



➤ "РУССКИЙ" SIMULIS И ДРУГИЕ НОВОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ

Правильное определение теплофизических свойств продукта и его агрегатного состояния (свойств и состава фаз) является краеугольным камнем любых технологических расчетов — будь то тепловые и гидравлические расчеты трубопроводов, расчеты систем аварийного сброса, моделирование сложных технологических процессов или расчет и выбор различных видов технологического оборудования. Именно поэтому при развитии своих программ НТП "Трубопровод" уделяет столь большое внимание библиотекам расчета теплофизических свойств и фазового равновесия продуктов (ТФС и ФР), или, как их еще называют, термодинамическим библиотекам. На страницах журнала CADmaster мы

уже рассказывали [1, 2] о термодинамических библиотеках СТАРС и Simulis Thermodynamics, предлагаемых НТП "Трубопровод" и как самостоятельные продукты, и как термодинамические библиотеки программ "Гидросистема", "Предклапан" и "Изоляция". Данная статья рассказывает о тех новых возможностях расчета ТФС и ФР, которые появились у пользователей программных продуктов НТП "Трубопровод" за два года, прошедших с момента последней публикации.

НТП "Трубопровод" предлагает вместе со своими программами технологических расчетов целый набор термодинамических библиотек, охватывающих широкий диапазон продуктов и технологических условий, причем все эти би-

блиотеки непрерывно пополняются и развиваются. Предлагаемые библиотеки можно разбить на три группы:

- специализированные библиотеки для высокоточного расчета ТФС и ФР определенных важных или часто встречающихся продуктов или групп продуктов. Это библиотека расчета свойств воды и водяного пара WaterSteamPro, а также недавно лицензированные НТП "Трубопровод" библиотеки REFPROP и GERG-2008;
- собственные библиотеки общего назначения для расчета ТФС и ФР (разработки НТП "Трубопровод") — библиотеки "Свойства" и "СТАРС";
- наиболее мощный и универсальный инструмент расчета ТФС и ФР в арсенале НТП "Трубопровод" — термодинамическая библиотека Simulis Thermodynamics, разработанная нашим партнером, французской компанией ProSim SA.

Специализированные библиотеки

Библиотека WaterSteamPro (www.wsp.ru) разработана коллективом сотрудников Московского энергетического института, лицензирована НТП "Трубопровод" и поставляется без дополнительной оплаты в составе программ "Гидросистема", "Предклапан" и "Изоляция". Данная библиотека, по нашему мнению, является одной из самых мощных в мире программ расчета свойств воды и водяного пара. Она основана на самых современных методиках и корреляциях IAPWS-IF97 ("Система уравнений для вычисления термодинамических свойств воды и водяного пара в промышленных расчетах 1997 года") Международной ассоциации по свойствам воды и пара (International Association for Properties of Water and Steam — www.iapws.org). Соответствие результатов расчетов с помощью модуля WaterSteamPro данным, рекомендованным Государственной службой стандартных справочных данных (ГСССД Р-776-98), и уравнениям IF-97 IAPWS подтверждено Свидетельством Госстандарта России. Данная библиотека рекомендована РАО ЕЭС для использования в энергетике.

В настоящее время в составе программ НТП "Трубопровод" поставляется выпущенная в 2010 году новейшая версия 6.5 библиотеки WaterSteamPro, включающая расчет ТФС при высоких давлениях и температурах (до 50 МПа и 2000°C) и обеспечивающая улучшенную методику расчета вязкости, поддержку 64-разрядных Windows и другие усовершенствования.

В марте 2013 года НТП "Трубопровод" лицензировала еще две специализированные библиотеки ТФС и ФР — REFPROP и GERG-2008, которые в ближайшее время также предполагается включить в состав программ "Гидросистема", "Предклапан" и "Изоляция" для поставки пользователям без дополнительной оплаты.

Библиотека REFPROP (полное название "Справочная база данных NIST 23" ("Эталонные термодинамические и транспортные свойства сред NIST: REFPROP" [3]) — www.nist.gov/srd/nist23.cfm) разработана Национальным институтом стандартов и технологий США и считается фактически общемировым стандартом, применяемым для высокоточных расчетов физических свойств чистых продуктов и простых смесей для хладагентов, углеводородов и компонентов природного газа. Новейшая, выпущенная в мае 2013 года версия 9.1 библиотеки позволяет рассчитывать ТФС жидких и газообразных продуктов, а также паро-жидкостное равновесие для 121 чистых продуктов (углеводороды, хладагенты, инертные и криогенные газы и др.), 5 "псевдокомпонент" (воздух и фреоны R404A, R407C, R410A, R507A), а также их смесей до 20 компонентов. Рассчитываются как термодинамические свойства и их производные, так и транспортные свойства (вязкость, теплопроводность, поверхностное натяжение, а также диэлектрическая константа, высшая и низшая теплота сгорания). Для ряда чистых продуктов рассчитываются также границы твердой фазы (линии плавления и сублимации).

Библиотека GERG-2008, лицензированная НТП "Трубопровод" у Института энергетики, систем, материалов и инженерной экологии, департамент термодинамики (Институт EMU), при Рурском университете в Бохуме (Германия), представляет собой авторскую реализацию термодинамической библиотеки на основе уравнения состояния GERG-2008 [4, 5], предложенного доктором-инженером профессором В. Вагнером и его коллегами. Данное уравнение состояния обеспечивает наиболее точную (на текущий момент) оценку термодинамических свойств природных газов и других смесей, состоящих из компонентов природного газа. Оно может использоваться для расчета смесей 21 компонента природного газа (12 алканов, водорода, азота, кислорода, монооксида и диоксида углерода, сероводорода, воды, гелия и аргона) в очень широком ди-

апазоне давлений (до 70 МПа) и температур (от 60 до 700 К); при этом охватывает газовую и жидкую фазы, сверхкритическую область и равновесные состояния системы "пар-жидкость". Пользователями данного уравнения и программного обеспечения на сегодняшний день являются более 80 ведущих компаний и университетов, а также государственных научно-исследовательских институтов Германии, Франции, Норвегии, США и других стран. Уравнение GERG-2008 уже оформлено как проект стандарта ИСО (ISO 20765-2/3) для природных газов (газовой и жидкой фаз, парожидкостного равновесия), который, как ожидается, будет принят до конца этого года. Более подробно о GERG-2008 см.: www.thermo.rub.de/en/prof-w-wagner/software/gerg-2004-gerg-2008.html.

Усовершенствованная версия ПО GERG-2008, которую предполагается включить в программы НТП "Трубопровод", специально оптимизирована для использования в составе ПО для моделирования технологических процессов и расчетов течений в трубопроводах и обеспечивает расчет термодинамических свойств, их производных и парожидкостного равновесия не только по температуре и давлению, но и по другим парам термодинамических параметров, таких как давление и энтальпия или давление и энтропия. Включение библиотеки GERG-2008 в программы "Гидросистема", "Предклапан" и "Изоляция" создаст дополнительные преимущества для пользователей, занятых в сфере добычи, транспортировки и переработки природного газа.

НТП "Трубопровод" станет первым в России разработчиком программного обеспечения, предложившим своим пользователям все возможности и преимущества библиотек REFPROP и GERG-2008.

Собственные библиотеки общего назначения

Данные библиотеки также поставляются без дополнительной оплаты в составе программ "Гидросистема", "Предклапан" и "Изоляция".

