

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТОЧНОСТІ РІВНЯНЬ СТАНУ
ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ ПАРАМЕТРІВ ВИТІКАННЯ
ГАЗОВОДНЕВИХ СУМІШЕЙ ЗА УМОВ
ГАЗОРОЗПОДІЛЬНИХ МЕРЕЖ**

Н. В. Копачук , С. Я. Григорський 

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу;
76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15;
тел. +38 (0342) 72-71-38; e-mail: stanislav.hryhorskyi@nung.edu.ua*

З метою створення науково обґрунтованої бази для удосконалення методик розрахунку параметрів витікання газоводневих сумішей проведено кількісну оцінку точності поширених кубічних рівнянь стану. Досліджено адекватність моделей Соаве-Редліха-Квонга (SRK) та Пенга-Робінсона (PR) для визначення фізичних властивостей сумішей в умовах, що відповідають експлуатації газорозподільних мереж. Проведено багатоваріантне термодинамічне моделювання фактора стисливості, показника адіабати та швидкості звуку у програмному комплексі PVTsim Nova. Дослідження виконано для десяти різних компонентних складів природного газу, що враховують варіативність його складу, з мольною концентрацією водню від 0 до 20 %. Розрахунки проведено в діапазоні абсолютних тисків від 0,1 до 1,3 МПа та температур від 243,15 К до 323,15 К. Отримані дані порівняно з еталонними результатами, розрахованими за фундаментальним рівнянням стану GERG-2008. Встановлено, що обидва кубічні рівняння стану забезпечують високу точність для досліджуваних умов. Визначено, що середня відносна похибка для рівняння SRK становить: для фактора стисливості – 0,23 %, для показника адіабати – 2,31 %, для швидкості звуку – 1,11 %. Для рівняння PR відповідні похибки складають 1,04 %, 1,61 % та 0,76 %. Виявлено та кількісно описано ключові закономірності впливу тиску, температури та вмісту водню на досліджувані властивості. Зокрема, встановлено з високим ступенем достовірності апроксимації, що залежність швидкості звуку від відносної густини суміші за фіксованих термобаричних умов є лінійною. Результати дослідження підтверджують, що поширені кубічні рівняння стану є достовірною та адекватною теоретичною основою для розробки нових методик розрахунку виробничо-технологічних витрат газу.

Ключові слова: газоводнева суміш; рівняння стану; фактор стисливості; показник адіабати; швидкість звуку; термодинамічне моделювання; витікання газу.

Вступ

Стратегічний курс на декарбонізацію енергетичного сектору спонукає провідні країни світу до активного пошуку та впровадження альтернативних енергоносіїв, серед яких ключова роль відводиться водню. Одним із найбільш реалістичних сценаріїв на перехідному етапі є поступове додавання водню до природного газу та транспортування утворених газоводневих сумішей існуючою газовою інфраструктурою [1]. Такий підхід дозволяє використовувати розгалужену мережу трубопроводів для постачання більш екологічно чистого палива, проте створює низку значних науково-технічних викликів. В Україні це питання набуває особливої актуальності, оскільки перші практичні експерименти на полігонах операторів газорозподільних мереж вже підтвердили як технічну можливість транспортування таких сумішей, так і наявність проблем, пов'язаних із забезпеченням герметичності та стабільної роботи обладнання [2].

Одним із критично важливих аспектів безпечної експлуатації газорозподільних мереж є точне прогнозування та розрахунок параметрів можливих витоків газу. Ці розрахунки є основою для оцінки ризиків, визначення меж вибухонебезпечних зон та коректного обліку виробничо-технологічних витрат (ВТВ) [3]. Додавання водню до природного газу змінює фізичні властивості робочого середовища, що робить існуючі інженерні методики, розроблені для природного газу, який складається в основному із метану, неточними.

Процес витікання газу є складним термодинамічним явищем, математичний опис якого неможливий без точного знання трьох ключових фізичних властивостей: фактора стисливості Z , показника адіабати κ та швидкості звуку w_s . Ці параметри визначають відхилення поведінки газу від ідеальної, зміну його температури при адіабатному розширенні та швидкість поширення хвиль тиску, що є основою для розрахунку режиму витікання (докритичного чи критичного) та масової витрати [4]. Для розрахунку цих властивостей у більшості програмних комплексів найчастіше використовуються кубічні рівняння стану (EoS), зокрема моделі Соаве-Редліха-Квонга (SRK) та Пенга-Робінсона (PR). Однак їхня точність для газоводневих сумішей, особливо в діапазоні тисків і температур, характерних для газорозподільних мереж, потребує ретельної перевірки відносно еталонних моделей, наприклад, таких як фундаментальне рівняння стану GERG-2008 [5, 6]. Таким чином, виникає науково-практична потреба у кількісній оцінці похибки поширених кубічних EoS, що є необхідною передумовою для створення достовірних методик розрахунку параметрів витікання газоводневих сумішей.

Аналіз сучасних закордонних і вітчизняних досліджень та публікацій

Питання інтеграції водню в існуючі газові інфраструктури активно досліджується як в Україні, так і за її межами, що зумовлює появу знач-

ної кількості наукових та технічних публікацій. Аналіз цих робіт дозволяє виділити кілька ключових напрямків, у яких ведеться дослідження.

Перший напрямок стосується практичних аспектів та експериментальних випробувань транспортування газоводневих сумішей. В Україні піонером у цій галузі стала компанія РГК, яка провела низку натурних експериментів на спеціалізованих полігонах. У роботах [2, 7] детально описано результати перших випробувань з різними концентраціями водню (до 20%), де основну увагу було приділено сумісності існуючого газового обладнання – від побутових приладів до вузлів обліку. Окремим важливим блоком досліджень, представленим у [8], стало вивчення герметичності елементів газорозподільних мереж. Автори експериментально підтвердили, що найслабшими місцями є різьбові з'єднання та ущільнювальні матеріали, де витоки суміші значно перевищують витоки чистого метану. Ці роботи мають високу практичну цінність, оскільки окреслюють коло інженерних проблем, що потребують вирішення.

Другий, більш фундаментальний, напрямок досліджень зосереджений на моделюванні термодинамічних властивостей газоводневих сумішей, оскільки саме вони визначають поведінку газу при транспортуванні, зберіганні та витіканні. У світовій науковій літературі це питання розглядається досить широко. Комплексні оглядові роботи, як-от [9, 10], аналізують, як додавання водню змінює густину, в'язкість, теплоту згоряння та інші ключові параметри. Для їх розрахунку використовуються різноманітні рівняння стану (EoS). У дослідженні [11] проведено детальний порівняльний аналіз точності поширених кубічних EoS (SRK, PR) відносно еталонної моделі GERG-2008, але за умов магістрального транспорту і зберігання газу (пластових умов). Встановлено, що для умов високого тиску кубічні моделі потребують спеціальних коефіцієнтів бінарної взаємодії, тоді як GERG-2008, описаний у [6], забезпечує найвищу точність у широкому діапазоні параметрів.

Третій напрямок безпосередньо пов'язує властивості суміші з практичними інженерними задачами, такими як розрахунок витоків та комерційний облік. Роботи [12, 13] за допомогою чисельного моделювання (CFD) показують, як зміна складу газу впливає на характер та масштаби розсіювання суміші при витокі з трубопроводу. У дослідженнях [14, 15] проаналізовано вплив водню на точність роботи стандартних витратомірів, де доведено, що ігнорування змін у факторі стисливості, показнику адіабати та швидкості звуку призводить до значних похибок в обліку газу. В українському контексті точність розрахунків напряму впливає на визначення обсягів виробничо-технологічних витрат (ВТВ). Водночас, більшість існуючих робіт або використовують складні CFD-моделі, або базуються на ітераційних розрахунках за допомогою повних EoS. Проте відсутні дослідження, що стосуються точ-

ності кубічних рівнянь стану в порівнянні із еталонними чи результатами експериментальних досліджень за умов газорозподільних мереж.

