных семей. Например корреляции Йена-Вудса (YW), COSTALD, ГОСТ 31369 [7] и ГОСТ Р 56851 [8].

Уравнения состояния из первой группы могут быть применены для расчета равновесных составов пара и жидкости, температуры парожидкостной среды и плотности пара. Подробные описания алгоритмов расчета и решаемых систем уравнений приведены в соответствующей литературе [2].

Поскольку плотность пара, и, следовательно, точность его расчета несущественно влияют на погрешность расчета массы парожидкостной среды, указанный параметр может быть рассчитан с достаточной точностью любым из перечисленных уравнений состояния. В этом случае погрешность расчета плотности пара по известному давлению, температуре и компонентному составу не будет превышать 0,5 %.

Куда более существенное влияние на погрешность определения массы оказывает точность расчета жидкости. Так, например, в работе [3] подробно рассмотрены наиболее распространенные методы расчета плотности жидкости и оценена их точность. Сравнение методов осуществлялось на примере нескольких смесей углеводородов, для которых имелись экспериментальные данные по плотности в жидком фазовом состоянии. Составы смесей приведены в табл. 1.

Таблица 1. Компонентные составы смесей углеводородов, использованных для расчета плотности жидкости [3], %, мольн

Table 1. Component compositions of mixtures of hydrocarbons used to calculate the density of the liquid [3],%, mol

Компонент Component	Обозначение смеси Mix designation				
	A	B	C	D	E
Метан Methane	85.34	75.44	75.70	74.27	90.07
Этан Ethane	7.90	15.40	13.59	16.51	6.54
Пропан Propane	4.73	6.95	6.74	6.55	2.20
Изобутан Isobutane	0.85	0.98	1.34	0.84	0.29
Н-бутан N-butane	0.99	1.06	1.33	0.89	0.28
Изопентан Isopentane	0.10	0.09	0.22	0.07	0.01
Н-пентан N-pentane	0.09	0.08	0.22	0.07	0.01
Азот Nitrogen	0.00	0.00	0.86	0.80	0.60

В табл. 2 и 3 приведены результаты расчетов плотности жидких смесей углеводородов по различным методикам. Для табл. 2 и 3 составы смесей А – Е указаны в табл. 1. Сравнительные таблицы подготовлены на основе данных статьи, путем дополнения результатами расчетов по методикам PR+YW, RKB, ГОСТ Р и GERG. В результате анализа полученных погрешно-

стей, наиболее точными методами расчета плотности для представленных смесей и диапазонов температур являются ГОСТ Р (средняя относительная погрешность $\delta_{\rho_L} = 0,24 \%$) и GERG ($\delta_{\rho_L} = 0,20 \%$).

Таблица 2. Сравнение методик расчета плотности сжиженного природного газа
Table 2. Comparison of methods for calculating the density of liquefied natural gas

Смесь Mixture	T, К	P, МПа	ρ_L , кг/м ³	Относительная погрешность расчета плотности δ_{ρ_L} , % Relative error of density calculation				
				PR	PR+YW	COSTALD	RKB	SRK
A	110	0,0787	484,09	10,89	-0,15	0,39	3,72	-1,53
A	115	0,1172	477,32	10,94	-0,16	0,38	3,50	-1,55
A	120	0,1686	470,57	10,91	-0,24	0,34	3,23	-1,64
A	125	0,2351	463,69	10,85	-0,34	0,31	3,04	-1,76
A	130	0,321	456,64	10,74	-0,51	0,26	2,45	-1,91
B	110	0,0723	511,88	10,10	-0,64	0,45	1,52	-2,14
B	115	0,1081	505,74	10,14	-0,75	0,38	1,04	-2,17
B	120	0,1549	499,23	10,20	-0,83	0,35	1,00	-2,17
B	125	0,2153	492,51	10,25	-0,94	0,34	0,99	-2,19
C	110	0,1155	515,28	9,98	-0,13	0,48	0,75	-2,24
C	115	0,1595	508,72	10,09	-0,22	0,47	0,75	-2,20
C	120	0,2155	502,28	10,13	-0,43	0,42	0,71	-2,23
C	125	0,2873	495,75	10,13	-0,84	0,36	0,67	-2,29
C	130	0,3744	489,08	10,10	-1,48	0,30	0,63	-2,38
D	110	0,1158	512,97	10,22	-1,03	0,46	0,69	-2,04
D	115	0,1584	506,68	10,27	-1,15	0,40	0,64	-2,05
D	120	0,2093	499,88	10,38	-1,27	0,42	0,67	-2,02
D	125	0,2853	493,27	10,40	-1,62	0,38	0,65	-2,06
E	115	0,1456	454,01	11,64	-0,69	0,20	0,32	-1,02
E	120	0,2024	446,95	11,52	-0,77	0,15	0,35	-1,19
E	125	0,2762	439,42	11,43	-0,93	0,17	0,41	-1,33
E	130	0,3698	431,97	11,22	-1,29	0,16	0,39	-1,59
Среднее				10,57	0,75	0,34	1,28	1,90

Упрощенные методики определения плотности паровой и жидкой фаз

Применение приведенных в разделе 2 корреляций осложняется необходимостью расчета состава жидкости и пара, а также восстановления равновесного значения температуры среды. Однако ряд условий, характерных для задач обращения СПГ, позволяет использовать относительно простые корреляции для оценки температуры среды и плотности углеводородных смесей.

