

УДК [533+536]:622.691.4.053

Расчет значений коэффициента Джоуля – Томсона на основе уравнения Ли – Кеслера – Плёкера для условий транспорта природного газа по магистральным подводным газопроводам

В.А. Сулейманов^{1,2*}

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

² Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина, Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 65, к. 1

* E-mail: V_Suleimanov@vniigaz.gazprom.ru

Тезисы. Выполнены расчеты значений коэффициента Джоуля – Томсона на основе термического уравнения состояния Ли – Кеслера – Плёкера как наиболее точного из имеющихся уравнений состояния при исследовании калорических термодинамических характеристик природных газов в закритической области значений давления и температуры. Кроме того, рассчитаны точки Бойля и точки инверсии эффекта Джоуля – Томсона для значений температур, характерных для режимов эксплуатации подводных газопроводов.

Исследование тепловых режимов эксплуатации протяженных подводных газопроводов предполагает среди прочего точный расчет значений коэффициента Джоуля – Томсона, особенно на участках, где температура газовых потоков принимает значение температуры окружающей среды – придонных слоев морской воды или грунтов засыпки при траншейной укладке труб. На этих участках эффект Джоуля – Томсона дает основной вклад в тепловой баланс системы «окружающая среда – стенка газопровода – транспортируемый газ». Соответствующие расчетные погрешности, допущенные при численном моделировании термогидравлических режимов работы газопроводов, могут привести к тому, что на проектной стадии не будут рассмотрены последствия таких потенциально опасных процессов, как возможное обмерзание трубы, ее обледенение, деградация теплых грунтов в основании трубопровода и т.п.

Настоящая работа посвящена расчетам значений коэффициента Джоуля – Томсона на основе термического уравнения состояния, считающегося в мировой технической литературе наиболее точно описывающим PVT¹-зависимость для природных газов в области больших давлений (p) и закритических температур (T), а именно уравнения Ли – Кеслера – Плёкера. Кроме того, были рассчитаны значения точек Бойля и точек инверсии эффекта Джоуля – Томсона для значений температур, характерных для режимов эксплуатации подводных газопроводов.

Известно, что в уравнение энергии процесса транспортировки природного газа входит полный дифференциал удельной энтальпии h :

$$dh = c_p (dT - Ddp), \quad (1)$$

который определяется значениями удельной изобарной теплоемкости c_p и так называемого коэффициента Джоуля – Томсона (D), задаваемого по одному из равенств формулы

$$D = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T. \quad (2)$$

Индекс h у частной производной в формуле (2) означает заданное значение избыточной энтальпии, поскольку абсолютное значение энтальпии по определению

¹ PVT – акроним от *англ.* pressure, volume, temperature (давление, объем, температура).

Ключевые слова: уравнение состояния Ли – Кеслера – Плёкера, расчет коэффициента Джоуля – Томсона, характеристики природного газа, транспорт газа, протяженный подводный газопровод, тепловые режимы эксплуатации, точка Бойля, точка инверсии эффекта Джоуля – Томсона.

неизвестно. Таким образом, рассматриваемая частная производная от температуры по давлению берется для условий процесса, при котором значение избыточной энтальпии остается постоянным.

Коэффициент Джоуля – Томсона можно выразить через удельную c_p , газовую постоянную природного газа R и производную коэффициента сверхсжимаемости Z (см. обобщенное уравнение Клапейрона) по температуре при постоянном давлении:

$$D = \frac{RT^2}{c_p p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p. \quad (3)$$

При выводе уравнения (3) была учтена зависимость внутренней энергии реального газа не только от температуры, но и от давления. При выводе уравнения для коэффициента Джоуля – Томсона авторы [1] пренебрегли зависимостью внутренней энергии реального газа от давления и получили вместо уравнения (3) уравнение

$$D = -\frac{RT}{c_p} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T. \quad (4)$$