Висвітлення невирішених раніше частин загальної проблеми

Незважаючи на значну кількість досліджень, присвячених тематиці транспортування газоводневих сумішей, залишається низка невирішених проблем, що стосуються точного та водночас практичного визначення їхніх фізичних властивостей. Ці проблеми створюють невизначеність при моделюванні технологічних процесів, зокрема при розрахунку параметрів витікання.

По-перше, існує проблема вибору та верифікації розрахункової термодинамічної моделі для умов газорозподільних мереж. Хоча фундаментальне рівняння стану GERG-2008 забезпечує еталонну точність, його надзвичайна математична складність робить його непрактичним для багатьох інженерних задач. У той же час, поширені кубічні рівняння стану SRK та PR, що є стандартом для більшості програмних комплексів, були розроблені та верифіковані переважно для вуглеводневих систем. Їхня похибка при розрахунку властивостей газоводневих сумішей, особливо в діапазоні низьких та середніх тисків, не є достатньо вивченою та кількісно оціненою. Це створює ситуацію, коли інженери змушені використовувати моделі, точність яких для нових умов експлуатації не є гарантованою.

По-друге, на сьогодні відсутні прості та надійні інженерні моделі для оперативного розрахунку ключових параметрів, необхідних для аналізу процесів витікання. Для швидкої оцінки безпеки та розрахунку технологічних втрат інженерам потрібні не складні ітераційні процедури, а прямі аналітичні залежності (регресійні рівняння). Такі моделі, що дозволяли б швидко розраховувати фактор стисливості, показник адіабати та швидкість звуку для газоводневих сумішей в залежності від тиску, температури та складу, наразі у відкритій науковій літературі відсутні. Всі ці фактори суттєво ускладнюють адаптацію існуючих методик до нових викликів, пов'язаних із прогнозуванням фізичних властивостей суміші природного газу із воднем.

Мета та завдання досліджень

Метою роботи є кількісна оцінка точності та визначення доцільності застосування поширених кубічних рівнянь стану (SRK, PR) для розрахунку ключових термодинамічних властивостей газоводневих сумішей в умовах, що імітують процес витікання із газорозподільних мереж.

Для досягнення поставленої мети було визначено такі завдання:

1. Виконати багатоваріантні розрахунки фактора стисливості, показника адіабати та швидкості звуку для широкого діапазону компонентних складів газоводневих сумішей, тисків та температур з використанням рівнянь стану SRK, PR та еталонної моделі GERG-2008.

2. Провести порівняльний аналіз отриманих результатів та кількісно оцінити похибку кубічних рівнянь стану SRK та PR відносно еталонних даних, отриманих за моделлю GERG-2008.

3. На основі проведеного аналізу обґрунтувати доцільність або визначити межі застосування рівнянь стану SRK та PR для інженерних розрахунків параметрів витікання газодневних сумішей в умовах газорозподільних мереж.

Методика розрахунку фізичних властивостей газових сумішей на основі кубічних рівнянь стану

У світовій практиці нафтогазової інженерії найширшого застосування набули кубічні рівняння стану, зокрема моделі Соаве-Редліха-Квонга (SRK) та Пенга-Робінсона (PR). Завдяки вдалому поєднанню відносно простоти та високої точності для вуглеводневих систем, ці рівняння стану імплементовані у переважну більшість комерційних програмних комплексів (наприклад, Aspen HYSYS, PVTsim Nova, Pipe Sim, OLGA, Leda Flow), що використовуються для моделювання технологічних процесів видобутку, підготовки, транспортування та зберігання вуглеводнів.

Рівняння стану Соаве-Редліха-Квонга (SRK) є кубічним та має такий вигляд:

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v \cdot (v + b)}, \quad (1)$$

де p , T – відповідно абсолютний тиск, Па, та абсолютна температура газу, К; $R^* = 8,31451$ Дж/(моль·К) – універсальна газова стала згідно зі стандартом [18]; v – молярний об'єм газу, м³/моль; a – енергетичний параметр, що враховує сили міжмолекулярного притягання, Па·м⁶/моль²; b – це параметр (так званий “ко-об'єм”), що коригує рівняння стану для реальних газів, враховуючи власний об'єм молекул і сили відштовхування між ними на близьких відстанях, м³/моль.

Термічне рівняння стану Пенга-Робінсона (PR) також є кубічним відносно мольного об'єму (коефіцієнта реального газу) та записується у вигляді:

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v \cdot (v + b) + b \cdot (v - b)}. \quad (2)$$

Параметри a та b розраховуються за певними правилами змішування: класичним (Classical), Гюрона-Відаля (HV) та “кубічне плюс асоціація” (CPA). Але оскільки суміш природного газу з воднем не містить неполярних речовин, то для розрахунків використовується класичне правило

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}, \quad (3)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot b_i, \quad (4)$$

де x_i – мольна частка i -го компонента газової суміші; a_{ij} – перехресний параметр для i -го та j -го компонента газу

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}), \quad (5)$$

k_{ij} – бінарний коефіцієнт взаємодії (BIP), який коригує ідеалізоване уявлення про те, що сила взаємодії між різними молекулами (i та j) є середнім геометричним від сил взаємодії однакових молекул ($i-i$ та $j-j$); a_i , b_i – параметри для i -го компонента газу, розраховуються індивідуально для кожного компонента суміші на основі його критичних властивостей (критичного тиску p_{kp_i} , P_a , та критичної температури T_{kp_i} , K)

$$a_i = \Omega_a \cdot \left(\frac{R^* \cdot T_{kp_i}}{\sqrt{p_{kp_i}}} \right)^2 \cdot \alpha_i(T), \quad (6)$$

$$b_i = \Omega_b \cdot \frac{R^* \cdot T_{kp_i}}{p_{kp_i}}, \quad (7)$$

Ω_a , Ω_b – константи рівняння стану, що разом із параметрами a_i , b_i розраховуються за умови рівності нулю першої та другої часткових похідних абсолютного тиску по молярному об'єму у критичній точці

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right) \bigg|_{T, p=p_{kp}, T=T_{kp}} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right) \bigg|_{T, p=p_{kp}, T=T_{kp}} = 0; \quad (8)$$

$\alpha_i(T)$ – функція, що моделює процес зменшення сил міжмолекулярного притягання зі зростанням температури для i -го компонента газу; N – сумарна кількість компонентів з яких складається газова суміш.

Для рівняння стану SRK величини, що входять до залежностей (6) і (7) мають такі значення:

$$\Omega_a = 0,42748, \quad \Omega_b = 0,08664; \quad (9)$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + (0,480 + 1,574 \cdot \omega_i - 0,176 \cdot \omega_i^2) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{kp_i}}} \right) \right]^2, \quad (10)$$

де ω_i – ацентричний фактор Пітцера для i -го компонента газу, що характеризує геометричну форму молекули та складність міжмолекулярної взаємодії.