В данном разделе приведены рекомендуемые способы упрощенного расчета указанных параметров. Если измеряемой величиной является температура среды, то для приближенного определения плотности жидкости рекомендуется использовать методику, приведенную в ГОСТ Р 56851 [15].

Компонентный состав жидкости, при этом, задается равным суммарному компонентному составу парожидкостной среды. Состав парожидкостной среды определяется из паспорта на партию СПГ, заправленного в резервуар. В этом случае измеренная температура дополняет исходные данные при определении плотности жидкости, а погрешности расчета по ГОСТ Р при степени заполнения резервуара более 30 % не превысит 1 %.

Таблица 3. Сравнение методик расчета плотности сжиженного природного газа
Table 3. Comparison of methods for calculating the density of liquefied natural gas

Смесь Mixture	T, К	P, МПа	ρ_L , кг/м ³	Относительная погрешность расчета плотности δ_{ρ_L} , % Relative error of density calculation				
				VTSRK	NM	MNM	ГОСТ Р	GERG
A	110	0,0787	484,09	1,64	-0,68	-2,03	-0,26	-0,23
A	115	0,1172	477,32	1,57	-0,29	-1,55	-0,25	-0,21
A	120	0,1686	470,57	1,43	0,10	-1,11	-0,26	-0,23
A	125	0,2351	463,69	1,26	0,47	-0,69	-0,28	-0,24
A	130	0,321	456,64	1,05	0,81	-0,29	-0,29	-0,26
B	110	0,0723	511,88	1,58	-1,25	-2,25	-0,16	-0,10
B	115	0,1081	505,74	1,50	-0,95	-1,86	-0,23	-0,15
B	120	0,1549	499,23	1,44	-0,57	-1,43	-0,24	-0,16
B	125	0,2153	492,51	1,38	-0,16	-0,99	-0,22	-0,14
C	110	0,1155	515,28	1,51	-1,17	-2,15	-0,36	-0,33
C	115	0,1595	508,72	1,50	-0,79	-1,70	-0,36	-0,31
C	120	0,2155	502,28	1,42	-0,42	-1,29	-0,39	-0,34
C	125	0,2873	495,75	1,30	-0,05	-0,90	-0,43	-0,37
C	130	0,3744	489,08	1,16	0,28	-0,52	-0,46	-0,39
D	110	0,1158	512,97	1,64	-1,22	-2,20	-0,10	-0,07
D	115	0,1584	506,68	1,58	-0,90	-1,80	-0,15	-0,11
D	120	0,2093	499,88	1,57	-0,47	-1,32	-0,11	-0,07
D	125	0,2853	493,27	1,47	-0,10	-0,91	-0,13	-0,08
E	115	0,1456	454,01	1,57	-0,03	-1,54	-0,15	-0,15
E	120	0,2024	446,95	1,35	0,34	-1,10	-0,17	-0,17
E	125	0,2762	439,42	1,15	0,75	-0,62	-0,13	-0,12
E	130	0,3698	431,97	0,84	1,06	-0,23	-0,15	-0,14
Среднее				1,41	0,58	1,29	0,24	0,20

При меньших степенях заполнения погрешность возрастает до 4 %. Если измеряемой характеристикой является только давление парожидкостной среды, необходимую температуру среды предлагается рассчитывать по аппроксимации (1).

$$T_m = T_{C_1} \cdot x_{C_1} + 0,634 \cdot T_{C_{2+}} + x_{N_2} \cdot (6,312 \cdot T_{N_2} - 129,9 \cdot \Psi - 561,5) \quad (1)$$

$$x_{C_1} = 1 - x_{C_{2+}} - x_{N_2} \quad (2)$$

$$x_{C_{2+}} = x_{C_2} + x_{C_3} + x_{iC_4} + x_{nC_4} \quad (3)$$

$$T_{C_{2+}} = T_{C_2} \cdot x_{C_2} + T_{C_3} \cdot x_{C_3} + T_{iC_4} \cdot x_{iC_4} + T_{nC_4} \cdot x_{nC_4} \quad (4)$$

где T_m – температура парожидкостной среды, К;

x_{C_1} – нормализованная мольная доля метана, определяется по формуле (2), б.р.;

x_{C_2} , x_{C_3} , x_{iC_4} , x_{nC_4} и x_{N_2} – мольные доли этана, пропана, изобутана, н-бутана и азота для парожидкостной среды, б.р.;

$x_{C_{2+}}$ – суммарная мольная доля высококипящих углеводородов от этана до н-бутана, определяется по формуле (3), б.р.;

$T_{C_{2+}}$ – температурный фактор высококипящих углеводородов, определяемый по формуле (4), К;

T_{C_1} , T_{C_2} , T_{C_3} , T_{iC_4} , T_{nC_4} и T_{N_2} – температуры насыщения метана, этана, пропана, изобутана, н-бутана и азота при измеренном давлении, К;

Ψ – степень заполнения резервуара, б.р.

Температуры насыщения чистых компонентов от давления системы предлагается определять по выражению (5):

$$T = A_1 + B_1 \cdot \ln(P_m) + C_1 \cdot \ln(P_m)^2 + D_1 \cdot \ln(P_m)^3 \quad (5)$$

где P_m – измеренное давление системы, МПа;

T – температура насыщения компонента, К;

A_1, B_1, C_1 и D_1 – индивидуальные коэффициенты для чистых компонентов, рекомендуемые значения которых приведены в табл. 4.