На основании расчетов по этой формуле они пришли к выводу, что при температурах, характерных для магистрального транспорта природного газа, эффект Джоуля – Томсона становится отрицательным уже при давлениях порядка 15 МПа и выше. Порядок величины давления, при котором происходит изменение знака коэффициента Джоуля – Томсона, существенно ниже точек инверсии, оцененных ранее в научно-технической литературе (см., например, [2]). Кроме того, если вывод формулы (4) [1] был бы справедливым, то на устьевых штуцерах газовых скважин при дросселировании газа при таких давлениях происходил бы нагрев газа вместо его охлаждения, что противоречит всему опыту газопромысловой практики. Значения коэффициента Джоуля – Томсона, полученные на основании уравнения (4), некорректно описывают процесс дифференциального дросселирования природного газа и, следовательно, вносят погрешности в уравнения теплового баланса газовых потоков в магистральных газопроводах.

С целью уменьшения расчетных погрешностей для вычисления коэффициента Джоуля – Томсона в настоящей работе использовано первое из двух равенств уравнения (2), поскольку в этом случае нет необходимости

использовать значения c_p , так как экспериментальное или расчетное определение изобарной теплоемкости сопряжено с дополнительными погрешностями.

С. Уэйлес на основе анализа большого экспериментального расчетного материала приходит к выводу, что термическое уравнение состояния Ли – Кеслера – Плёкера (ТУС ЛКП) можно считать наиболее точным из всех имеющихся на настоящий момент уравнений состояния, пригодных для расчета фазового равновесия системы пар-жидкость углеводородных систем и таких калорических термодинамических характеристик, как энтальпия, изохорная и изобарная теплоемкости [3]. Кроме того, есть основание считать это уравнение наиболее точным для расчетов коэффициента Z легких углеводородных систем в сверхкритической (по температуре и давлению) области [4, 5].

Основные формульные зависимости ТУС ЛКП представлены Ли и Кеслером в работе 1975 г. [6], а позднее ими предложены модифицированные правила суммирования соответствующих зависимостей для газовых смесей [7]. Рассматриваемое уравнение состояния использует принцип соответственных состояний, когда за основные исходные параметры берутся приведенное давление, приведенная температура и ацентрический фактор (ω) чистых газов или их смесей.

В ТУС ЛКП для газовой смеси, состоящей из n индивидуальных газов, коэффициент Z и избыточная энтропия для заданных значений p и T определяются по алгоритму (А.1)–(В.12), показанному далее.

А. Для заданного состава газа определяются псевдокритическое давление ($p_{кр}$), псевдокритическая температура ($T_{кр}$) и фактор ω : i -е компоненты газа ($i = 1, \dots, n$) задаются значениями критического давления $p_{кр,i}$, критической температуры $T_{кр,i}$, ацентрического фактора ω_i и газовой постоянной R_i , а также своими мольными долями y_i ; далее расчет проводится с использованием последовательности формул ($k = 1$)

$$Z_{кр,i} = 0,2905 - 0,085\omega_i, \quad (A.1)$$

$$v_{кр,i} = \frac{Z_{кр,i} R_i T_{кр,i}}{p_{кр,i}}, \quad (A.2)$$

$$v_{кр,jk} = \frac{1}{8} (v_{кр,j}^{1/3} + v_{кр,k}^{1/3})^3, \quad (A.3)$$

$$v_{кр} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k v_{кр,jk}, \quad (\text{A.4})$$

$$T_{кр,jk} = (T_{кр,j} T_{кр,k})^{1/2} k_{jk}, \quad (\text{A.5})$$

$$T_{кр} = \frac{1}{v_{кр}^{\eta}} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n y_j y_k v_{кр,jk}^{\eta} T_{кр,jk}, \quad (\text{A.6})$$

$$\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i, \quad (\text{A.7})$$

$$p_{кр} = (0,2905 - 0,085\omega) \frac{RT_{кр}}{v_{кр}}, \quad (\text{A.8})$$

где R – газовая постоянная рассматриваемой смеси, рассчитываемая через молярные веса индивидуальных компонентов с помощью аддитивной формулы; значения показателя степени η в общем случае определяются компонентным составом газа. Ацентрический фактор ω газовой смеси рассчитывается по аддитивной формуле.