Аналогічно для рівняння стану Пенга-Робінсона (PR):

$$\Omega_a = 0,45724, \quad \Omega_b = 0,07780; \quad (11)$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + (0,37464 + 1,54226 \cdot \omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2) \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{кр_i}}} \right) \right]^2. \quad (12)$$

Ацентричний фактор Пітцера ω_i , так само як і критичні тиск $p_{кр_i}$ та температура $T_{кр_i}$, є константою для кожного компонента газу. Це саме стосується бінарного коефіцієнта взаємодії k_{ij} , який дорівнює нулю для взаємодії компонента з самим собою ($i = j$) та у випадку ідеальної взаємодії (використання моделі ідеального газу). При чому, якщо $k_{ij} \neq 0$, це означає, що молекули i та j притягуються одна до одної слабше ($k_{ij} > 0$) або сильніше ($k_{ij} < 0$), ніж передбачає ідеальна модель.

За заданих термобаричних умов, тобто абсолютних тиску p та температури T з рівнянь (1) і (2) із урахуванням правил змішування (3) та (4) визначається молярний об'єм v , а тоді і безрозмірний фактор стисливості газу Z

$$Z = \frac{p \cdot v}{R^* \cdot T}. \quad (13)$$

Показник адіабати (ізоентропний показник) κ визначається через термодинамічні похідні, що описують, як змінюється тиск при стисненні або розширенні газу в процесі зі сталою ентропією (адіабатному і оборотному) S

$$\kappa = -\frac{v}{p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_S. \quad (14)$$

Зазначимо, що для реального газу показник адіабати не є простим відношенням ізобарної c_p та ізохорної c_v теплоємностей ($\kappa \neq c_p/c_v$), як для ідеального газу. Оскільки внутрішня енергія реального газу залежить не тільки від температури, але й від об'єму (або тиску). Коли реальний газ розширюється, він виконує роботу проти внутрішніх сил притягання, що змінює його енергію.

Швидкість розповсюдження звукових коливань у газі, тобто адіабатна (ізоентропна) швидкість звуку в газі обчислюється за формулою

$$w_s = \sqrt{-\frac{v^2}{\mu} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_S} = \sqrt{\frac{\kappa \cdot p \cdot v}{\mu}} = \sqrt{\frac{\kappa \cdot Z \cdot R^* \cdot T}{\mu}}, \frac{\text{м}}{\text{с}}, \quad (15)$$

де μ – молярна маса газової суміші, що визначається за звичайним адитивним правилом із використанням молярної маси індивідуального компонента μ_i та його мольної частки x_i , кг/моль

$$\mu = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \mu_i. \quad (16)$$

Розрахунок ентропії реального газу S за рівняннями SRK та PR виконується за принципом “ідеальний газ + залишкова властивість”. Загальна ентропія S є сумою двох складових

$$S = \sum_{i=1}^N x_i \cdot S_i^{id} + S^{res}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad (17)$$

де S_i^{id} – молярна ентропія для i -го компонента, що підпорядковується моделі ідеального газу, Дж/(моль·К)

$$S_i^{id} = \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{p_i}^{id}}{T} \cdot dT - R^* \cdot \ln \frac{p}{p_{ref}} - R^* \cdot \ln x_i, \quad (18)$$

$c_{p_i}^{id}$ – ізобарна молярна теплоємність ідеального газу для компонента i (задається поліномами четвертого степеню від абсолютної температури), Дж/(моль·К); p_{ref} , T_{ref} – референтні абсолютний тиск та температура, тобто єдиний, чітко визначений набір умов, який використовується як еталон для вимірювання та порівняння фізичних властивостей газів ($p_{ref} = 1 \text{ атм}$, $T_{ref} = 293,15 \text{ К}$); S^{res} – ключова поправка на неідеальність реального газу, що показує різницю між ентропією реального та ідеального газу за однакових умов, Дж/(моль·К)

$$S^{res} = \frac{H^{res}}{T} - R^* \cdot \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln \varphi_i, \quad (19)$$

H^{res} – залишкова масова ентальпія, Дж/(моль·К); φ_i – коефіцієнт фугитивності для i -го компонента суміші.

Наведені у виразі (19) змінні обчислюються за заданих термобаричних умов (p , T) із використанням інтегральних термодинамічних залежностей [16]:

- для рівняння стану SRK

$$H^{res} = R^* \cdot T \cdot (Z - 1) + \frac{1}{b} \cdot \left(T \cdot \frac{da}{dT} - a \right) \cdot \ln \left(1 + \frac{b}{v} \right), \quad (20)$$

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} \cdot (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \cdot \left[\frac{2 \cdot \sqrt{a_i}}{a} \cdot \sum_{j=1}^N x_j \cdot \sqrt{a_j} \cdot (1 - k_{ij}) - \frac{b_i}{b} \right] \cdot \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right), \quad (21)$$

- для рівняння стану PR

$$H^{res} = R^* \cdot T \cdot (Z - 1) + \frac{1}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot b} \cdot \left(T \cdot \frac{da}{dT} - a \right) \cdot \ln \left[\frac{v + (\sqrt{2} + 1) \cdot b}{v - (\sqrt{2} - 1) \cdot b} \right], \quad (22)$$

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} \cdot (Z - 1) - \ln(Z - B) -$$

$$-\frac{A}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot B} \cdot \left[\frac{2 \cdot \sqrt{a_i}}{a} \cdot \sum_{j=1}^N x_j \cdot \sqrt{a_j} \cdot (1 - k_{ij}) - \frac{b_i}{b} \right] \times$$

$$\times \ln \left[\frac{Z + (\sqrt{2} + 1) \cdot B}{Z - (\sqrt{2} - 1) \cdot B} \right], \quad (23)$$

де A та B – безрозмірні форми параметрів a та b відповідно

$$A = \left(\frac{\sqrt{a \cdot p}}{R^* \cdot T} \right)^2, \quad B = \frac{b \cdot p}{R^* \cdot T}. \quad (24)$$

Перевага аналітичних рівнянь стану, SRK та PR, полягає в тому, що вони є повним "математичним рецептом" для флюїду. Як тільки дані рівняння є розв'язаними (визначено Z та v), за допомогою готових аналітичних формул можна обчислити всі необхідні залишкові властивості (наприклад, H^{res} , φ_i , S^{res}), що робить розрахунки швидкими та строгими.

Методика розрахунку фізичних властивостей газових сумішей на основі фундаментального рівняння стану GERG-2008

Багатопараметричні рівняння стану, що базуються на фундаментальному рівнянні для вільної енергії Гельмгольца, є на сьогодні найбільш точним інструментом для опису термодинамічних властивостей флюїдів. Міжнародним стандартом для розрахунку властивостей природного газу та подібних сумішей є модель GERG-2008, затверджена як ISO 20765-2 [17]. Рівняння стану GERG-2008 – це високоточна фундаментальна модель, спеціально розроблена для розрахунку властивостей природних газів та їх сумішей. На відміну від термічних рівнянь SRK та PR, які напряду пов'язують P-V-T параметри, GERG-2008 базується на розрахунку термодинамічного потенціалу – вільної енергії Гельмгольца. Тобто в основі моделі лежить вираз для безрозмірної вільної енергії Гельмгольца α як функції безрозмірної густини δ та оберненої безрозмірної температури τ :

$$\alpha(\delta, \tau) = \alpha^0(\delta, \tau) + \alpha^r(\delta, \tau), \quad (25)$$

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_r(x)}, \quad \tau = \frac{T_r(x)}{T}, \quad (26)$$

де α^0 – внесок ідеального газу, що точно описує властивості суміші в розрідженому стані; α^r – залишкова частина, що враховує міжмолекулярні взаємодії в реальному газі. Залишкова частина є складною емпіричною функцією, що містить десятки коефіцієнтів, підібраних на ос-

нові великого масиву високоточних експериментальних даних для чистих компонентів та їх бінарних сумішей [17]; ρ – молярна густина газу за тиску p та температури T , кмоль/м³; $\rho_r(x)$, $T_r(x)$ – це функції приведення для молярної густини та температури суміші, які залежать лише від мольного складу суміші x , обчислюються за спеціальними правилами змішування із урахуванням критичної молярної густини ρ_{kp_i} і температури T_{kp_i} компонентів газу та відповідних коефіцієнтів бінарної взаємодії [17].