Таблица 4. Значения коэффициентов в уравнении (5)

Table 4. Values of coefficients in equation (7)

	Метан Methane	Этан Ethane	Пропан Propane	Изобутан Isobutane	Н-бутан N-butane	Азот Nitrogen
A_1	149,14	241,11	300,13	339,31	352,51	103,75
B_1	21,84	32,63	39,78	44,89	45,90	15,47
C_1	2,980	4,299	5,201	5,857	5,925	2,144
D_1	0,2588	0,3661	0,4388	0,4874	0,4897	0,1854

Аппроксимацию (1) допустимо применять, если суммарная мольная доля высококипящих углеводородов $x_{C_{2+}}$ находится в диапазоне от 0 до 7,5%, мольная доля азота x_{N_2} – в диапазоне от 0 до 4,25%, давление в резервуаре – в диапазоне от 0,1 до 1,3 МПа, степень заполнения Ψ – в диапазоне от 10% до 90%. Условия применимости формул (1) – (4) приведены в табл.5.

Таблица 5. Условия применимости выражений (1) – (4), (7)

Table 5. Conditions of applicability of expressions (3) - (6), (9)

Давление, Pressure МПа	Температура, Temperature, К	Содержание углеводородов C_{2+} , мольн. % The content of hydrocarbons $C_2 +$, mol.	Содержания азота, мольн. % Nitrogen content, mol. %	Безразмерная степень заполнения, Dimensionless degree of filling, %
0,1...1,3	100...157	0...7,5	0...4,25	10...90

Погрешность расчета плотности жидкости по методике ГОСТ Р 56851 с учетом давления среды и аппроксимации температуры по формуле (1) не превысит 3% (компонентный состав жидкости, при этом, задается равным суммарному компонентному составу парожидкостной среды). Расчет плотности жидкости может быть упрощен, если соблюдаются условия применимости аппроксимации (1) (табл.5).

В этом случае, плотность жидкости определяется по выражению (6).

$$\rho_L = \frac{\mu_L}{v_L} \quad (6)$$

$$v_L = v_{C_1} \cdot x_{C_1}^{0,21} + v_{C_{2+}} \cdot (1,908 - 42,06 \cdot v_{C_1} \cdot x_{C_1}) + 0,0413 \cdot v_{N_2} \cdot \sqrt{x_{N_2}} \quad (7)$$

$$v_{C_{2+}} = v_{C_2} \cdot x_{C_2} + v_{C_3} \cdot x_{C_3} + v_{iC_4} \cdot x_{iC_4} + v_{nC_4} \cdot x_{nC_4} \quad (8)$$

$$\mu_L = \mu_{C_1} \cdot x_{C_1} + \mu_{C_2} \cdot x_{C_2} + \mu_{C_3} \cdot x_{C_3} + \mu_{iC_4} \cdot x_{iC_4} + \mu_{nC_4} \cdot x_{nC_4} + \mu_{N_2} \cdot x_{N_2} \quad (9)$$

где ρ_L – плотность жидкости, кг/м³;

v_L – мольный удельный объем жидкости, который определяется по формуле (7), м³/кмоль;

$v_{C_1}, v_{C_2}, v_{C_3}, v_{iC_4}, v_{nC_4}$ и v_{N_2} – мольные удельные объемы метана, этана, пропана, изобутана, н-бутана и азота в жидком фазовом состоянии при заданной температуре смеси. Мольный

удельный объем – функция от температуры – определяется при температуре среды T_m , м³/кмоль;

x_{C_1} – нормализованная мольная доля метана, определяется по формуле (2), б.р.;

x_{C_2} , x_{C_3} , x_{iC_4} , x_{nC_4} и x_{N_2} – мольные доли этана, пропана, изобутана, н-бутана и азота для парожидкостной среды, б.р.;

$v_{C_{2+}}$ – объемный фактор высококипящих углеводородов, определяемый по формуле (8), м³/кмоль;

μ_L – мольный вес смеси, который определяется по формуле (9), кг/кмоль;

μ_{C_1} , μ_{C_2} , μ_{C_3} , μ_{iC_4} , μ_{nC_4} и μ_{N_2} – мольный вес метана, этана, пропана, изобутана, н-бутана и азота, кг/кмоль.

Для определения v_{C_1} , v_{C_2} , v_{C_3} , v_{iC_4} , v_{nC_4} и v_{N_2} могут использоваться доступные справочные таблицы или формулы, устанавливающие зависимость удельного объема или плотности чистых компонентов в жидком фазовом состоянии от температуры. При определении удельных объемов следует учитывать соотношение (10).

$$v(T_m) = \frac{\mu}{\rho(T_m)} \quad (10)$$

где ρ – плотность чистого компонента, кг/м³;

v – мольный удельный объем чистого компонента, м³/кмоль;

μ – мольный вес чистого компонента, кг/кмоль;

T_m – температура парожидкостной среды – определяется по формуле (1) или является измеряемой величиной, К.