Полученные значения $T_{кр}$ указывают на то, что характерные для подводных магистральных газопроводов температуры газа, составляющие от минус 20 °С и выше, по меньшей мере на 60 градусов Цельсия превышают криконденсермы транспортируемых природных газов; сказанное справедливо также в отношении значений $p_{кр}$ и криконденбаров. Это означает, что термобарические параметры природного газа, транспортируемого по подводным магистральным газопроводам, находятся глубоко в закритической области.

Б. При заданных значениях p и T определяются значения приведенного давления

$$p_{пр} = \frac{p}{p_{кр}} \quad (\text{B.1})$$

и приведенной температуры газа

$$T_{пр} = \frac{T}{T_{кр}}. \quad (\text{B.2})$$

В. Коэффициент Z определяется с помощью разложения Питцера:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{0,3978} (Z^{(3)} - Z^{(0)}), \quad (\text{B.1})$$

где $Z^{(0)}$ характеризует сжимаемость так называемой «простой» жидкости с нулевым ацентрическим фактором, а второй член правой части (B.1) представляет собой поправку на отклонение от поведения «простой» жидкости; $Z^{(3)}$ характеризует сжимаемость так называемой эталонной жидкости. В ТУС ЛКП используются свои жидкости – «простая» и эталонная, которым соответствуют конкретные значения расчетных параметров, входящих в уравнения (B.4)–(B.12). Так, из (B.1) следует, что в ТУС ЛКП в качестве эталонной жидкости используется н-октан ($\omega = 0,3978$). Что касается «простой» жидкости, то при выводе соответствующих корреляционных зависимостей использовались данные о метане, аргоне и криптоне.

Коэффициенты сверхсжимаемости $Z^{(0)}$ и $Z^{(3)}$ следующим образом выражаются через расчетные величины $v_{пр}^{(0)}$ и $v_{пр}^{(3)}$:

$$Z^{(0)} = \frac{p_{пр} v_{пр}^{(0)}}{T_{пр}}, \quad (\text{B.2})$$

$$Z^{(3)} = \frac{p_{пр} v_{пр}^{(3)}}{T_{пр}}. \quad (\text{B.3})$$

Величины $v_{пр}^{(0)}$ и $v_{пр}^{(3)}$, входящие в левые и правые части уравнений (B.4) и (B.5) соответственно, можно рассчитать методом подбора из следующих уравнений, подобных уравнению состояния Бенедикта – Уэбба – Рубина:

$$\frac{p_{\text{пр}} v_{\text{пр}}^{(0)}}{T_{\text{пр}}} = 1 + \frac{B^{(0)}}{v_{\text{пр}}^{(0)}} + \frac{C^{(0)}}{v_{\text{пр}}^{(0)2}} + \frac{D^{(0)}}{v_{\text{пр}}^{(0)5}} + \frac{0,042724}{T_{\text{пр}}^3 (v_{\text{пр}}^{(0)})^2} \left(\beta^{(0)} + \frac{\gamma^{(0)}}{(v_{\text{пр}}^{(0)})^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma^{(0)}}{(v_{\text{пр}}^{(0)})^2} \right); \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{p_{\text{пр}} v_{\text{пр}}^{(s)}}{T_{\text{пр}}} = 1 + \frac{B^{(1)}}{v_{\text{пр}}^{(s)}} + \frac{C^{(1)}}{(v_{\text{пр}}^{(s)})^2} + \frac{D^{(1)}}{(v_{\text{пр}}^{(s)})^5} + \frac{0,041577}{T_{\text{пр}}^3 (v_{\text{пр}}^{(s)})^2} \left(\beta^{(s)} + \frac{\gamma^{(s)}}{(v_{\text{пр}}^{(s)})^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma^{(s)}}{(v_{\text{пр}}^{(s)})^2} \right). \quad (\text{B.5})$$

Коэффициенты $B^{(0)}$, $C^{(0)}$, $D^{(0)}$ и $B^{(s)}$, $C^{(s)}$, $D^{(s)}$ следующим образом зависят от $T_{\text{пр}}$ и параметров, собранных в табл. 1:

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_{\text{пр}}} - \frac{b_3}{T_{\text{пр}}^2} - \frac{b_4}{T_{\text{пр}}^3}; \quad (\text{B.6})$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_{\text{пр}}} + \frac{c_3}{T_{\text{пр}}^3}; \quad (\text{B.7})$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_{\text{пр}}}, \quad (\text{B.8})$$

причем значения коэффициентов $B^{(0)}$, $C^{(0)}$, $D^{(0)}$ определяются параметрами из 2-го столбца табл. 1, а значения коэффициентов $B^{(s)}$, $C^{(s)}$, $D^{(s)}$ – параметрами из 3-го столбца. Это относится также и к параметрам β и γ , которые берутся непосредственно из табл. 1.

Решив уравнения (B.4) и (B.5) относительно $v_{\text{пр}}^{(0)}$ и $v_{\text{пр}}^{(s)}$ соответственно, находим из (B.2) и (B.3) значения $Z^{(0)}$ и $Z^{(s)}$, что позволяет получить из уравнения (B.1) полный коэффициент сверхсжимаемости Z . Таким образом, полностью определяется PVT-зависимость природного газа в сверхкритическом состоянии.

Избыточная энтальпия Δh определяется через расчетные избыточные энтальпии $\Delta h^{(0)}$ и $\Delta h^{(s)}$ с помощью разложения Питцера, что является прямым следствием линейной зависимости Δh от частной производной коэффициента Z по температуре при постоянном давлении:

$$\Delta h = \Delta h^{(0)} + \frac{\omega}{0,3978} (\Delta h^{(s)} - \Delta h^{(0)}), \quad (\text{B.9})$$

где значения $\Delta h^{(0)}$ и $\Delta h^{(s)}$ определяются по соответствующим уравнениям

$$\frac{\Delta h^{(0)}}{RT_{\text{пр}}} = T_{\text{кр}} \left\{ Z^{(0)} - 1 - \frac{b_2 + 2 \frac{b_3}{T_{\text{пр}}} + 3 \frac{b_4}{T_{\text{пр}}^2}}{T_{\text{пр}} v_{\text{пр}}^{(0)}} - \frac{c_2 - 3 \frac{c_3}{T_{\text{пр}}^2}}{2T_{\text{пр}} (v_{\text{пр}}^{(0)})^2} + \frac{d_2}{5T_{\text{пр}} (v_{\text{пр}}^{(0)})^3} + 3E^{(0)} \right\} \quad (\text{B.10})$$

Таблица 1

Константы УС ЛКП

Константа	Простая жидкость	Эталонная жидкость
b_1	0,1181193	0,2026579
b_2	0,265728	0,331511
b_3	0,154790	0,027655
b_4	0,030323	0,203499
c_1	0,02366744	0,0313385
c_2	0,0186984	0,0503618
c_3	0,0	0,016901
c_4	0,042724	0,041577
$d_1 \cdot 10^4$	0,155488	0,48736
$d_2 \cdot 10^4$	0,623680	0,0740336
β	0,65392	1,226
γ	0,060167	0,03754

$$\text{и } \frac{\Delta h^{(3)}}{RT_{\text{пр}}} = T_{\text{кр}} \left\{ Z^{(3)} - 1 - \frac{b_2 + 2 \frac{b_3}{T_{\text{пр}}} + 3 \frac{b_4}{T_{\text{пр}}^2}}{T_{\text{пр}} v_{\text{пр}}^{(3)}} - \frac{c_2 - 3 \frac{c_3}{T_{\text{пр}}^2}}{2T_{\text{пр}} (v_{\text{пр}}^{(3)})^2} + \frac{d_2}{5T_{\text{пр}} (v_{\text{пр}}^{(3)})^3} + 3E^{(3)} \right\} \quad (\text{B.11})$$

$$\text{при } E = \frac{c_4}{2T_{\text{пр}}^3 \gamma} \left\{ \beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{(v_{\text{пр}}^{(3)})^2} \right) \exp \left(- \frac{\gamma}{(v_{\text{пр}}^{(3)})^2} \right) \right\}. \quad (\text{B.12})$$