Значущість такого підходу полягає в його термодинамічній повноті та узгодженості. Усі інші термодинамічні властивості – ентальпія, ентропія, внутрішня енергія, ізобарна та ізохорна теплоємності, фактор стисливості, показник адіабати, швидкість звуку, коефіцієнт Джоуля-Томсона – можуть бути отримані шляхом точних термодинамічних співвідношень через диференціювання функції вільної енергії Гельмгольца. Це забезпечує значно вищу внутрішню узгодженість моделі порівняно з кубічними РС [18]. Рівняння GERG-2008 охоплює 21 компонент, включаючи водень (до 40 % мольної концентрації), і використовує складні, емпірично підігнані функції відхилення для бінарних пар для досягнення максимальної точності в широкому діапазоні параметрів (абсолютний тиск до 30 МПа, абсолютна температура від 90 К до 450 К) [17].

Коефіцієнт реального газу розраховується безпосередньо з першої похідної залишкової частини вільної енергії Гельмгольца по густині:

$$Z = 1 + \delta \cdot \alpha_\delta^r. \quad (27)$$

Показник адіабати та швидкість звуку в газовій суміші обчислюються із урахуванням відповідних часткових похідних

$$\kappa = \frac{\alpha_1}{1 + \delta \cdot \alpha_\delta^r} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_2^2}{\tau^2 \cdot \alpha_{\tau\tau} \cdot \alpha_1} \right), \quad (28)$$

$$w_s = \sqrt{\frac{R^* \cdot T}{\mu} \cdot \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2^2}{\tau^2 \cdot \alpha_{\tau\tau}} \right)}, \frac{m}{c}. \quad (29)$$

У формулах (27)-(29) невідомі величини визначаються за такими співвідношеннями:

$$\alpha_1 = 1 + 2 \cdot \delta \cdot \alpha_\delta^r + \delta^2 \cdot \alpha_{\delta\delta}^r, \quad (30)$$

$$\alpha_2 = 1 + \delta \cdot \alpha_\delta^r - \delta \cdot \tau \cdot \alpha_{\delta\tau}^r, \quad (31)$$

$$\alpha_\delta^r = \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_\tau, \quad \alpha_{\delta\tau}^r = \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right) \right)_\delta, \quad \alpha_{\delta\delta}^r = \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta^2} \right)_\tau, \quad (32)$$

$$\alpha_{\tau\tau} = \alpha_{\tau\tau}^0 + \alpha_{\tau\tau}^r = \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \tau^2} \right)_\delta = \left(\frac{\partial^2 \alpha^0}{\partial \tau^2} \right)_\delta + \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2} \right)_\delta. \quad (33)$$

Залежності для часткових похідних (32), (33) є складними поліноміально-експоненціальними функціями, детальний опис яких та числові коефіцієнти із урахуванням коригуючих параметрів наведено в додатках стандарту [17].

Моделювання фізичних властивостей газоводневих сумішей з використанням різних термодинамічних моделей

Наведені алгоритми розрахунку фізичних властивостей реальних газових сумішей за допомогою рівнянь стану є нетривіальною обчислювальною задачею. Навіть для відносно простих кубічних моделей, як-от SRK та PR, визначення об'єму чи фактора стисливості зводиться до розв'язання нелінійного рівняння, що вимагає застосування ітераційних числових методів із урахуванням правил змішування. Ця задача стає на порядок складнішою при використанні фундаментального рівняння стану GERG-2008, яке базується на складному математичному апараті вільної енергії Гельмгольца і містить велику кількість коефіцієнтів для кожного компонента суміші. Така складність унеможливорює ручні розрахунки та вимагає використання спеціалізованих програмних комплексів для проведення багатоваріантних обчислень.

Для спрощення цього комплексного завдання та забезпечення високої точності й надійності результатів, усі термодинамічні розрахунки в даній роботі було виконано з використанням спеціалізованого програмного забезпечення PVTsim Nova.

PVTsim Nova— це провідний програмний комплекс від данської компанії Calsep, що спеціалізується на моделюванні фазової поведінки (PVT – Pressure-Volume-Temperature) та фізичних властивостей пластових флюїдів, газоконденсатних сумішей та природних газів[19]. Цей інструмент є промисловим стандартом в нафтогазовій галузі завдяки своїй точності та широкому функціоналу.

За допомогою комп'ютерної програми PVTsim Nova виконано багатоваріантні розрахунки ключових фізичних властивостей (фактора стисливості, показника адіабати та швидкості звуку) для десяти різних компонентних складів природного газу з поступовим збільшенням мольної концентрації водню від 0% до 20%. Розрахунки проводились з використанням рівнянь стану SRK, PR та еталонної моделі GERG-2008 для подальшого порівняння та оцінки їхньої похибки.

Проби базових складів природного газу без вмісту водню наведено в табл. 1. Дані компонентні склади відповідають Кодексу газотранспортної системи [20] і Кодексу газорозподільних систем [21] та характеризуються варіативністю складових в межах допустимих інтервалів за вказаними нормативними документами.

Таблиця 1. Мольний склад базових зразків природного газу

Газ	Мольна концентрація компонентів для проби газу, %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Азот	1,5816	1,4706	2,0021	1,6938	0,4935	3,3435	0,9244	0,9664	0,5511	0,2212
Кисень	0,0100	0,0004	0,0046	0,0057	0,0076	0,0218	0,0072	0,0055	0,0147	0,0087
Діоксид вуглецю	1,6148	0,4057	1,9395	1,1124	0,3292	1,0828	0,6007	0,2335	0,3004	0,1089
Метан	90,8178	91,4101	92,6071	92,9309	93,7939	94,0595	94,3347	95,0963	96,9408	98,6652
Етан	4,3533	4,4405	2,7431	3,2244	3,2575	0,5900	2,9351	2,6814	0,9631	0,4426
Пропан	1,0341	1,3558	0,4203	0,6780	1,0449	0,2795	0,8491	0,7505	0,4072	0,1519
Ізо-бутан	0,1264	0,1853	0,0604	0,0917	0,1955	0,1109	0,1190	0,1093	0,1770	0,1091
Н-бутан	0,2005	0,3397	0,0839	0,1267	0,3510	0,1262	0,1363	0,1073	0,2451	0,0583
Ізо-пентан	0,0706	0,0939	0,0311	0,0366	0,1314	0,1021	0,0306	0,0213	0,1118	0,0898
Н-пентан	0,0510	0,0780	0,0220	0,0268	0,1257	0,1073	0,0242	0,0154	0,0931	0,0519
Нео-пентан	0,0299	0,0070	0,0060	0,0057	0,0029	0,0335	0,0018	0,0014	0,1256	0,0543
Гексани та вищі	0,1100	0,2130	0,0799	0,0673	0,2669	0,1429	0,0369	0,0117	0,0701	0,0381

Для кожної проби природного газу додався водень у концентраціях $x_{H_2} = (5...20) \%$ з кроком $\Delta x_{H_2} = 5 \%$. При цьому мольні частки компонентів газоводневої суміші x'_i після змішування знаходяться за формулою

$$x'_i = (1 - x_{H_2}) \cdot x_i, \quad (34)$$

Термобаричні умови газоводневої суміші прийнято в таких діапазонах:

- абсолютний тиск $p = (0,1...1,3) \text{ МПа}$ з кроком $\Delta p = 0,1 \text{ МПа}$;
- абсолютна температура $T = (243,15...323,15) \text{ К}$ з кроком $\Delta T = 5 \text{ К}$.