Библиотека "Свойства" представляет собой компактную оптимизированную термодинамическую библиотеку, обеспечивающую быстрый расчет теплофизических свойств продуктов (жидкостей либо газов) по составу на основе данных 150 наиболее распространенных индивидуальных веществ. Эта библиотека, разработанная нами много лет назад на

основе уравнения состояния Редлиха-Квонга и других классических корреляций, была первой термодинамической библиотекой, обеспечивавшей работу программ "Гидросистема" и "Предклапан", и поддерживается нами до сих пор. Библиотека СТАРС (поставляемая также и в качестве самостоятельного программного продукта [2]), являющаяся основной предлагаемой нами собственной термодинамической библиотекой, включает базу данных опорных констант, содержащую свыше 1600 индивидуальных веществ, и обеспечивает расчет ТФС и ФР смесей индивидуальных компонент и нефтяных фракций, характерных для нефтепереработки и нефтехимии. Нефтяные фракции (псевдокомпоненты) могут быть заданы как разгонкой по ИТК, так и более простой разгонкой по Энглери с автоматическим пересчетом в разгонку по ИТК. Расчет парожидкостного ФР ведется как по идеальной модели (методики Максвелла, Максвелла-Бонелла, Ашворта), так и по неидеальной модели по методикам для смесей углеводородов, не требующим от пользователя знания бинарных коэффициентов взаимодействия (Чео-Сидер, Грейсон-Стрид). Сравнение результатов расчета по СТАРС с термодинамическими библиотеками HYSYS показало, что расчет по СТАРС обеспечивает для большинства типичных задач нефтепереработки и (частично) нефтехимии точность расчета в пределах 3-5%, чего вполне достаточно для большей части инженерных расчетов.

Работа над данными библиотеками продолжается, в последнее время в них был внесен ряд существенных дополнений и усовершенствований.

Прежде всего это касается расширения возможностей и повышения точности расчета нефтей и нефтепродуктов, в особенности — используемых в России. На основе результатов многолетних экспериментальных исследований, собранных и проанализированных профессором Б. Григорьевым и его коллегами [6, 7], удалось значительно повысить точность расчета в СТАРС вязкости и теплопроводности жидких нефтяных фракций.

В последние версии программ "Свойства" и СТАРС добавлена возможность расчета мазутов по ГОСТ 10585-99 [8]. При этом СТАРС теперь позволяет рассчитывать все предусмотренные данным стандартом основные марки мазутов (топочные мазуты М40, М100, флотские мазуты Ф-5 и Ф-12), причем приближенная оценка теплофизических



свойств возможна даже при минимуме (при одном значении температуры) или полном отсутствии экспериментальных данных по вязкости (рис. 1, рис. 2). Эта возможность уже включена в новейшую версию 3.80 программы "Гидросистема" [10], где она особенно востребована.

Другим важным усовершенствованием стал реализованный в 2011 году в рамках библиотеки "Свойства" расчет ТФС природного газа по методикам, рекомендуемым СТО Газпром 2-3.5-051-2006 [9]. В рамках данной работы библиотека "Свойства" дополнена опорными константами для неона и метантиола (метилмеркаптана), уточнены значения опорных констант некоторых других индивидуальных веществ.

В рамках развития библиотеки СТАРС в программах "Гидросистема" и "Предклапан" был реализован расчет двухфазного паро-жидкостного течения с кипением и конденсацией. Появилась возможность осуществлять расчет энтропии (в том числе на линии насыщения для

индивидуальных веществ), а также расчет изознотропных процессов.

В настоящее время продолжается работа над реализацией в рамках библиотеки СТАРС более точных методов расчета ТФС на линии насыщения для углеводородов.

Кроме того, завершается работа по добавлению в базу данных опорных констант индивидуальных веществ СТАРС уникальных регистрационных номеров индивидуальных веществ по CAS (Chemical Abstracts Service). Это позволит полностью устранить необходимость повторного ввода состава продукта и обеспечит пользователю возможность свободно переключаться в программах "Гидросистема", "Предклапан" и "Изоляция" с расчета по СТАРС на расчет по другим термодинамическим библиотекам (и обратно), а также, в частности, легко проверять, насколько точность расчета ТФС и ФР влияет на итоговые результаты расчета в данных программах.

Simulis Thermodynamics

Термодинамическая библиотека Simulis Thermodynamics компании ProSim SA по сочетанию богатства вычислительных возможностей и мощной методической основы, легкости и простоте использования и интеграции с пользовательскими разработками и программами, гибкости лицензионной политики и доступному уровню цен представляет собой на рынке термодинамических библиотек уникальный продукт, который можно рекомендовать для широкого использования в химической, нефтехимической, нефтегазовой промышленности, энергетике и других отраслях.

Simulis Thermodynamics лицензируется и поставляется как набор СОМ-компонент, легко встраиваемых в программы потенциального пользователя. В частности, конечные пользователи-технологи одним нажатием кнопки могут встроить вызов Simulis Thermodynamics в свои расчеты с использованием MS Excel или MATLAB. С системой поставляется также соответствующее API, позволяющее вызывать функции и сервисы системы из "любительских" и профессиональных программ практически на любых языках программирования, включая Visual Basic, C++, C#, Fortran, Delphi и т.д. (рис. 3).

При этом пользователю предоставляется гибкий выбор уровня сервиса для каждого конкретного случая: от полного вызова калькулятора ТФС и ФР с мощным и удобным встроенным пользовательским интерфейсом, включающим выбор и настройку используемых единиц измерения (рис. 4), создание и просмотр результатов расчета в виде таблиц по различным значениям исходных параметров (рис. 6), построение графиков изменения ТФС (рис. 5) и фазовых диаграмм, до вызова конкретной функции расчета отдельного свойства или расчета ФР (рис. 8). В состав системы входит набор примеров, демонстрирующих использование Simulis Thermodynamics в процессе выполнения в среде MS Excel расчетов насосов, теплообменников, систем аварийного сброса и др. Авторы имели возможность воочию убедиться в простоте и удобстве применения Simulis Thermodynamics, выполняя в MS Excel расчеты сброса многофазных сред через предохранительные клапаны для