При определении мольного веса чистых компонентов рекомендуется использовать ГОСТ Р 56851, Таблица А.1. [15]

В качестве альтернативы в диапазоне температур от 100 К до 165 К для определения v_{C_1} , v_{C_2} , v_{C_3} , v_{iC_4} , v_{nC_4} и v_{N_2} – удельного мольного объема чистых компонентов в жидком фазовом состоянии – предлагается использовать аппроксимационную зависимость (11).

$$v = A_2 + B_2 \cdot T_r + C_2 \cdot T_r^2 + D_2 \cdot T_r^3 \quad (11)$$

$$T_r = \frac{T_m}{100} \quad (12)$$

где v – удельный мольный объем чистого компонента в жидком состоянии, м³/кмоль;

T_m – температура парожидкостной среды, К;

T_r – редуцированная температура парожидкостной среды, определяемая по выражению (12), б.р.;

A_2 , B_2 , C_2 и D_2 – индивидуальные коэффициенты для чистых компонентов, рекомендуемые значения которых приведены в табл. 6.

Для азота в диапазоне температур от 120 К до 126,25 К действует зависимость (13):

$$v_{N_2} = T_r \cdot \{ \theta \cdot [4,777 + 3,787 \cdot (\theta \cdot 2,56 \cdot 10^{-5} - T_r)] + 148,3 \} \cdot 10^{-3} - 0,1247 \quad (13)$$

$$\theta = \exp(T_m - 120) \quad (14)$$

где v_{N_2} – удельный мольный объем чистого азота в жидком состоянии, м³/кмоль;

T_m – температура жидкости, К.

При температуре 126,25 К и выше для азота принимается, что удельный мольный объем равен постоянной величине $v_{N_2} = 0,092$ м³/кмоль.

Таблица 6. Значения коэффициентов в уравнении (11)
Table 6. Values of coefficients in equation (13)

	Метан Methane	Этан Ethane	Пропан Propane	Изобутан Isobutane	Н-бутан N-butane	Азот Nitro- gen (до 120 К)
A_2	0,008711	0,04181	0,05263	0,06755	0,06672	-0,8972
B_2	0,05895	0,002698	0,008948	0,009929	0,009271	2,672
C_2	-0,04720	0,002400	0	0	0	-2,573
D_2	0,01595	0	0	0	0	0,8385

Погрешность расчета плотности жидкой фазы по формулам (1) – (13) варьируется в зависимости от исходного состава смеси, давления и степени заполнения резервуара и определяется по табл.7.

Таблица 7. Погрешность расчета плотности жидкой фазы в резервуаре для углеводородных смесей типа СПГ по аппроксимациям (1) – (13)

Table 7. The error in calculating the density of the liquid phase in the reservoir for hydrocarbon mixtures of the LNG type according to approximations (3) - (15)

Давление, Pressure МПа	Содержание углеводородов C_{2+} , мольн. % The content of hydrocarbons C_{2+} , mol. %	Безразмерная степень заполнения, % Dimensionless degree of filling, %	Максимальная погрешность, % Maximum error, %
0,1...0,8	0...4	20...90	2
>0,8...1,4	>4	<20	3,3

Для расчета плотности парогазовой фазы рекомендуется применять метод Керла-Питцера, приведенный в ГОСТ 31369–2008, Приложение Е [14]. Для упрощения алгоритмизации метод может быть изложен в виде системы уравнений (15) – (20).

$$\rho_V = 120,272 \cdot \frac{\mu_V}{Z_m} \cdot \frac{P_m}{T_m} \quad (15)$$

$$\mu_V = \sum_i y_i \cdot \mu_i \quad (16)$$

$$Z_m = 1 - \left(\sum_i y_i \cdot \sqrt{1 - Z_i} \right)^2 \quad (17)$$

$$Z_i = 0,5 + \sqrt{0,25 + \frac{P_m}{P_{ci}} \cdot T_{rci} \cdot \Gamma_i} \quad (18)$$

$$\Gamma_i = (0,1445 + 0,073 \cdot \omega_{ci}) - T_{rci} \cdot (0,33 - 0,46 \cdot \omega_{ci}) - T_{rci}^2 \cdot (0,1385 + 0,5 \cdot \omega_{ci}) - T_{rci}^3 \cdot (0,0121 + 0,097 \cdot \omega_{ci}) - 0,0073 \cdot T_{rci}^8 \cdot \omega_{ci} \quad (19)$$

$$T_{rci} = \frac{T_{ci}}{T_m} \quad (20)$$

где ρ_V – плотность парогазовой среды, кг/м³;
 μ_V – мольный вес парогазовой среды, кг/кмоль;
 T_m – температура парожидкостной среды – определяется по формуле (1) или является измеряемым параметром, К;

P_m – давление парожидкостной среды, МПа;

Z_m – фактор сжимаемости парогазовой среды, б.р.;

μ_i – мольный вес i -го компонента в парогазовой среде, кг/кмоль;

y_i – мольная доля i -го компонента в парогазовой среде, б.р.;

Z_i – фактор сжимаемости i -го компонента в парогазовой среде, б.р.;

Γ_i – фактор Керла-Питцера, б.р.;

P_{ci} – критическое давление i -го компонента смеси, МПа;

T_{rci} – температурный фактор i -го компонента смеси определяется по формуле (20), б.р.;

T_{ci} – критическая температура i -го компонента смеси, К;

ω_{ci} – фактор ацентричности i -го компонента смеси, б.р.