Расчетные величины $v_{\text{пр}}^{(0)}$ и $v_{\text{пр}}^{(3)}$, входящие в уравнения (B.10) и (B.11), являются корнями уравнений (B.4) и (B.5) соответственно. Параметры, входящие в уравнения (B.10), (B.11) и формулу (B.12), используются так же, как и ранее: $\Delta h^{(0)}$ и $E^{(0)}$ – см. табл. 1, 2-й столбец; $\Delta h^{(3)}$ и $E^{(3)}$ – см. табл. 1, 3-й столбец.

Алгоритм (A.1)–(B.12) использовался для расчета значений изоэнтальпийного дроссельного коэффициента Джоуля – Томсона в интервале значения температур и давлений, характерных для условий работы подводного магистрального газопровода. В качестве природного газа, транспортируемого по магистральному газопроводу, принималась смесь углеводородных и неуглеводородных газов с молярными долями, %: CH_4 – 95; C_2H_6 – 3; CO_2 – 1; N_2 – 1. Формульные соотношения ТУС ЛКП вместе со значениями определяющих параметров (табл. 2 и 3) являются составной частью программного комплекса PipePhase 9.1. Результаты расчетов, выполненных автором с использованием формул (A.1)–(B.12) и посредством PipePhase 9.1, практически полностью совпадают.

Показатель η в формуле (A.6) берется равным 1 из-за малого отклонения молекулярной структуры рассматриваемого газа от симметричности, о чем свидетельствует малое расчетное значение его ацентрического фактора: $\omega = 0,0155$ [5]. Действительно, максимальный ацентрический фактор рассматриваемого газа имеют молекулы двуокиси углерода CO_2 (0,231), которая обычно входит в состав природных газов в малых объемах. Включение в состав природного газа небольших количеств пропана и бутанов также не привело бы к осязательному росту ацентрического фактора природного газа, сохраняя его значение на уровне $\omega = 0,016 \dots 0,020$. Напомним, что в природных газах с практически симметричными молекулярными структурами (поскольку молекулы основных компонентов природного газа являются неполярными) вклад ван-дер-ваальсовых сил – сил диполь-дипольного притяжения – пренебрежимо мал в балансе действующих сил. Поэтому правила суммирования свойств компонентов, принятые в молекулярно-кинетической теории идеальных газов, в значительной степени сохраняются для транспортируемых по протяженным подводным газопроводам природных газов в закритической области значений параметров.

Таблица 2

Критические параметры и ацентрические факторы компонентов природного газа

Компонент	Молекулярный вес	$T_{\text{кр},i}$, К	$p_{\text{кр},i}$, МПа	Критический удельный объем, м ³ /кг	ω_i
CH_4	16,043	190,55	4,600	0,00617	0,0103
C_2H_6	30,07	306,45	4,884	0,00492	0,0986
CO_2	44,01	304,19	7,381	0,00213	0,231
N_2	28,013	126,25	3,394	0,00322	0,04

Таблица 3

Матрица бинарных взаимодействий k_{ij} компонентов природного газа [5]

	CH_4	C_2H_6	CO_2	N_2
CH_4	1	1,052	0,975	0,977
C_2H_6	1,052	1	0,938	1,082
CO_2	0,975	0,938	1	1,10
N_2	0,977	1,082	1,10	1

Примечание: При проведении расчетов вышеприведенные значения коэффициентов бинарных взаимодействий принимались независимыми от температуры.

Так, для смесей углеводородов значения $p_{кр}$ и $T_{кр}$, рассчитанные по формулам (А.1)–(А.8) и по аддитивным формулам, незначительно отличаются друг от друга. В рассматриваемом случае расчеты $p_{кр}$ и $T_{кр}$ по формулам соответственно (А.8) и (А.6) дают результаты 45,37 бара и 193,95 К, по аддитивным формулам – 46,24 бара и 194,52 К.