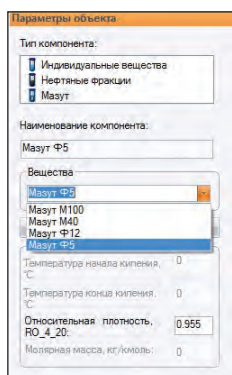


Рис. 1

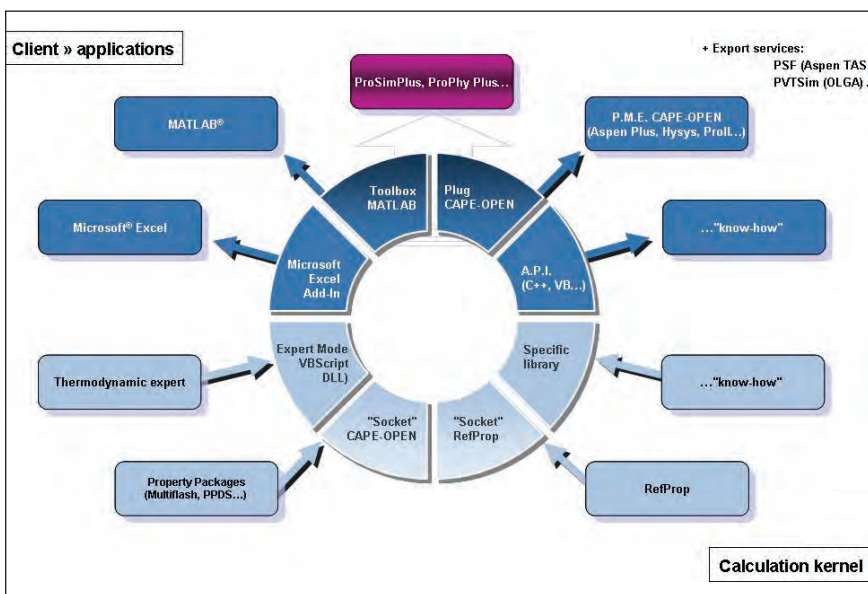


Рис. 3

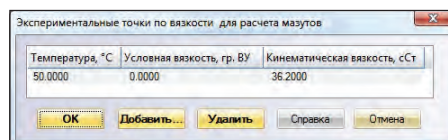


Рис. 2

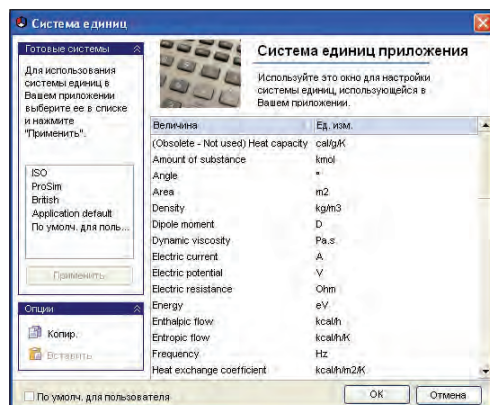


Рис. 4

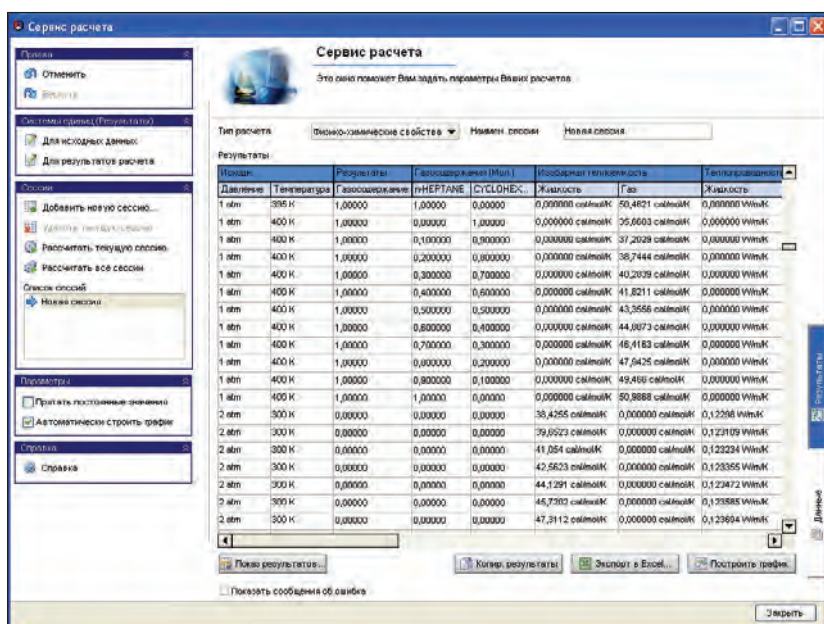


Рис. 5

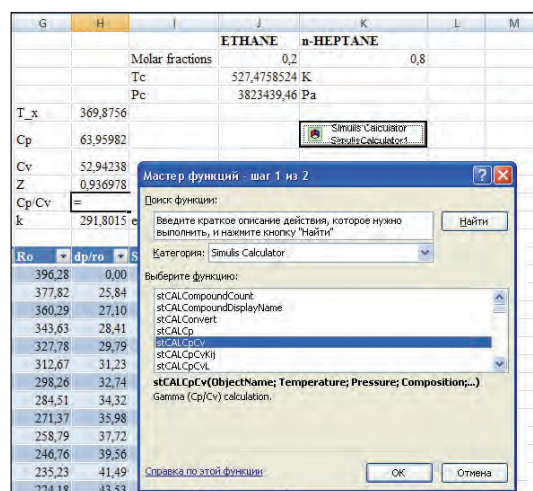


Рис. 7

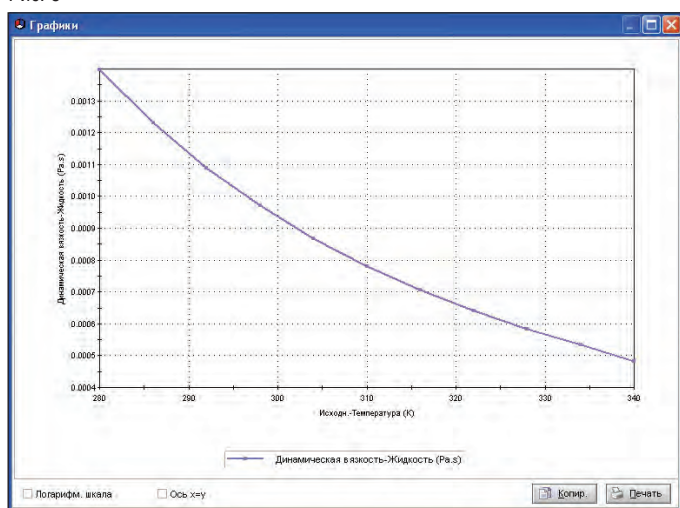


Рис. 6

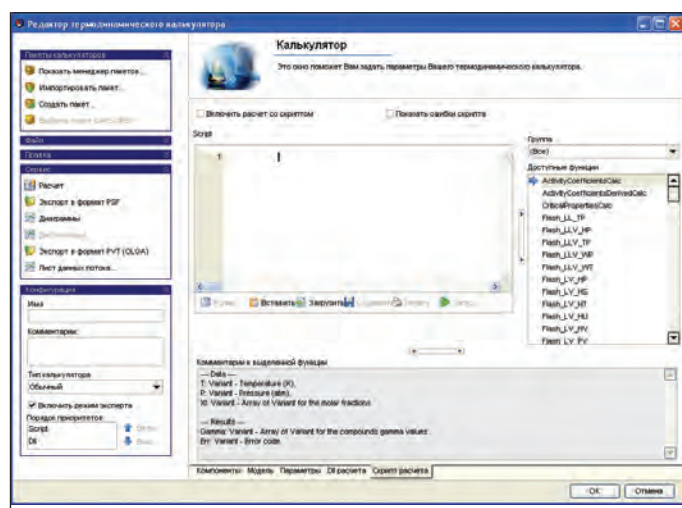


Рис. 8

новых международных нормативных документов. Пользователь может не только вызвать Simulis из своих программ, но и дополнить его собственными специальными модулями и алгоритмами, которые будут вызываться системой в процессе расчета и обработки результатов (так называемый режим "Expert mode"). Простые функции могут быть написаны на Visual Basic во встроенном интерпретаторе (рис. 7), более сложные можно подключить как самостоятельные DLL-библиотеки, написанные на C++, Fortran или других языках программирования, при этом по-прежнему сохраняя возможность вызова нужных программисту функций Simulis.

Важным преимуществом Simulis Thermodynamics является поддержка им стандарта CAPE Open Thermo¹, причем двухсторонняя — как в качестве провайдера расчетов ТФС и ФР (Thermo Plug), так и в качестве вызывающей их программы (Thermo Socket). Это означает, что Simulis Thermodynamics напрямую, без всякого дополнительного программирования, может быть вызван для расчета ТФС и ФР из любых совместимых со стандартом CAPE Open Thermo Socket программ, и сам он может вызывать любые совместимые с CAPE Open Thermo Plug системы расчета ТФС и ФР. Такая возможность уже протестирована разрабатчиком для систем моделирования технологических процессов Aspen Plus,

Aspen HYSYS, PRO/II, UNISIM, системы расчета и проектирования теплообменников HTRI, систем расчета ТФС и ФР Aspen Properties, Infochem Multiflash, PPDS и др. (рис. 9). Помимо прочего, это позволяет НТП "Трубопровод", недавно ставшему ассоциированным членом CO-LaN², обеспечить доступ пользователям программ "Гидросистема" и "Предклапан" через Simulis Thermodynamics к расчетным возможностям не только самой Simulis, но и совместимых с ним по стандарту CAPE Open Thermo других систем расчета ТФС и ФР (Aspen Properties, Infochem Multiflash, PPDS и др.). Лицензионная политика ProSim SA позволяет приобрести временные и постоянные

¹ Подробнее о стандарте CAPE Open рассказывается по адресу: www.colan.org.