Для определения плотности пара необходимо знать состав парогазовой фракции в резервуаре. Допущение о равенстве состава пара и состава парожидкостной среды в данном случае не применимо, в отличие от жидкой фазы.

Приблизительный состав парогазовой фракции в этом случае предлагается определять по выражениям (21) – (23).

$$y_i = \frac{x_i K_i}{1 + \varphi(K_i - 1)} \quad (21)$$

$$K_i = \exp \left\{ \ln \left(\frac{P_{ci}}{P_m} \right) + 5,373 \cdot (1 + \omega_{ci}) \cdot (1 - T_{rci}) \right\} \quad (22)$$

$$K_{N_2} = 8,06 - 2,67 \cdot P_m^{1,62} + 0,01 \cdot \bar{K}_{N_2}^{2,4} + 0,26 \cdot \left(\frac{\bar{K}_{N_2}}{P_m} \right)^{0,72} \quad (23)$$

$$\varphi = \frac{\rho_V \cdot (1 - \Psi)}{\rho_V + \Psi \cdot (\rho_L - \rho_V)} \quad (24)$$

где y_i – мольная доля i -го компонента в парогазовой среде, б.р.;

x_i – мольная доля i -го компонента в парожидкостной среде, б.р.;

K_i – коэффициент активности i -го компонента, б.р.;

K_{N_2} – коэффициент активности азота – уточняется с помощью дополнительной аппроксимации (23), б.р.;

\bar{K}_{N_2} – коэффициент активности азота, определенный по выражению (22), б.р.;

φ – мольное паросодержание парожидкостной среды, рассчитанное по приближенному выражению (24) (применение формулы (2) несущественно повышает точность расчета), б.р.;

ρ_L – плотность жидкой фазы, кг/м³;

Ψ – степень заполнения резервуара, б.р.;

Описание параметров ρ_V , T_{rci} , ω_{ci} , P_{ci} , P_m приведено в комментарии к выражениям (15) – (20).

В случае если выражение под корнем в формуле (18) для этана меньше нуля или рассчитанная мольная доля этана в парогазовой среде составляет менее 0,5%, можно исключить углеводороды от этана и выше при определении плотности парогазовой среды без значимого влияния на конечную точность расчета.

Определение плотности парогазовой среды ρ_V и состава парогазовой фракции y_i взаимосвязанный процесс и может решаться совместно итерационным методом. Как правило, для завершения итерационного процесса потребуется не более 2-х шагов алгоритма.

Сущность метода заключается в определении состава смеси по выражениям (21) – (23), а затем уточнении плотности по выражениям (15)–(20).

В качестве начального приближения плотности ρ_V на первом шаге предлагается использовать плотность насыщенного паробразного метана ρ''_{C_1} , полученную при давлении парожидкостной среды. Для вычисления ρ''_{C_1} допустимо использовать выражение (25).

$$\rho''_{C_1} = 14,2 \cdot P_m^{0,9} + 1,57 \cdot P_m^2 \quad (25)$$

где ρ''_{C_1} – плотность насыщенного паробразного метана, кг/м³;

P_m – давление парожидкостной среды, МПа.

Аппроксимация (25) обеспечивает допустимую погрешность при значениях давления от 0,03 МПа до 1,9 МПа. В случае если содержание азота в исходной смеси не превышает 1 %, при оценке плотности парогазовой среды допустимо ограничиваться расчетом по выражению (25).

Анализ результатов расчета по формулам (1)–(25) показывает, что применение корректирующих аппроксимаций позволяет снизить погрешность расчета плотности парожидкостной среды более чем на порядок по сравнению с оценкой, осуществленной по выражениям для чистого метана.

На рис. 2 – 4 приведены значения относительной погрешности расчета плотности парожидкостной среды по предложенным формулам (1) – (25) в зависимости от исходных параметров.