Для вказаних діапазонів зміни тиску, температури та компонентних складів газу із урахуванням вмісту водню до 20 %, виконані багатоваріантні розрахунки фактора стисливості, показника адіабати та швидкості звуку. Всі обчислення проводились у програмному комплексі PVTsim Nova за трьома рівняннями стану SRK, PR, GERG-2008.

Відповідно до стандарту [17] розширені невизначеності (похибки) розрахунку властивостей газової суміші для заданих вище термобаричних умов за еталонним рівнянням GERG-2008: коефіцієнт реального газу та швидкість звуку 0,1 %; показник адіабати 0,2 %. Це свідчить про те, що вказані властивості газу розраховано з досить високою точністю.

Далі проведено порівняння результатів розрахунків фізичних властивостей газу за рівняння стану SRK та PR із еталонним фундаментальним рівнянням GERG-2008. Порівняльний аналіз дав змогу встановити, що максимальні похибки становлять:

1) для рівняння стану SRK:

- коефіцієнт стисливості: 0,23 % (абсолютна – 0,0022);
- показник адіапати: 2,31 % (абсолютна – 0,030);
- швидкість звуку: 1,11 % (абсолютна – 4,3 м/с);

2) для рівняння стану PR:

- коефіцієнт стисливості: 1,04 % (абсолютна – 0,0101);
- показник адіапати: 1,61 % (абсолютна – 0,021);
- швидкість звуку: 0,76 % (абсолютна – 3,1 м/с).

З отриманих результатів можемо зробити висновок, що для розрахунку коефіцієнта реального газу краще використовувати рівняння SRK, а для визначення показника ізоентропи та швидкості звуку пріоритетним є рівняння PR.

Для візуалізації впливу термобаричних параметрів (тиску, температури) та мольного вмісту водню на фізичні властивості газоводневої суміші було побудовано графічні залежності (рис. 1-9). Усі наведені результати отримано на основі розрахунків за еталонним рівнянням стану GERG-2008 для проби газу №5 (табл. 1). На рис. 1, 3, 5 показано залежність властивостей від тиску за фіксованої температури 283,15 К. На рис. 2, 4, 6, у свою чергу, представлено залежність від температури за фіксованого тиску 700 кПа. Рисунки 7-9 ілюструють комплексну залежність властивостей від вказаних тиску та температури.

Результати моделювання демонструють комплексну залежність фактора стисливості від тиску, температури та вмісту водню в суміші.

Як показано на рис. 1, зі зростанням абсолютного тиску від 0,1 МПа до 1,3 МПа спостерігається практично лінійне зменшення фактора стисливості. При цьому вплив тиску є більш вираженим для чистого природного газу, для якого зниження становить у середньому 3,0 %, тоді як для суміші з 20 % водню це зменшення складає лише 1,8 %.

Температурна залежність, зображена на рис. 2, має нелінійний характер: при підвищенні температури від 243,15 К до 323,15 К фактор стисливості зростає. Аналогічно до тиску, вплив температури також послаблюється з додаванням водню: без водню коефіцієнт реального газу зростає на 1,8 %, а для суміші з 20 % водню – на 1,2 %. Таким чином, додавання водню до природного газу призводить до зростання абсолютних значень фактора стисливості та водночас зменшує чутливість цього параметра до змін тиску і температури.

Аналогічний аналіз проведено для показника адіапати, який є ключовим параметром при моделюванні адіабатних процесів, зокрема витікання газу.

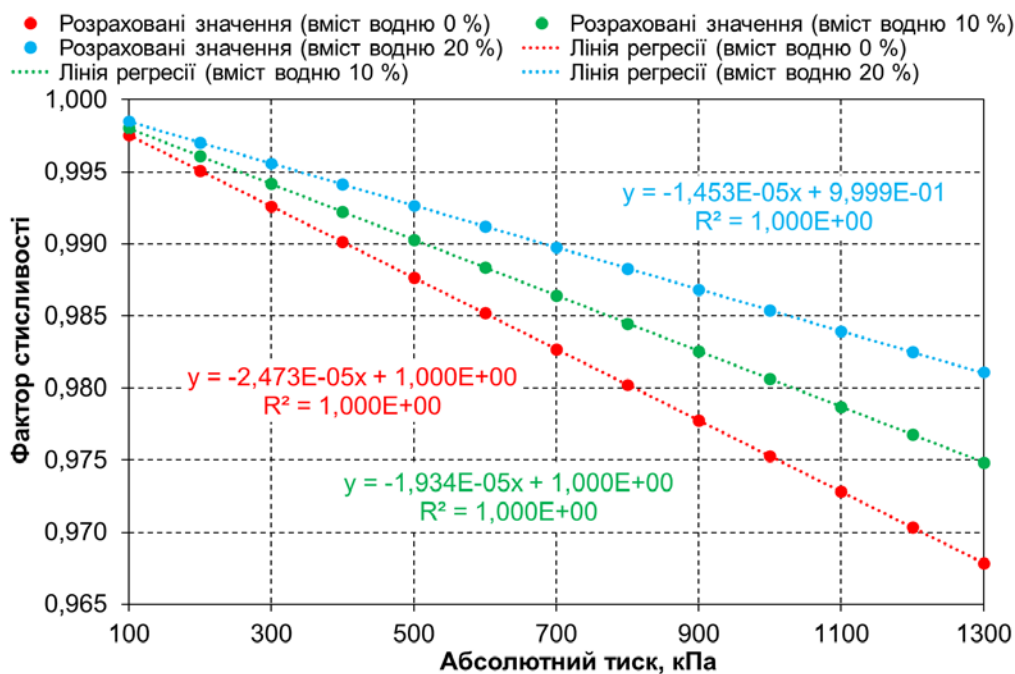


Рис. 1. Залежність фактора стисливості газоводневої суміші від абсолютного тиску та мольного вмісту водню

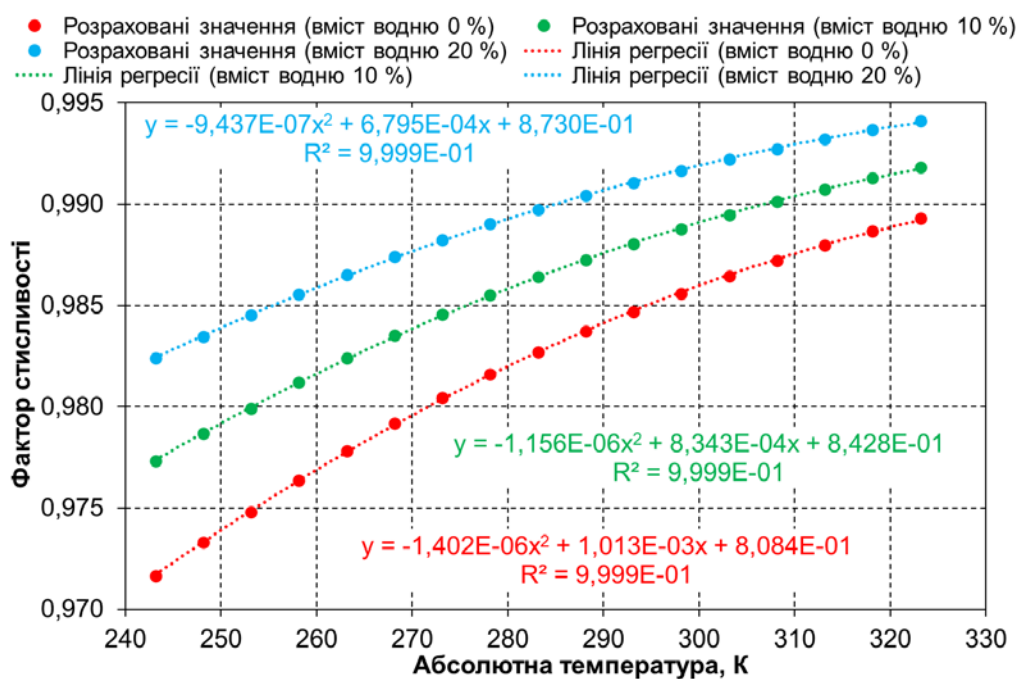


Рис. 2. Залежність фактора стисливості газоводневої суміші від абсолютної температури та мольного вмісту водню