² См. www.colan.org/News/Y11/news-1115.htm.



ные, локальные и сетевые лицензии системы, в том числе с возможностью их временного изъятия из пула сетевых лицензий для работы дома и в командировке. Разумеется, предусмотрены оптовые скидки, а также подписка на программу технической поддержки и обновления. При этом стоимость лицензий и услуг находится на уровне другого предлагаемого НТП "Трубопровод" программного обеспечения для технологических расчетов, что позволяет формировать для клиентов выгодные по соотношению цены и возможностей интегрированные решения. За три года, прошедших с начала дистрибуции данного программного продукта в России, Украине, Беларуси и Казахстане, НТП "Трубопровод" совместно с ProSim SA проделал большую работу по его адаптации к требованиям русскоязычного рынка. Первый этап этой работы был завершен в начале 2013 года, когда была выпущена новая версия программы, поставляемая с пользовательским интерфейсом на трех языках: английском, французском и русском. Дальнейшие версии системы также предполагается поставлять с русскоязычным пользовательским интерфейсом.

Одновременно проводится работа по переводу сопутствующих документов, в частности, документации по работе с программой, примеров использования и книги "Термодинамические модели": они будут доступны на русском языке в последующих версиях Simulis Thermodynamics. Одновременно в ходе модернизации программ "Гидросистема" и "Предклапан" в 2011-2012 годах в них была реализована возможность применения пользователем лицензированной системы Simulis Thermodynamics для расчета ТФС и ФР для решения задач как однофазного, так и многофазного течения, что значительно расширило потенциальные возможности данных программ. Команда разработчиков продолжает совершенствовать данную интеграцию. Наконец, в 2012 году началась успешная эксплуатация Simulis Thermodynamics первыми российскими и украинскими коммерческими пользователями, получившими новую версию программы с русскоязычным интерфейсом. При этом большинство из них использует систему для выполнения расчетов совместно с программами собственной разработки, в

частности, для расчета и проектирования теплообменного оборудования. Simulis Thermodynamics успешно используется также совместно с программой "Гидросистема" в рамках проектных и экспертных расчетов сложных трансферных трубопроводов в группе компаний НТП "Трубопровод" и ЗАО ИПН. Напомним об основных возможностях и методических основах системы, а затем расскажем о тех новых инструментах, которые недавно появились или скоро появятся в Simulis Thermodynamics.

Основные возможности Simulis Thermodynamics

Расчеты в Simulis Thermodynamics основываются на поставляемых вместе с программой базах данных, включающих в общей сложности более 2000 индивидуальных веществ. Для каждого из них в базе может храниться до 125 опорных констант и до 16 температурных зависимостей основных характеристик, таких как теплоемкость, давление насыщенных паров, теплота парообразования и др. Кроме числовых характеристик, для каждого конкретного вещества содержится его химическая формула, описание молекулярной структуры для различных групповых моделей (UNIFAC, PPR78, NRTL PR) и даже ее изображение (рис. 10).

Базы данных индивидуальных веществ открыты пользователям и снабжены удобным и наглядным пользовательским интерфейсом для просмотра и редактирования, а также для создания собственных пользовательских баз данных. Для температурно-зависимых свойств можно просмотреть используемую корреляцию (рис. 11) и графики зависимости от температуры (рис. 12). Более того,