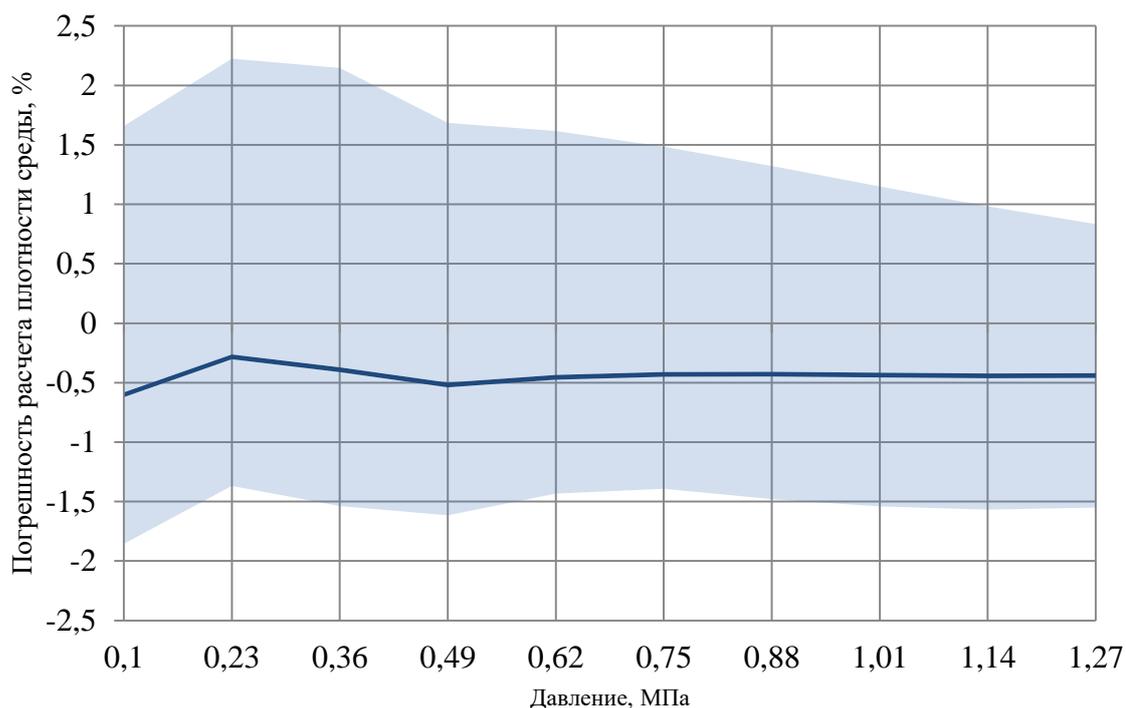


Рис. 2. Относительная погрешность расчета плотности парожидкостной среды по выражениям (1) – (25) в зависимости от давления в резервуаре

Линия на графике – зависимость средней относительной погрешности от давления.

Область на графике – разброс относительной погрешности, возникающий при варьировании степени заполнения, содержания азота и тяжелых углеводородов

Fig. 2. Relative error in calculating the density of a vapor-liquid medium according to expressions (2) - (26), depending on the pressure in the tank.

The line on the graph is the dependence of the average relative error on pressure.

The area on the graph is the scatter of the relative error that occurs when varying the degree of filling, nitrogen content and heavy hydrocarbon

Графики на рис. 2 – 4 построены по средним значениям погрешности, полученным путем фиксирования значения одного исходного параметра и варьирования других (давление, степень заполнения, содержание азота и суммарное содержание тяжелых углеводородов) в области допустимых значений (см. табл.5).

Разброс погрешности на рис. 2 – 4 изображен в виде области вокруг графиков средних значений погрешности.

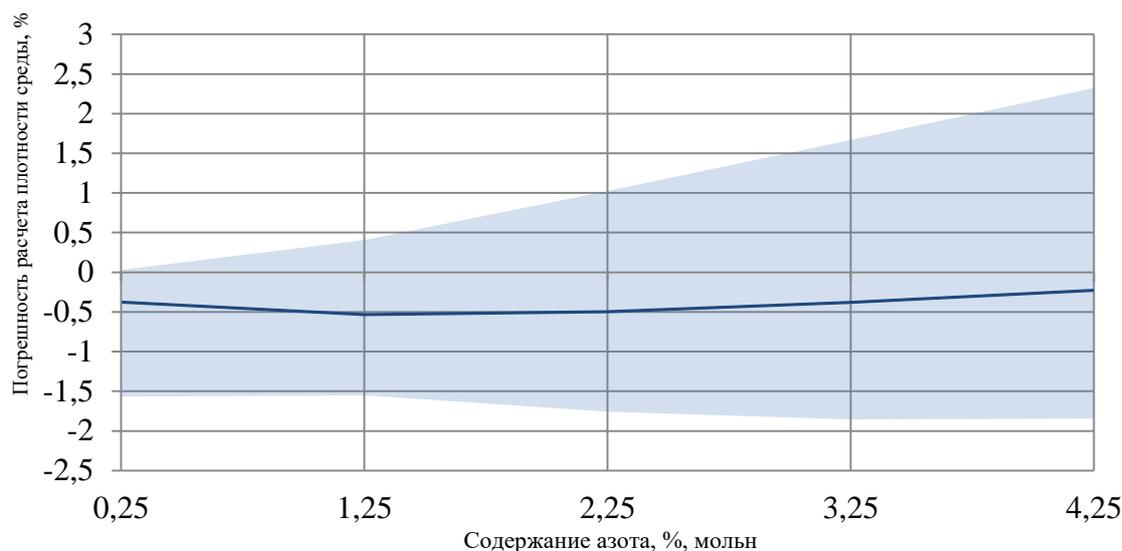


Рис. 3. Относительная погрешность расчета плотности парожидкостной среды по выражениям (1) – (25) в зависимости от содержания азота

*Линия на графике – зависимость средней относительной погрешности от содержания азота
Область на графике – разброс относительной погрешности, возникающий при варьировании степени заполнения, давления и содержания тяжелых углеводородов*

Fig. 3. Relative error in calculating the density of a vapor-liquid medium according to expressions (2) - (26), depending on the nitrogen content

*The line on the graph is the dependence of the average relative error on the nitrogen content
The area on the graph is the scatter of the relative error that occurs when varying the degree of filling, pressure and content of heavy hydrocarbons*