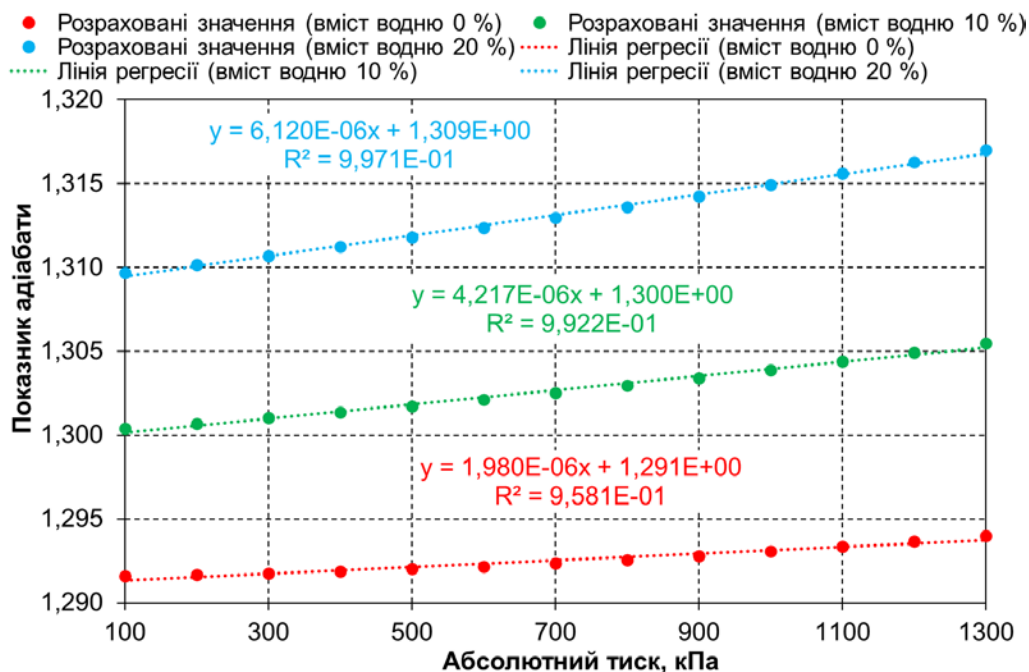


Рис. 3. Залежність показника адиабати газоводневої суміші від абсолютного тиску та мольного вмісту водню

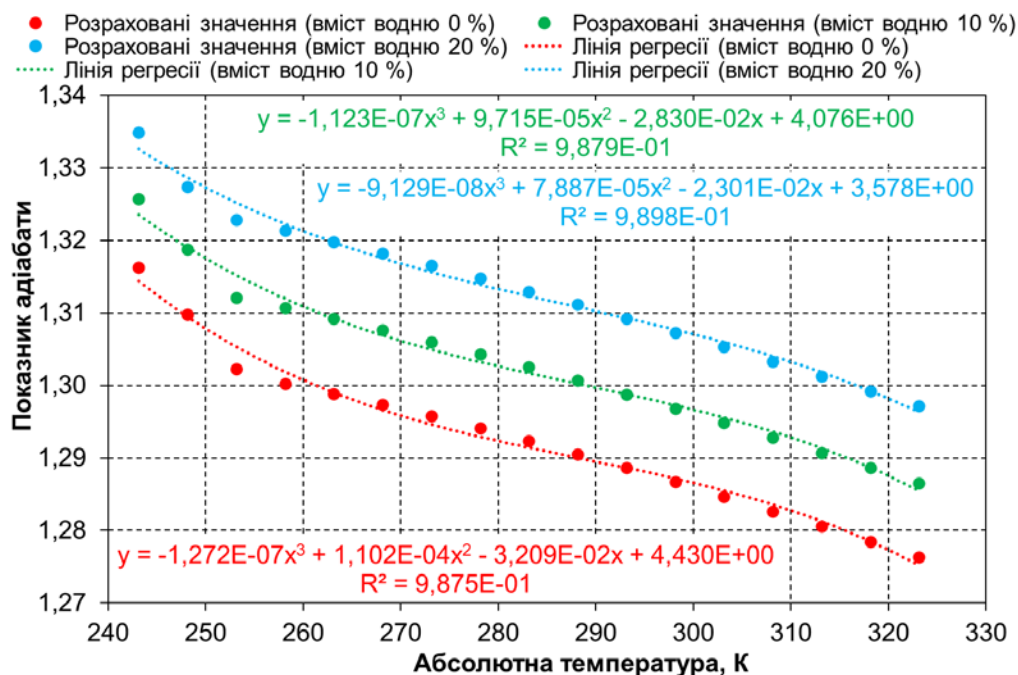


Рис. 4. Залежність показника адиабати газоводневої суміші від абсолютної температури та мольного вмісту водню

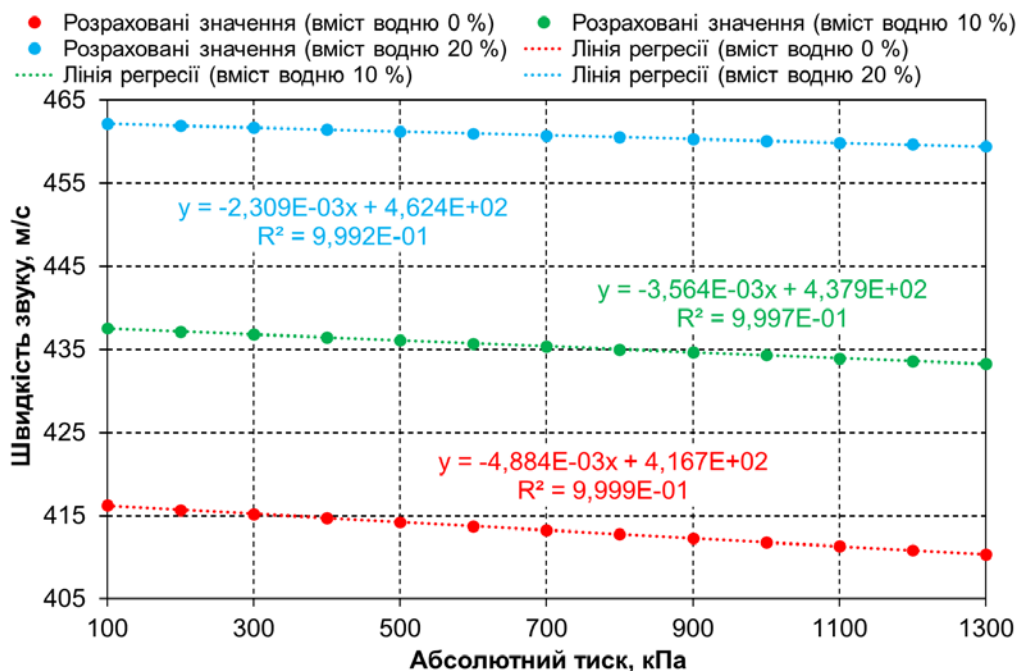


Рис. 5. Залежність швидкості звуку в газоводневій суміші від абсолютного тиску та мольного вмісту водню