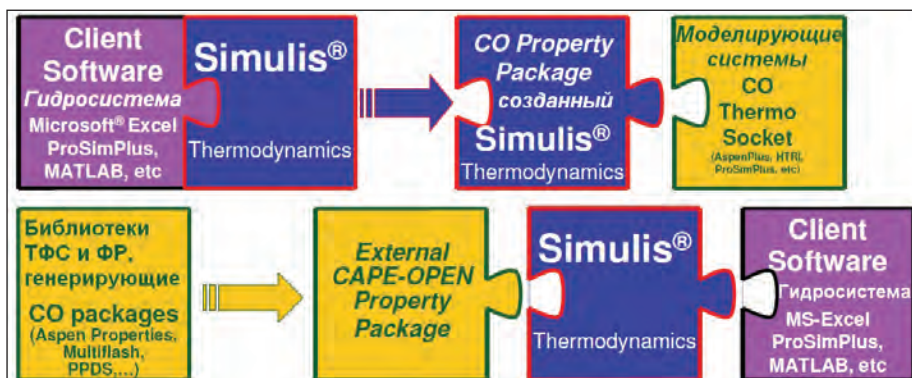


Рис. 9

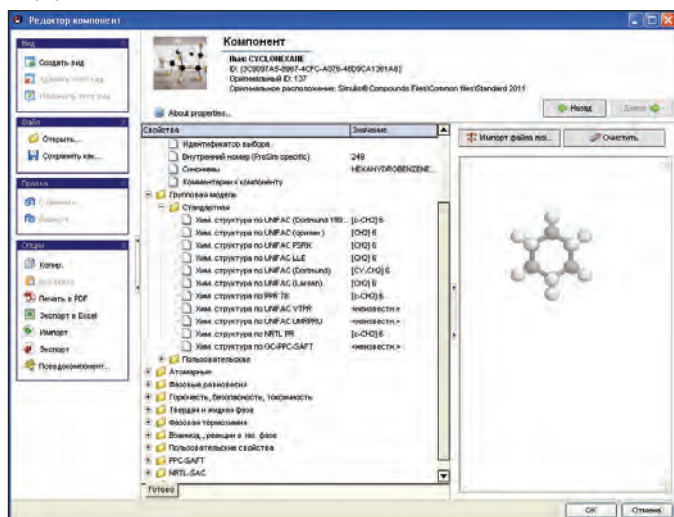


Рис. 10

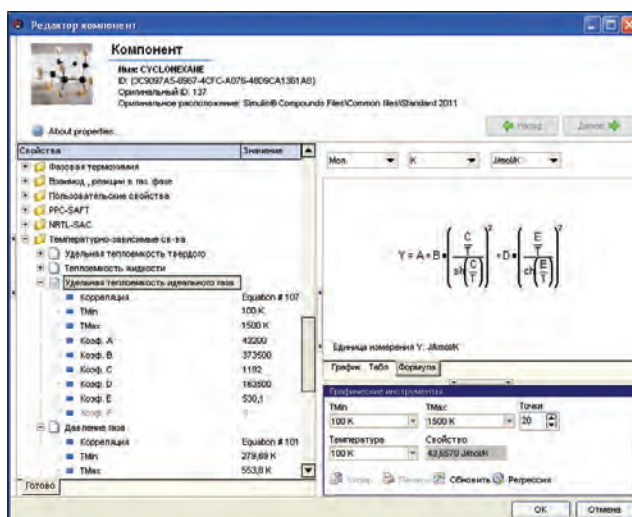


Рис. 11

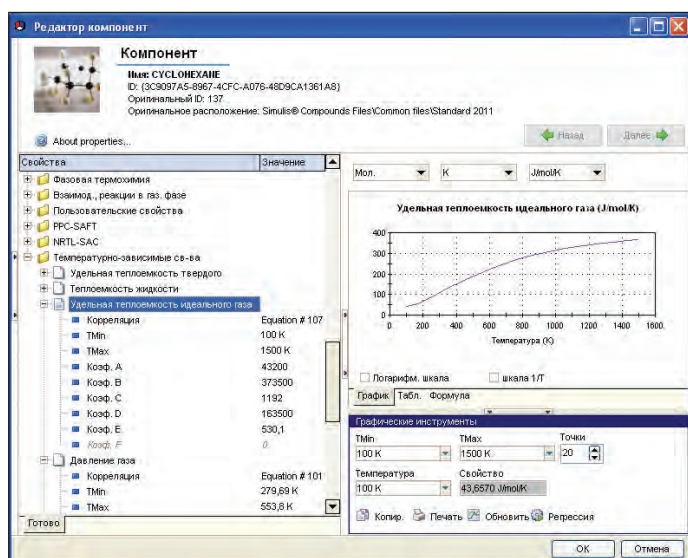


Рис. 12

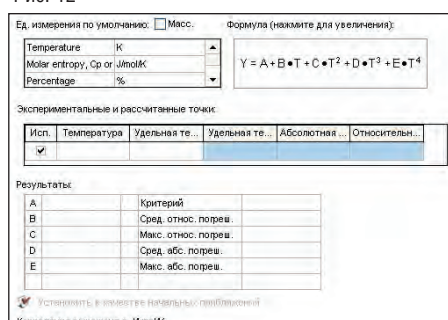


Рис. 13

Редактор баз данных включает инструмент регрессионного анализа, позволяющий подбирать по опытным данным подходящую корреляцию и ее параметры для расчета того или иного свойства в зависимости от температуры (рис. 13). Поиск индивидуальных веществ может вестись по названию или его части, по химической формуле, а также по гомологическому ряду, молекулярной массе и температуре кипения (рис. 14). Вместе с программой поставляются также базы данных коэффициентов бинарного взаимодействия индивидуальных веществ для различных групповых моделей (разновидностей модели UNIFAC, а также методов PPR78 и NRTL PR), которые можно просмотреть и отредактировать с помощью специального редактора (рис. 15). С системой поставляется и уже рассчитанная база данных коэффициентов бинарного взаимодействия. Предусмотрена также возможность предсказания коэффициентов бинарного взаимодействия для методов расчета коэффициентов активности NRTL, Wilson и UNIQUAC на основе групповых моделей (рис. 16). Кроме того, в составе продукта можно задавать нефтяные фракции (так назы-

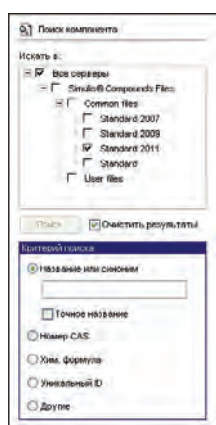


Рис. 14

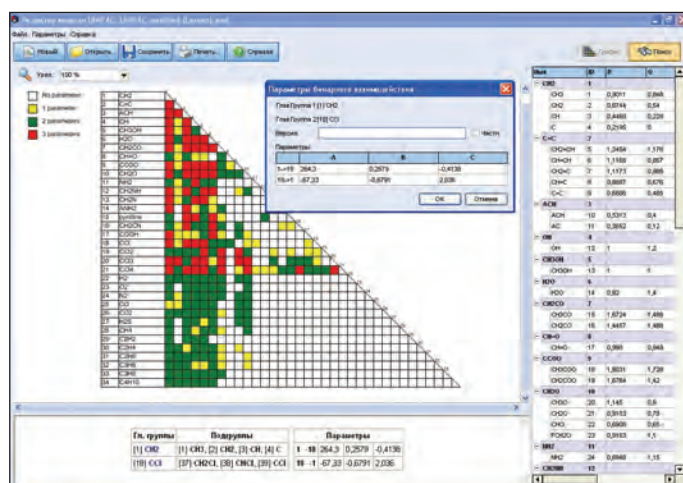


Рис. 15

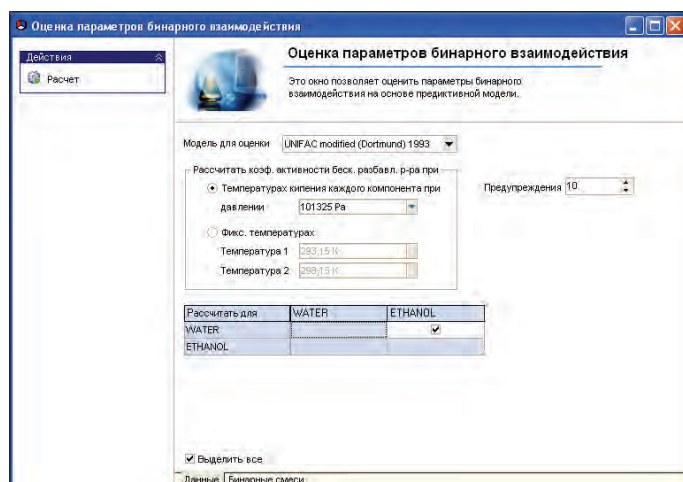


Рис. 16

ваемые "псевдокомпоненты") по температуре их кипения, относительной плотности (либо плотности в градусах API), молекулярной массе, а также характеристическому фактору Ватсона (рис. 17). При этом программа позволяет автоматически рассчитать фракционный состав по различным видам экспериментальных разгонок нефти или нефтепродуктов. Недавно в состав дистрибутива было также добавлено описание методов и корреляций, реализованных в системе для расчета ТФС и ФР нефтяных фракций. Simulis Thermodynamics обеспечивает возможность рассчитать большой набор термодинамических и транспортных свойств продуктов по их мольному или массовому составу: плотность, коэффициент сжимаемости, изобарную и изохорную теплоемкость, внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, скорость звука, коэффициент Джоуля-Томпсона, динамическую и кинематическую вязкость, теплопроводность, коэффициент поверхностного натяжения. При этом одновременно может быть опре-

делена и производная рассчитываемого свойства по давлению, температуре или содержанию одного из компонентов. В случае необходимости можно сразу выполнить расчет фазового равновесия, найти составы фаз и определить величину искомого свойства каждой из фаз. Simulis Thermodynamics предоставляет пользователю широчайшие возможности решения задач фазового равновесия. Для равновесия пара (или газа) и жидкости система позволяет рассчитать содержание и состав фаз по любым парам термодинамических параметров давления, температуры, мольного объема, энтальпии, энтропии и внутренней энергии продукта, а также по мольной доле отгона и давлению или температуре. Можно рассчитать также давление точки кипения или точки росы по температуре, и наоборот. Возможен расчет и вывод таких вспомогательных характеристик, как фугитивность (летучесть) и коэффициенты активности компонентов смеси, коэффициенты равновесия, в том числе и их производных по давлению, темпе-

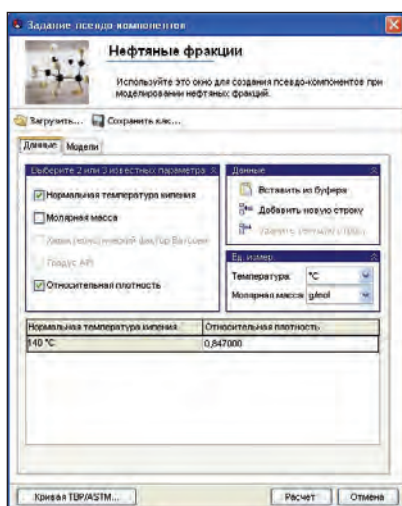


Рис. 17

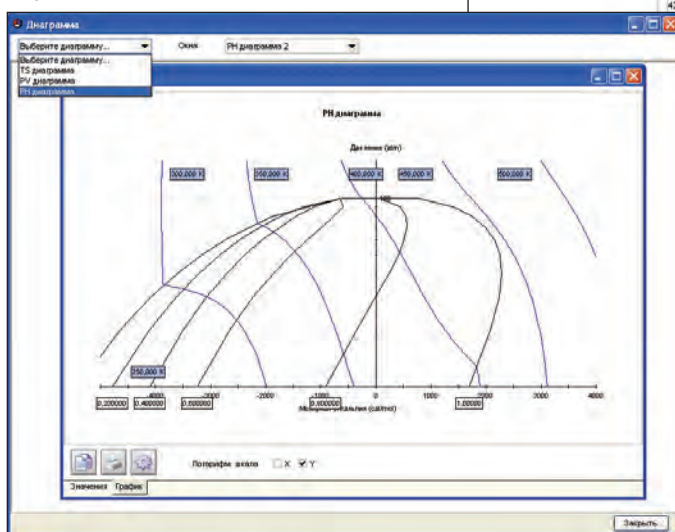


Рис. 19

ратуре или содержанию одного из компонентов.