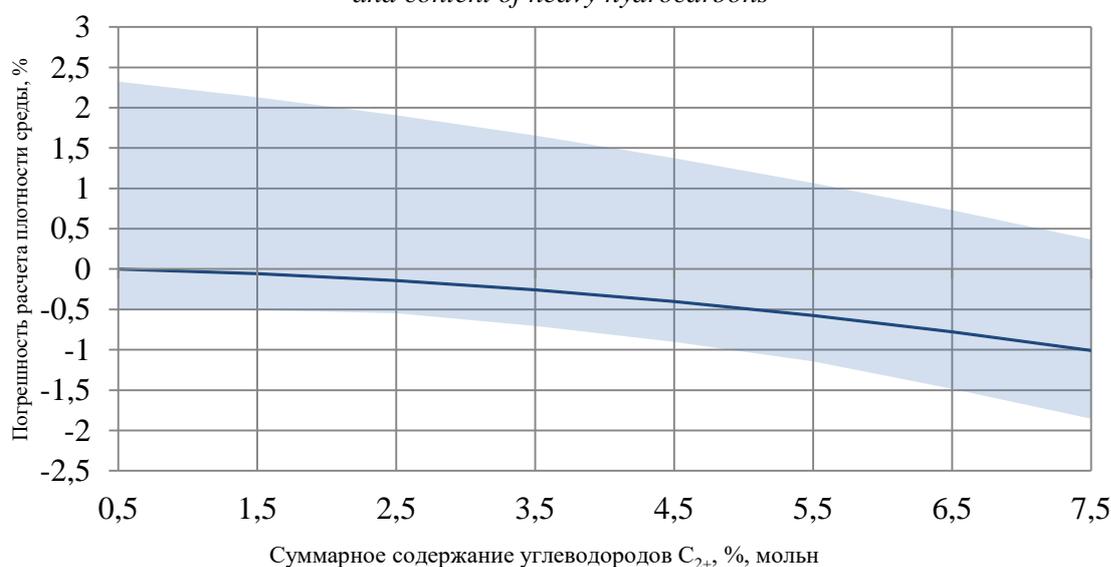


Рис. 4. Относительная погрешность расчета плотности парожидкостной среды по выражениям (1) – (25) в зависимости от суммарного содержания углеводородов C₂₊.

*Линия на графике – зависимость средней относительной погрешности от суммарного содержания тяжелых углеводородов
Область на графике – разброс относительной погрешности, возникающий при варьировании степени заполнения, давления и содержания азота*

Fig. 4. Relative error in calculating the density of a vapor-liquid medium according to expressions (2) - (26) depending on the total content of hydrocarbons C₂₊ +

The line on the graph is the dependence of the average relative error on the total content of heavy hydrocarbons. The area on the graph is the scatter of the relative error that occurs when varying the degree of filling, pressure and nitrogen content

Вывод. При перевозке криогенных продуктов в емкостном неизотермическом оборудовании может быть принято допущение равновесного сосуществования паровой и жидкой фаз. При перевозке многокомпонентных продуктов, таких как СПГ, указанное условие позволяет использовать надежные методы расчета составов и плотностей паровой и жидкой фаз, что необходимо для оценки массы хранимого криогенного продукта.

Однако применение надежных и точных методов расчета весьма трудоемко и требует привлечения специального расчетного аппарата. На практике при перевозке СПГ, игнорируют компонентный состав СПГ и для оценки плотности используют свойства чистого метана, что приводит к появлению расчетной погрешности порядка 10 %. Даже в случае привлечения к оценке точных расчетных методик, таких как ГОСТ Р, отсутствие сведений о температуре и составе жидкой фазы приводит к увеличению погрешности расчета ее плотности.

В статье предложены приближенные и упрощенные методы оценки температуры и плотности парожидкостной среды, учитывающие изменение компонентного состава пара и жидкости при различных степенях заполнения, а также влияние содержания тяжелых углеводородов и азота в составе СПГ.

Применение предложенных аппроксимационных зависимостей позволяет существенно снизить погрешность оценки плотности парожидкостной среды, а, следовательно, и погрешность оценки массы продукта в резервуаре. Погрешность оценки плотности парожидкостной среды в случае расчета по формулам (1) – (25) не превысит 3 % при соблюдении условий их применимости.

Библиографический список:

1. Poling В.Е., Prausnitz J.M. The Properties of Gases and Liquids. 5th Edition. McGraw-Hill: New York. 2001. 768 pp.
2. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. – М.: «Недра», 1992. 272 с.
3. Comparing different methods for prediction of liquefied natural gas densities / J. Javanmardi, Kh. Nasrifar, M. Moshfeghian // Engineering Journal of the University of Qatar, Vol. 18, 2005, p. 39-56.
4. Горбачев С.П., Медведков И.С. Изменение компонентного состава СПГ при его длительной транспортировке и хранении, методы кондиционирования // Газовая промышленность 2018. №10(775). С.56-66.
5. Peng D.Y. and Robinson D.B. A new two constants equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam, 1976, 15, p. 59-64.
6. Барсук С.Д. Расчет термодинамических свойств природного газа. Известия Академии наук СССР, 1981, №6, с.124-132.
7. Application of an Improved Equation of State to Reservoir Fluids: Computation of Minimum Miscibility Pressure / Kh.Nasrifar, M. Moshfeghian // J. Pet. Sci. Eng., 42, 2004, pp. 223-234.
8. Kunz O., Klimeck R., Wagner W., Jaeschke M. The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures. – Groupe Européen de Recherches Gazières technical monograph 15, 2007. – 535 pp [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.gerg.eu/wp-content/uploads/2019/10/TM15.pdf> (дата обращения: 29.01.2021).
9. ISO 20765-2:2015. Natural gas — Calculation of thermodynamic properties. Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application.
10. A Consistent Correlation for Redlich-Kwong-Soave Volumes / A. E. Peneloux, E. Rauzy, R. Freze // Fluid Phase Equilib., 8, 1982, pp. 7-23.
11. A generalized equation for computer calculation of liquid densities / L. C. Yen, S. S. Woods // AIChE J., 12, 1966, pp. 95-96.
12. A New Correlation for Saturated Densities of Liquids and Their Mixtures / R. W. Hankinson, G. H. Thomson // AIChE J., 25, no. 4, 1979, p. 653-663.
13. ISO 6578:2017. Refrigerated hydrocarbon liquids; static measurement; calculation procedure.
14. ГОСТ 31369–2008. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/gost-31369-2008> (дата обращения: 29.01.2021).
15. ГОСТ Р 56851–2016. Газ природный сжиженный. Метод расчета термодинамических свойств [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200130097> (дата обращения: 29.01.2021).