В табл. 4 для рассмотренной выше смеси газов (см. табл. 2, 3) приведены значения дифференциального коэффициента Джоуля – Томсона (D) в зависимости от значений давления и температуры газа в интервалах от 6 до 24 МПа и от минус 20 до +30 °С соответственно. Видно, что расчетные значения D отражают известный эффект уменьшения значений коэффициента Джоуля – Томсона с ростом давления.

Понижение температуры неидеального газа в ходе процесса Джоуля – Томсона объясняется тем, что с падением давления газ расширяется и расстояние между молекулами увеличивается, что сопровождается выполнением работы против сил притяжения между молекулами. За счет этой работы при адиабатном процессе уменьшается кинетическая энергия молекул, и, как следствие, понижается температура газа. Поскольку с ростом давления уменьшается коэффициент объемного сжатия газа, то, соответственно, уменьшаются и потери внутренней

энергии при расширении газа, и, следовательно, температура газа понижается на меньшую величину при одинаковом падении давления.

Для оценки влияния роста молекулярного веса газа на коэффициент Джоуля – Томсона рассмотрим более тяжелый природный газ следующего состава, % мольн.: CH_4 – 88; C_2H_6 – 5; C_3H_8 – 2; CO_2 – 3; N_2 – 2 (табл. 5).

Сравнение табл. 4 и табл. 5 показывает, что с ростом давления значения D для «тяжелого» газа уменьшаются быстрее соответствующих значений для «легкого» газа. Это явление связано с тем, что с ростом давления коэффициент объемного сжатия более тяжелого газа уменьшается интенсивнее, и, следовательно, значения коэффициента Джоуля – Томсона для более тяжелого газа уменьшаются более быстрыми темпами.

Помимо коэффициента Джоуля – Томсона автором в закритической области исследованы другие параметры, характеризующие термические и калорические свойства природного газа. В первую очередь, это значение давления, при котором значение Z в обобщенном уравнении Клапейрона при заданной температуре достигает 1. Указанное значение давления можно с определенной условностью назвать точкой Бойля, хотя в термодинамике точкой Бойля принято называть такое значение температуры, при котором второй вириальный коэффициент

Таблица 4

Значения D , °С/бар, для «легкого» газа

T , °С	p , МПа									
	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
–20	0,576	0,513	0,419	0,322	0,242	0,183	0,139	0,106	0,081	0,061
–10	0,530	0,482	0,411	0,322	0,260	0,231	0,159	0,125	0,097	0,76
0	0,489	0,449	0,349	0,331	0,269	0,216	0,173	0,144	0,113	0,088
10	0,462	0,419	0,374	0,323	0,270	0,222	0,182	0,149	0,121	0,098
20	0,419	0,390	0,353	0,311	0,266	0,223	0,187	0,155	0,129	0,106
30	0,388	0,362	0,332	0,305	0,258	0,221	0,187	0,158	0,133	0,112

Таблица 5

Значения D , °С/бар, для «тяжелого» природного газа

T , °С	p , МПа									
	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
–20	0,631	0,551	0,424	0,307	0,223	0,164	0,122	0,091	0,068	0,050
–10	0,580	0,518	0,429	0,332	0,251	0,190	0,146	0,112	0,086	0,065
0	0,535	0,488	0,419	0,340	0,267	0,210	0,164	0,129	0,102	0,079
10	0,493	0,455	0,401	0,338	0,275	0,221	0,178	0,143	0,115	0,092
20	0,455	0,424	0,380	0,328	0,276	0,227	0,187	0,153	0,125	0,101
30	0,418	0,394	0,358	0,315	0,271	0,228	0,189	0,159	0,132	0,109

в вириальном уравнении термического состояния для реальных газов переходит через нулевое значение. В обоих определениях – с некоторым допущением для вириального уравнения состояния – речь идет о том, что в точке Бойля термическое уравнение состояния реального газа совпадает с термическим уравнением состояния идеального газа.

Второй параметр – точка инверсии эффекта Джоуля – Томсона, в которой при заданной температуре коэффициент Джоуля – Томсона при определенном значении давления меняет свой знак на противоположный; при этом охлаждение газа при дросселировании заменяется его нагревом.