По результатам расчета Simulis Thermodynamics способна самостоятельно строить фазовую диаграмму (границу двухфазной области — так называемый "Envelope" (рис. 18)) в координатах давления и температуры, а также фазовые диаграммы в координатах температура — энтропия, давление — мольный объем и давление — энтальпия (рис. 19).

Кроме того, система позволяет проводить расчет фазового равновесия двух несмешивающихся жидкостей, определяя по температуре и давлению составы и содержание фаз. Рассчитываются также коэффициенты фазового равновесия и их производные по давлению, температуре или содержанию одного из компонентов.

Предусмотрен и расчет фазового равновесия трехфазных систем с одной газовой

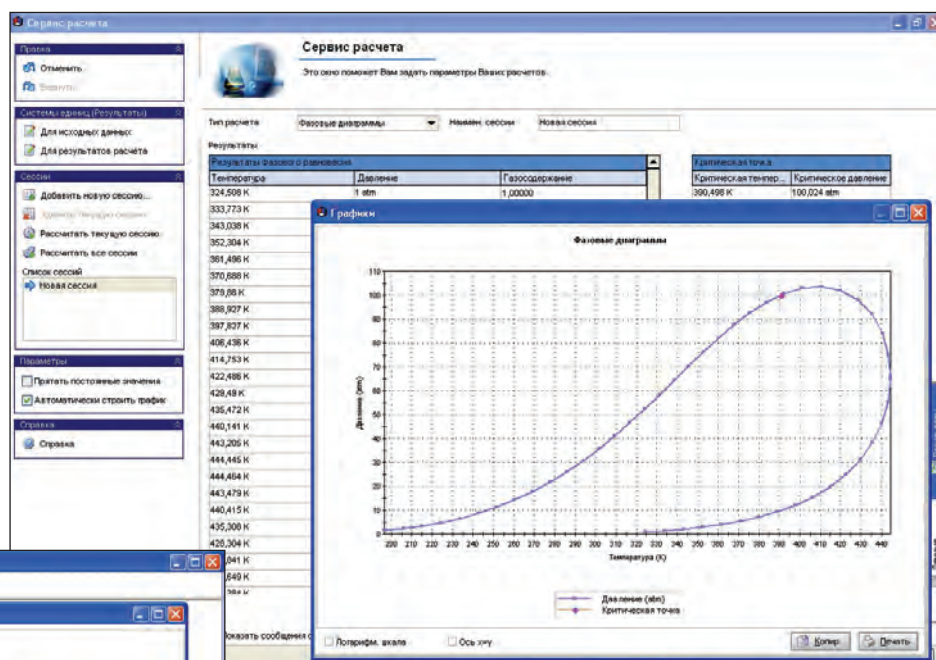


Рис. 18

фазой и двумя несмешивающимися жидкими фазами, весьма распространенных при добыче и транспортировке нефти и газа. Рассчитываются содержание и состав фаз по температуре и давлению, а также по давлению и энтальпии или по мольному газосодержанию и давлению или температуре.

Наконец, вместе с системой поставляется отдельное приложение, решающее такую важную для технолога задачу, как анализ процесса дистилляции тройных (трехкомпонентных) смесей. Это приложение использует топологическую классификацию тернарных диаграмм дистилляционных линий, разработанную российской научной школой и ее последователями. Определяются все азеотропы тройной смеси и их свойства, границы областей диаграммы дистилляции, строится тернарная диаграмма и различные характеризующие ее точки и линии (рис. 20). При этом может учитываться и рассчитываться возможное разделение жидкой фазы на две несмешивающиеся жидкости.

Методические основы Simulis Thermodynamics

Описанные выше широкие возможности Simulis Thermodynamics по расчету ТФС и ФР опираются на надежную со-

временную методическую основу. Система предоставляет пользователю большой набор расчетных методов, из которых тот сам может выбрать наиболее подходящие для расчета ТФС и ФР индивидуальных продуктов и их смесей (рис. 21), а также нефтяных фракций (рис. 22). Документация и справка по системе содержат соответствующие рекомендации; кроме того, консультации по выбору методов являются частью услуг технической поддержки MUTS (Maintenance, Update and Technical Support Service), предоставляемых разработчиком.

Рассмотрим подробнее, какие методики расчета предоставляют пользователю разработчики Simulis Thermodynamics. Транспортные свойства смесей (вязкость, теплопроводность, поверхностное натяжение) рассчитываются по классическим правилам смешения, а также по признанным методикам Dien-Stiel и Ely-Hanley (TRAPP³). Специальные методики используются для нефтепродуктов, а также для смесей углеводородов с водой.

Расчет термодинамических свойств и фазовых равновесий базируется на уравнениях состояния продукта, связывающих его давление, температуру и мольный объем. В качестве таковых пользователь Simulis Thermodynamics имеет возможность применить разнообразные общепризнанные уравнения, среди которых:

- кубические уравнения состояния Редлиха-Квонга RK (Redlich-Kwong), Соаве-Редлиха-Квонга SRK (Soave-

³ Transfort Property Prediction method.

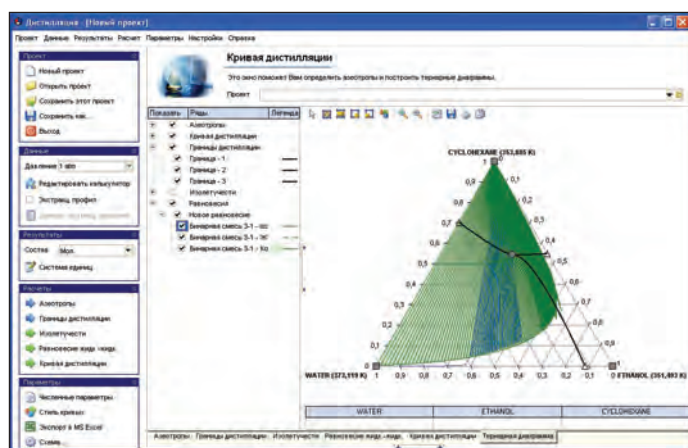


Рис. 20

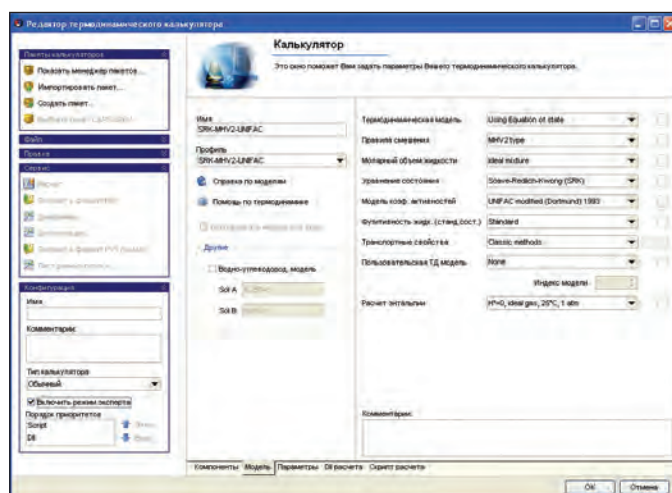


Рис. 21

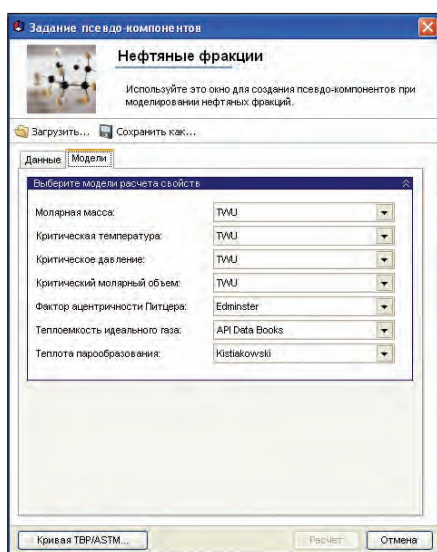


Рис. 22

- Redlich-Kwong), Пенга-Робинсона PR (Peng-Robinson), модифицированное Пенга-Робинсона PR78 (Peng-Robinson 1978);
- уточненные модификации уравнений SRK, PR и PR78, предложенные Boston и Mathias (уравнения SRKBM, PRBM, PR78BM);
 - уточненная модификация уравнения SRK, предложенная Mathias и Correan;
 - специальная модификация уравнения SRK, предложенная Kabad и Danner и усовершенствованная Twu и Bluck (SRK KD88) для смесей воды и углеводородов;
 - усовершенствованные уравнения состояния на основе широко известного уравнения Бенедикта-Вебба-Рубина (Benedict-Webb-Rubin) — уравнение LK (Lee-Kesler), уравнение LKP (Lee-Kesler-Plocker), урав-

нение BWRS (Benedict-Webb-Rubin-Starling-Nishiumi).