References:

1. Poling B.E., Prausnitz J.M. The Properties of Gases and Liquids. 5th Edition. - McGraw-Hill: New York. 2001. 768 pp.
2. Batalin O.YU., Brusilovskiy A.I. Fazovyie ravnovesiya v sistemakh prirodnykh uglevodorodov. – M.: «Nedra», 1992. – 272 s. [Batalin O.Yu., Brusilovsky A.I. Phase equilibria in natural hydrocarbon systems. M.: "Nedra", 1992. 272 p. (In Russ)]
3. Comparing different methods for prediction of liquefied natural gas densities / J. Javanmardi, Kh. Nasrifar, M. Moshfeghian // Engineering Journal of the University of Qatar, Vol. 18, 2005, p. 39-56.
4. Gorbachev S.P., Medvedkov I.S. Izmeneniye komponentnogo sostava SPG pri yego dlitel'noy transportirovke i khraneni, metody konditsionirovaniya // Gazovaya promyshlennost' – 2018. –№10(775) – S.56-66. [Gorbachev S.P., Medvedkov I.S. Changes in the composition of LNG during its long-term transportation and storage, conditioning methods // Gas Industry. 2018. №10 (775). С.56-66. (In Russ)]
5. Peng D.Y. and Robinson D.B. A new two constants equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam, 1976, 15, pp. 59-64.
6. Barsuk S.D. Raschet termodinamicheskikh svoystv prirodnogo gaza. Izvestiya Akademii nauk SSSR, 1981, №6, s.124-132. [Barsuk S.D. Calculation of the thermodynamic properties of natural gas. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, 1981, No. 6, pp. 124-132. (In Russ)]
7. Application of an Improved Equation of State to Reservoir Fluids: Computation of Minimum Miscibility Pressure / Kh.Nasrifar, M. Moshfeghian // J. Pet. Sci. Eng., 42, 2004, pp. 223-234.
8. Kunz O., Klimeck R., Wagner W., Jaeschke M. The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures. - Groupe Européen de Recherches Gazières technical monograph 15, 2007. 535 pp [Electronic resource]. Access mode: <https://www.gerg.eu/wp-content/uploads/2019/10/TM15.pdf> (date accessed: 01/29/2021).
9. ISO 20765-2: 2015. Natural gas - Calculation of thermodynamic properties. Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application.
10. A Consistent Correlation for Redlich-Kwong-Soave Volumes / A. E. Peneloux, E. Rauzy, R. Freze // Fluid Phase Equilib., 8, 1982, pp. 7-23.
11. A generalized equation for computer calculation of liquid densities / L. C. Yen, S. S. Woods // AIChE J., 12, 1966, pp. 95-96.
12. A New Correlation for Saturated Densities of Liquids and Their Mixtures / R. W. Hankinson, G. H. Thomson // AIChE J., 25, No. 4, 1979, p. 653-663.
13. ISO 6578: 2017. Refrigerated hydrocarbon liquids; static measurement; calculation procedure.
14. GOST 31369–2008. Gaz prirodnyy. Vychisleniye teploty sgoraniya, plotnosti, odnositel'noy plotnosti i chisla Vobbe na osnove komponentnogo sostava [Elektronnyy resurs]. Rezhim dostupa: <http://docs.cntd.ru/document/gost-31369-2008> (data obrashcheniya: 29.01.2021). [GOST 31369-2008. Natural gas. Calculation of combustion heat, density, relative density and Wobbe number based on component composition [Electronic resource]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/gost-31369-2008> (date of access: 01/29/2021). (In Russ)]
15. GOST R 56851–2016. Gaz prirodnyy szhizhennyy. Metod rascheta termodinamicheskikh svoystv [Elektronnyy resurs]. Rezhim dostupa: <http://docs.cntd.ru/document/1200130097> (data obrashcheniya: 29.01.2021). [GOST R 56851-2016. Liquefied natural gas. Method for calculating thermodynamic properties [Electronic resource]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200130097> (date of access: 01/29/2021). (In Russ)]

Сведения об авторе:

Медведков Илья Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: I_Medvedkov@vniigaz.gazprom.ru

Information about the author:

Ilya S. Medvedkov, Cand. Sci. (Technical), Senior Researcher, e-mail: I_Medvedkov@vniigaz.gazprom.ru

Конфликт интересов.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Поступила в редакцию 15.01.2021.

Принята в печать 12.02.2021.

Conflict of interest.

The author declare no conflict of interest.

Received 15.01.2021.

Accepted for publication 12.02.2021.