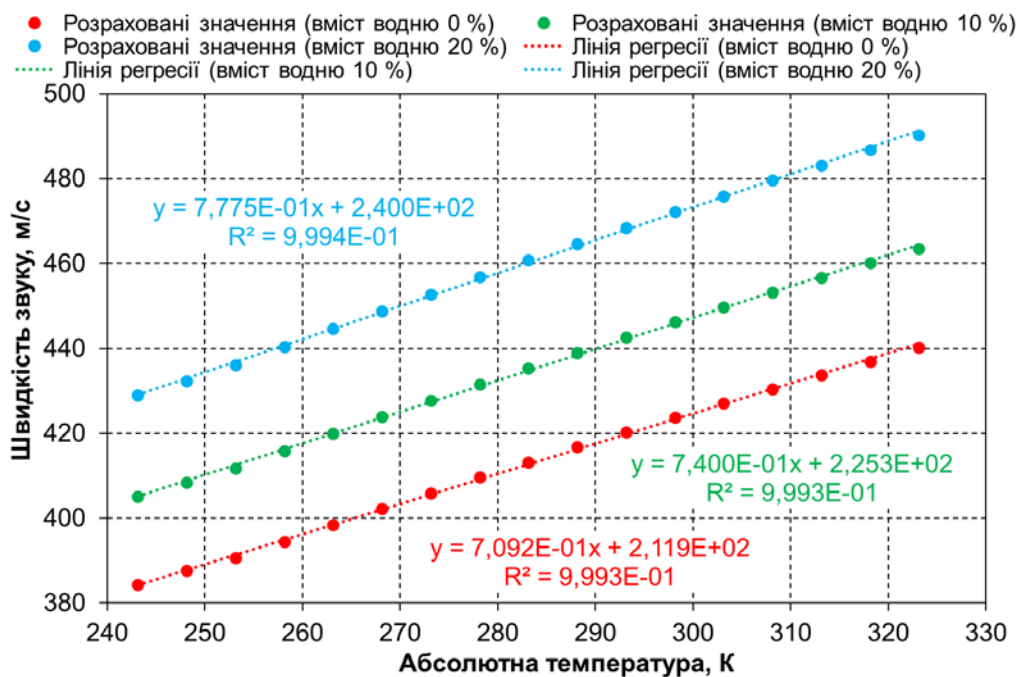


Рис. 6. Залежність швидкості звуку в газоводневій суміші від абсолютної температури та мольного вмісту водню

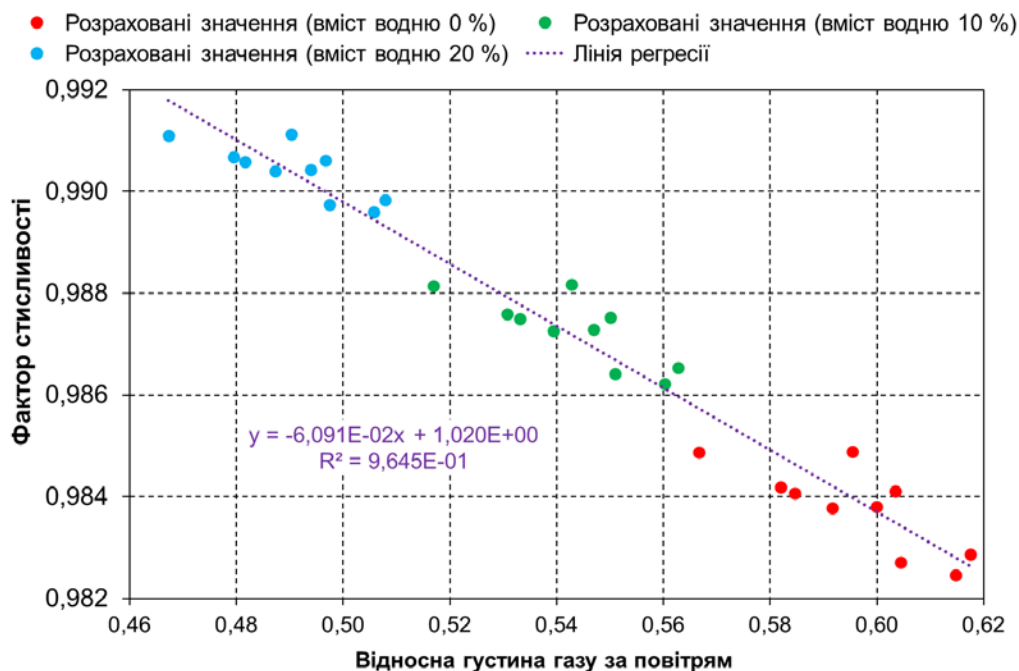


Рис. 7. Залежність фактора стисливості газоводневої суміші від відносної густини газу та фіксованих термобаричних умов

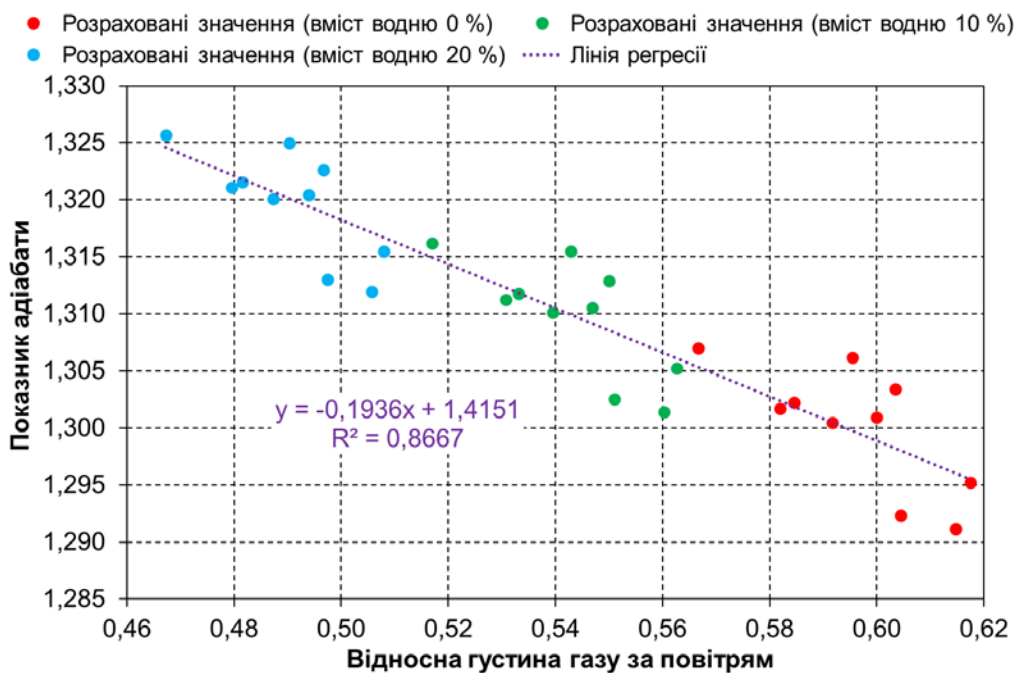


Рис. 8. Залежність показника адіабати газоводневої суміші від відносної густини газу та фіксованих термобаричних умов