Применение любого из перечисленных выше уравнений к тому или иному конкретному веществу требует знания только⁴ его критических параметров (критической температуры и давления, а для уравнения BWRS — критической плотности и коэффициента сжимаемости) и коэффициента ацентричности Питцера. Эти данные содержатся в базе данных индивидуальных компонент, предоставляемой с системой. Для смесей применяются классические правила смешения, в которых параметры уравнений могут быть определены по данным входящих в смесь индивидуальных компонент и (для уравнений SRK, PR, PR78, SRKBM, PRBM, PR78BM, LKP, BWRS) коэффициентам бинарного взаимодействия компонентов. Последние определяются по экспериментальным данным и задаются пользователем или берутся из базы данных системы.

Расчет всех термодинамических величин с использованием одного из вышеперечисленных уравнений как для газовой, так и для жидкой фазы позволяет решать задачи фазового равновесия для широкого диапазона температур и давлений, в том числе (при использовании коэффициентов бинарного взаимодействия) и для неидеальных смесей. Однако данный подход плохо работает со смесями, проявляющими сильно неидеальное поведение, содержащими полярные или взаимодействующие компоненты.

Для решения задач ФР таких смесей Simulis Thermodynamics предлагает иной, хорошо зарекомендовавший себя

метод, основанный на использовании при расчете термодинамических характеристик жидкой фазы на основе не уравнения состояния, а так называемых коэффициентов активности компонент, характеризующих отклонение поведения смеси от идеального. Для расчета коэффициентов активности программа позволяет применять различные хорошо зарекомендовавшие себя корреляции:

- уравнение Маргулиса (Margules);
- уравнения регулярной модели Скэтчарда-Гильдебранда (Scatchard-Hildebrand);
- модель Вильсона (Wilson) и ее модификация DECHEMA;
- модель двух несмешивающихся жидкостей NRTL (Non Random Two Liquids);
- модель UNIQUAC (UNIversal QUasi Chemical).

Модели NRTL и UNIQUAC особенно популярны и широко и успешно используются для расчета равновесия жидкость — пар и жидкость — жидкость.

Описанные выше подходы (как на основе уравнений состояния, так и на основе коэффициентов активности) для расчета ФР неидеальных смесей требуют знания соответствующих специальных параметров бинарного взаимодействия, которые должны быть заданы пользователем либо взяты из предоставляемой с системой базы данных. Эти коэффициенты могут быть получены расчетчиком далеко не всегда.

Для решения данной проблемы в последние годы активное развитие получили так называемые групповые модели (или методы групповых составляющих), позволяющие рассчитать параметры бинарного вза-



⁴ Для уравнения SRK KD88 необходимо также знать нормальную температуру кипения; модификация SRK, предложенная Mathias и Correan, требует дополнительных данных о линии насыщения.



имодействия или коэффициенты активности по характеристикам и взаимодействию различных структурных групп в молекулах индивидуальных веществ. Это обеспечивает возможность расчета ФР для широкого круга продуктов без необходимости привлечения дополнительных экспериментальных данных.

Другой проблемой является то, что описанные выше подходы к расчету ФР даже в комплексе не охватывают всего разнообразия продуктов и параметров: применение только уравнений состояния с классическими правилами смешения не позволяет рассчитывать сильно неидеальные смеси, а подход на основе коэффициентов активности неудовлетворительно работает для высоких давлений. Стремление совместить преимущества обоих подходов вызвало к жизни так называемые комплексные правила смешения, впервые предложенные Гуроном (Huron) и Видалом (Vidal) в 1979 году и в дальнейшем усовершенствованные Михельсеном (Michelsen) и другими исследователями. Данные правила, применимые для кубических уравнений состояния, позволяют рассчитывать параметры последних для смесей через их избыточную свободную энергию при нулевом или атмосферном давлении, которая, в свою очередь, определяется через модели коэффициентов активности. Тем самым обеспечивается возможность расчета ФР сильно неидеальных смесей с полярными компонентами в значительно более широком диапазоне давлений и температур.

Simulis Thermodynamics предлагает пользователю целый набор готовых к применению групповых моделей и комплексных правил смешения, которые могут быть использованы как самостоятельно, так и (наиболее эффективно!) совместно.

Прежде всего, это различные варианты групповой модели UNIFAC (The UNiversal Functional Activity Coefficient method), предложенной в 1975 году Фреденслундом (Fredenslund), Джонсом (Jones) и Праусницем (Prausnitz) и активно развиваемой многими исследователями, в том числе в рамках консорциума UNIFAC⁵. Simulis Thermodynamics поддерживает как оригинальный вариант UNIFAC, так и его усовершенствованные модификации, более точно учитывающие зависимость коэффициентов активности от температуры — Modified Dortmund, Modified Lyngby (Larsen),

PSRK, — а также вариант UNIFAC LLE, настроенный на расчет ФР жидкость — жидкость.

Групповые модели UNIFAC могут использоваться как самостоятельно, так и для предсказания коэффициентов бинарного взаимодействия методов расчета коэффициентов активности NRTL, Wilson и UNIQUAC. Опыт показывает также эффективность их применения в сочетании с комплексными правилами смешения MHV1, MHV2 и PSRK. Правило MHV2 (Modified Huron-Vidal) является усовершенствованным вариантом MHV1 и рекомендуется к совместному использованию с групповыми моделями Modified Lyngby (Larsen) или Modified Dortmund. Правило PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) разработано для применения совместно с моделью UNIFAC PSRK; считается, что оно лучше работает при высоких давлениях и может распространяться на более широкий круг продуктов, в том числе — на смеси с компонентами при температуре выше критической. В качестве уравнения состояния используется SRK с модификацией Mathias и Copeman.

Для более точного расчета ФР водно-углеводородно-гликольных смесей в системе реализована разработанная Neau групповая модель NRTL-PR с соответствующим комплексным правилом смешения уравнения состояния PR78.

Simulis Thermodynamics включает также групповую модель PPR78 (Predictive Peng-Robinson 1978), позволяющую рассчитывать коэффициенты бинарного взаимодействия для уравнения состояния PR78. Данная модель, предложенная в 2004-м и активно развиваемая в последние годы, обеспечивает возможность рассчитывать смеси предельных, ароматических и циклических углеводородов с углекислым газом, азотом и сероводородом.

Наряду с описанными выше термодинамическими моделями общего назначения Simulis Thermodynamics включает также набор моделей для более точного расчета тех или иных специальных групп продуктов, в том числе:

- воды и водяного пара;
- смесей углеводородов с водой (модели Chao-Seader и Grayson-Streed);
- растворов электролитов, в том числе — водных растворов солей, кислот и щелочей;
- водных растворов сильных кислот (соляной, азотной, серной, плавиково-

вой, бромоводородной, йодоводородной);

- смесей формальдегидов с водой и метанолом;
- криогенных продуктов (включая жидкие водород, гелий, кислород, азот и метан);
- смесей водорода, дейтерия и трития.