Оба отмеченных эффекта находят свое объяснение в молекулярно-кинетической теории и отражают изменения в характере межмолекулярного взаимодействия в реальных газах. При росте критического давления и соответствующем уплотнении газа возрастающую по сравнению с силами притяжения роль в межмолекулярных взаимодействиях начинают играть силы отталкивания. При давлениях, начиная с которых при данной температуре и для данного компонентного состава газа силы отталкивания между молекулами превалируют, меняется характер изменения энтальпии: при переходе через указанное давление энтальпия проходит через минимум и с ростом давления начинает расти. Именно в точке минимума изотермы энтальпии происходит изменение знака

эффекта Джоуля – Томсона, как это следует из второго равенства формулы (2).

При таких расстояниях между молекулярными структурами, когда доминируют силы отталкивания, уменьшение давления приводит к уменьшению потенциальной энергии сил отталкивания, соответствующему увеличению кинетической энергии молекул, и, следовательно, к росту температуры газа, что отвечает отрицательному значению D .

Качественная и в определенной степени количественная оценка условий изменения знака эффекта Джоуля – Томсона может быть получена при анализе уравнения И.Д. ван дер Ваальса, которое в рассматриваемой области высоких значений давления и критических значений температуры может быть использовано в качестве первого приближения при исследовании PVT-зависимости для реальных природных газов (см., например, [8]).

Что касается выявления на молекулярном уровне причин перехода через единичное значение коэффициента сжимаемости газа при росте давления, то с помощью методов статистической физики удастся объяснить только сам факт указанного перехода. При попытке расчета конкретных значений Z для реального газа методами статистической физики возникают непреодолимые – на настоящее время – сложности [9].

В табл. 6 и 7 приведены значения давления инверсии и точек Бойля в зависимости

Таблица 6

«Легкий» природный газ

$T, ^\circ\text{C}$	Давление инверсии, МПа	Точка Бойля, МПа
-20	36,0	37,9
-10	38,3	38,0
0	40,5	37,9
10	42,6	37,6
20	44,4	37,2
30	46,1	36,7

Таблица 7

«Тяжелый» природный газ

$T, ^\circ\text{C}$	Давление инверсии, МПа	Точка Бойля, МПа
-20	34,3	38,3
-10	36,8	38,5
0	39,1	38,5
10	41,2	38,4
20	43,2	38,2
30	45,1	37,8

от температуры газа для «легкого» и «тяжелого» природных газов.

Результаты расчетов свидетельствуют, что:

- точки Бойля в значительно меньшей степени зависят от температуры газа, чем точки инверсии;
- при низких температурах газа точки инверсии располагаются при более низких давлениях, чем соответствующие точки Бойля, а при росте температур первые и вторые меняются местами.

Список литературы

1. Лурье М.В. Особенности теплового расчета магистральных газопроводов с учетом инверсии эффекта Джоуля – Томсона / М.В. Лурье, О.А. Пятакова // Газовая промышленность. – 2010. – № 2. – С. 16–19.
2. Чарный И.А. Основы газовой динамики / И.А. Чарный. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 210 с.
3. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х ч. / С. Уэйлес; пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – Ч. 1. – 304 с.
4. Lia C. Application of Lee-Kesler equation of state to calculating compressibility factors of high pressure condensate gas / Changjun Lia, Wenlong Jia, Xia Wu // Energy Procedia. – 2012. – 2012. – № 14. – С. 112–120.
5. Сулейманов В.А. Рекомендации по проведению термогидравлических расчетов протяженных морских газопроводов / В.А. Сулейманов, Е.А. Караванова // Вести газовой науки: Современные подходы и перспективные технологии в проектах освоения нефтегазовых месторождений российского шельфа. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 3 (14). – С. 192–199.
6. Lee B.I. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states / B.I. Lee, M.G. Kesler // AIChE Journal. – 1975. – № 21. – С. 510–527.
7. Plöcker U. Calculation of high pressure vapor-liquid equilibria from a corresponding state correlation with emphasis on symmetric mixtures / U. Plöcker, H. Knapp, J.V. Prausnitz // Ind. & Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1978. – № 17. – С. 324–332.
8. Румер Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика: учеб. пособие / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Новосибирский университет, 2001. – 608 с.
9. Ландау Л.Д. Теоретическая физика: учеб. пособие для вузов в 10-ти т. Т. V: Статистическая физика. Ч. I / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – 5 изд., стереотип. – М.: Физматлит, 2002. – 616 с.