Таким образом, Simulis Thermodynamics базируется на надежной и современной методической базе, позволяющей с достаточной для практических целей точностью рассчитывать широчайший круг продуктов.

Новые возможности Simulis Thermodynamics

В последнее время ProSim SA в сотрудничестве с другими научными центрами, занимающими лидирующие позиции в области термодинамики и расчетов фазовых равновесий, работает над дальнейшим развитием методической основы и расширением расчетных возможностей Simulis Thermodynamics.

Из новых возможностей последней версии наиболее важной и перспективной представляется реализация (в сотрудничестве с ведущим французским исследовательским центром IFP) уравнения состояния PPC-SAFT (Polar Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory) вместе с соответствующей групповой моделью GC-PPC-SAFT (данные для которой для многих чистых веществ теперь поставляются в БД программы (рис. 23)).

Уравнение состояния SAFT (в различных его разновидностях) в последнее время привлекает все большее внимание исследователей, поскольку (в отличие от уравнений состояния, перечисленных в статье ранее) позволяет при предсказании термодинамического поведения учесть тонкие аспекты взаимодействия молекул, не сводящиеся к Ван-дер-Ваальсовскому притяжению и отталкиванию. Речь идет о так называемых ассоциирующих связях, то есть о взаимодействии между отдельными частями различных молекул (или даже отдельными частями внутри молекулы). Наиболее типичный и частый пример такого взаимодействия — водородные связи. Такое взаимодействие весьма значимо для полимеров, синтетических и природных высокомолекулярных соединений, веществ с гидроксильными группами, спиртов, воды и других веществ и приводит к тому, что модель ФР становится существенно неидеальной.

В частности, реализованный в Simulis Thermodynamics вариант PCC-SAFT



⁵ См. сайт консорциума: <http://unifac.ddbst.de>.

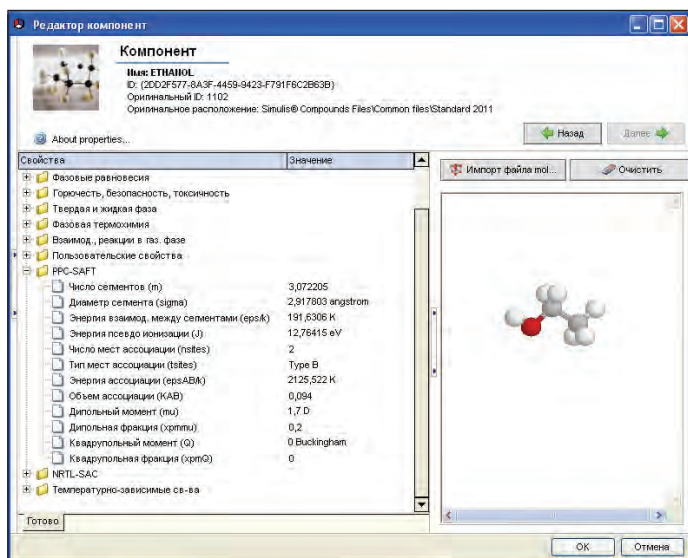


Рис. 23

и групповой модели позволяет весьма эффективно решать задачи расчета как паро-жидкостного ФР, так и ФР жидкость — жидкость (для несмешивающихся жидкостей) для углеводородов и кислородсодержащих веществ (спиртов, кислот, эфиров, кетонов). Такие продукты характерны как для процессов нефтехимии, так и для пищевой промышленности и производства биотоплива, поэтому важность этой новой возможности программы трудно переоценить.

Среди других недавно реализованных улучшений:

- расширенная модель NRTL для более точного описания смесей полярных веществ при умеренных давлениях;
- дополнительные корреляции для расчета:
 - плотности жидкости (Rackett/Campbell-Thodos),
 - вязкости жидкости (Andrade),
 - вязкости, теплопроводности и поверхностного натяжения водных растворов (корреляции Laliberté, Jamieson-Thudore, Dutcher).

В ближайшее время в Simulis Thermodynamics ожидается еще ряд существенных усовершенствований. Будет реализована Søreide методика и Whitson по расчету смесей углеводородов с морской водой, основанная на модификации уравнения состояния PR. Она позволяет корректно учесть растворимость углеводородов в морской воде и, наоборот, соленой воды в жидких углеводородах, в том числе при высоких давлениях и температурах. Это предоставит возможность выполнять расчеты ТФС и ФР при моделировании процессов добычи в нефтегазовых месторожде-

ниях, в том числе подводных.

Предполагается также реализовать так называемые кубические уравнения состояния с поправкой удельного объема, в частности — уравнение состояния VTPR (Volume-translated Peng-Robinson), позволяющее достаточно точно описывать зависимость удельного объема от давления и температуры как для газовой, так и для

жидкой фазы. Это позволит соединить возможность использования метода групповых моделей UNIFAC с преимуществами использования единого уравнения состояния для расчета в широком диапазоне давлений и температур.

Идет работа по реализации нового предложенного Wong и Sandler комплексного правила смешения, которое считается более корректным, чем MHV2, и в некоторых случаях сможет обеспечить более точные и корректные результаты.

Программа будет также дополнена функциями расчета химической и термомеханической экскергии, что облегчит расчет энергетической эффективности процессов и аппаратов.

Наконец, ProSim постепенно начинает наращивать возможности Simulis Thermodynamics по расчету ТФС и ФР с участием твердой фазы. Недавно в программе реализована предложенная Chen и Song модель NRTL-SAC (Nonrandom Two-Liquid Segment Activity Coefficient model), позволяющая предсказывать растворимость твердых веществ на основе характеристик отдельных сегментов их молекул. Ожидается также реализация в программе функций расчета трехфазного равновесия пар — жидкость — твердая фаза по значениям давления и температуры, давления и энтальпии, давления и энтропии.

Таким образом, широкие и постоянно расширяющиеся возможности термодинамических библиотек, предлагаемых НТП "Трубопровод" своим пользователям, создают надежную основу для технологических расчетов трубопроводов и оборудования как с помощью программ НТП "Трубопровод", так и соб-

ственных разработок пользователей. Термодинамика от "Трубопровода" — всегда к вашим услугам!

Литература

1. Корельштейн Л.Б., Лисин С.Ю. Simulis Thermodynamics. Инструмент технолога, который всегда под рукой // CADmaster. — № 3/2011. — С. 94-101.
2. Лисман В.Ф., Степанов А.С. Система автоматизированных расчетов свойств веществ и фазовых равновесий (СТАРС) // CADmaster. — № 3/2003. — С. 40-42.
3. Lemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2013.
4. 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, pp. 3032-3091.
5. Kunz, O., Klimeck, R., Wagner, W., Jaeschke, M. The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures. GERG TM15 2007. Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 6, Nr. 557, VDI Verlag, Düsseldorf, 2007; also available as GERG Technical Monograph 15 (2007).
6. Григорьев Б.А., Богатов Г.Ф., Герасимов А.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций. — М., Изд-во МЭИ, 1999. — 372 с.
7. Григорьев Б.А., Богатов Г.Ф., Ланчаков Г.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций. — М., Изд-во МЭИ, 2007. — 344 с.
8. ГОСТ 10585-99. Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия.
9. СТО Газпром 2-3.5-051-2006. Нормы технологического проектирования магистральных газопроводов.
10. Корельштейн Л.Б., Юдовина Е.Ф., Лисин С.Ю. "Гидросистема" 3.80: мечты сбываются. или работа по просьбам пользователей // CADmaster. — № 3/2013. — С. 72-74.

Сергей Лисин,
Леонид Корельштейн
ООО "НТП Трубопровод"
E-mail: it@truboprovod.ru