Calculation of the Joule-Thomson coefficient values using the Lee-Kesler-Plöcker EOS: a case of natural gas transportation through subsea gas mains

V.A. Suleymanov^{1,2*}

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Projektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

² National University of Oil and Gas «Gubkin University», Bld. 1, Est. 65, Leninskiy prospect, Moscow, 119991, Russian Federation

* E-mail: V_Suleimanov@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. The Joule-Thomson coefficient values were calculated on the basis of the thermal Lee-Kesler-Plöcker equation of state as the most accurate of the available EOSs when examining the caloric thermodynamic characteristics of natural gases in the supercritical range of pressure and temperature values. In addition, Boyle points and Joule-Thomson inversion points were calculated for temperature characteristics of underwater natural gas pipeline operating modes.

Keywords: Lee-Kesler-Plöcker equation of state, calculation of the Joule-Thomson coefficient, characteristics of natural gases, gas transportation, extended subsea gas pipeline, thermal operational regimes, Boyle point, Joule-Thomson inversion point.

References

1. LURYE, M.V., O.A. PYATAKOVA. Special thermal design of trunk gas pipelines in the light of the Joule-Thomson effect inversion [Osobennosti teplovogo rascheta magistralnykh gazoprovodov s uchetom inversii effekta Dzhoul'ya – Tomsona]. *Gazovaya Promyshlennost*. 2010, no. 2, pp. 16–19. ISSN 0016-5581. (Russ.).
2. CHARNYY, I.A. *Fundamentals of gas dynamics* [Osnovy gazovoy dinamiki]. Moscow: Gostoptekhizdat, 1961. (Russ.).
3. WALAS, S.M. *Phase equilibria in chemical engineering* [Fazovyie ravnovesiya v khimicheskoy tekhnologii]: in 2 pts. Pt. 1. Translated from English. Moscow: Mir, 1989. (Russ.).
4. LIA, C., W. JIA, X. WU. Application of Lee-Kesler equation of state to calculating compressibility factors of high pressure condensate gas. *Energy Procedia*. 2012, vol. 14, pp. 112–120. ISSN 1876-6102.
5. SULEYMANOV, V.A., Ye.A. KARAVANOVA. Recommendations for thermal and hydraulic calculations for extended sea pipelines [Rekomendatsii po provedeniyu termogidravlicheskiikh raschetov protyazhennykh morskikh gazoprovodov]. *Vesti Gazovoy Nauki*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2013, no. 3 (14): Modern approaches and advanced technologies in projects of development of Russian offshore oil-and-gas fields, pp. 192–199. ISSN 2306-8949. (Russ.).
6. LEE, B.I., M.G. KESLER. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*. 1975, vol. 21, pp. 510–527. ISSN 0001-1541.
7. PLÖCKER, U., H. KNAPP, J.V. PRAUSNITZ. Calculation of high pressure vapor-liquid equilibria from a corresponding state correlation with emphasis on symmetric mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1978, vol. 17, pp. 324–332. ISSN 0196-4305.
8. RUMER, Yu.B., M.Sh. RYVKIN. *Thermodynamics, statistical physics, and kinetics* [Termodinamika, statisticheskaya fizika i kinetika]. Novosibirsk: Izdatel'stvo Novosibirskogo Universiteta, 2001. (Russ.).
9. LANDAU, L.D., Ye.M. LIFSHITS. Theoretical physics [Teoreticheskaya fizika]: in 10 volumes. 5th edition. Moscow: Fizmatlit, 2002, vol. V: Statistical physics [Statisticheskaya fizika], pt. I. (Russ.).