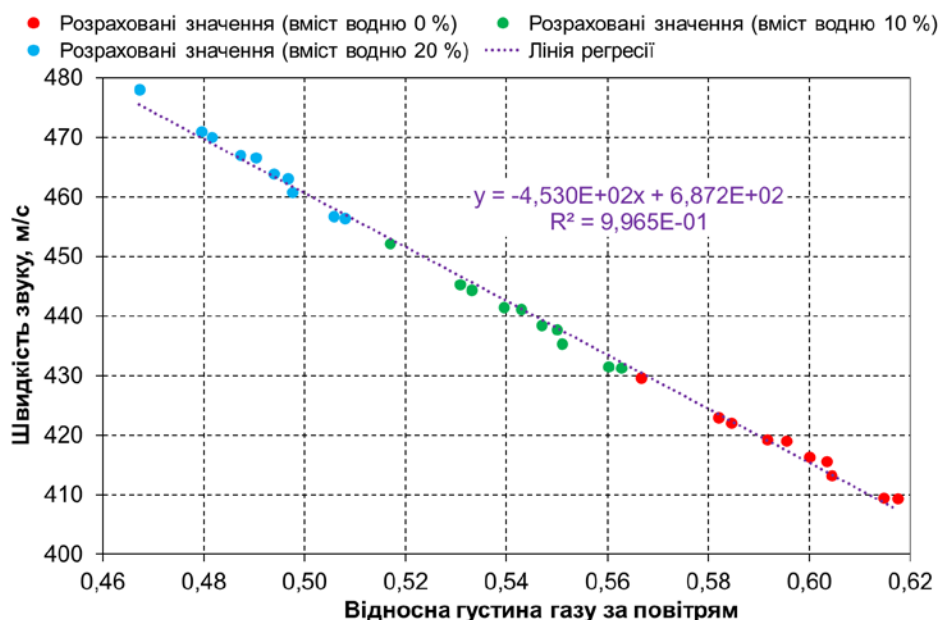


Рис. 9. Залежність швидкості звуку в газоводневій суміші від відносної густини газу та фіксованих термобаричних умов

Встановлено, що зі зростанням тиску в досліджуваному діапазоні показник адіабати лінійно збільшується (рис. 3). При цьому вплив тиску за наявності водню: для чистого природного газу зростання становить лише 0,2 %, тоді як для суміші з 20 % водню досягає 0,6 %.

Температурна залежність є нелінійною та оберненою: підвищення температури призводить до зменшення показника ізоентропи (рис. 4). У досліджуваному діапазоні температур це зменшення становить 3,0 % для газу без водню та 2,8 % для суміші з 20 % водню.

Таким чином, додавання водню не тільки збільшує абсолютне значення показника адіабати, але й по-різному впливає на його чутливість до зміни робочих параметрів: підсилює залежність від тиску та послаблює залежність від температури.

Аналіз залежності швидкості звуку, яка є граничною швидкістю при критичному витіканні, від робочих параметрів показав наступне.

Встановлено, що швидкість звуку лінійно зменшується зі зростанням абсолютного тиску (рис. 5). Однак, цей вплив є відносно незначним і послаблюється з додаванням водню: для чистого природного газу зменшення становить 1,4 % (5,9 м/с), а для суміші з 20 % водню – лише 0,6 % (2,8 м/с).

Натомість, вплив температури є значно більш вираженим (рис. 6). У досліджуваному діапазоні спостерігається лінійне зростання швидкості звуку, яке для чистого газу становить 14,6 %, а для суміші з 20 % водню – 14,3 %. В абсолютному вираженні це відповідає приросту на 55–60 м/с.

Таким чином, основними факторами, що збільшують швидкість звуку в газоводневій суміші, є підвищення температури та концентрації водню, тоді як вплив тиску є оберненим та менш суттєвим.

Аналіз залежностей фізичних властивостей від складу суміші за фіксованих термобаричних умов (тиск 700 кПа, температура 283,15 К) показує, що фактор стисливості (рис. 7) та показник адіабати (рис. 8) характеризуються лінійною кореляцією за відносною густиною, хоч і з незначним розкидом даних. Зі збільшенням відносної густини (тобто зі зменшенням вмісту водню) фактор стисливості зменшується, що свідчить про більше відхилення властивостей суміші від ідеальних. Водночас показник адіабати також майже лінійно зменшується, що пояснюється вищим значенням даного параметра для двоатомного водню порівняно з багатоатомними вуглеводнями у складі природного газу.

Особливої уваги заслуговує залежність швидкості звуку від відносної густини (рис. 9), яка з високою точністю (коефіцієнт детермінації перевищує 0,996) описується прямою лінією. Складна взаємодія між майже лінійними залежностями коефіцієнта реального газу та показника адіабати від відносної густини та її оберненим впливом на питому газову сталу призводить до взаємної компенсації нелінійностей. В результаті кінцева залежність виглядає як майже ідеальна пряма. Це є дуже важливим спостереженням, оскільки воно свідчить про можливість створення надзвичайно простої та водночас високоточної інженерної моделі для розрахунку швидкості звуку в газоводневих сумішах.

Висновки

1. Встановлено, що поширені кубічні рівняння стану SRK та PR забезпечують високу точність при розрахунку фактора стисливості, показника адіабати та швидкості звуку для газоводневих сумішей (з вмістом водню до 20 %) в умовах тисків та температур, характерних для газорозподільних мереж. При цьому для прогнозування фактора стисливості суміші краще використовувати модель SRK, а для розрахунку показника адіабати та швидкості звуку в газі залежність PR.

2. Виявлено та кількісно описано різноспрямований вплив термобаричних умов та вмісту водню на досліджувані властивості. Встановлено, що збільшення концентрації водню у природньому газі призводить до зростання усіх трьох параметрів: фактора стисливості Z , показника адіабати κ та швидкості звуку w_s . Підвищення температури також спричиняє зростання Z та w_s , але водночас зменшує показник адіабати. Натомість, зростання тиску призводить до зменшення Z і w_s , але збільшує показник адіабати. Окрім цього, доведено, що наявність водню змінює чутливість властивостей до зміни тиску: для фактора стисливості та швидкості звуку вона зменшується, а для показника адіабати – навпаки, зростає.

3. Отримані в процесі дослідження результати та проведений аналіз точності розрахунків створюють надійну науково-теоретичну основу, яка в подальшому буде використана для розробки простих інженерних математичних моделей. Ці моделі дозволять оперативно розраховувати фізичні властивості газоводневих сумішей та прогнозувати параметри їх витікання.

Література

1. Islam A., Alam T., Sheibley N., Edmonson K., Burns D., Hernandez M. Hydrogen blending in natural gas pipelines: A comprehensive review of material compatibility and safety considerations. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. Vol. 73. P. 706–731. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.10.384.
2. Костогриз К., Височанський І., Колесник С. Перші випробування українських газових мереж на водні. *Нафтогазова галузь України*. Київ, 2020. № 5 (47). С. 24–28.
3. Impact of hydrogen injection on thermophysical properties and measurement reliability in natural gas networks / M. Cecchini et al. *E3S Web of Conferences*. 2021. Vol. 312. P. 01004. DOI: 10.1051/e3sconf/202131201004.
4. Lu H., Guo B., Chen X., Yao J., Liu B. Numerical investigation on leakage and diffusion characteristics of buried hydrogen-blended natural gas pipelines. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. Vol. 59. P. 1491–1506. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.075.
5. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Edlmann K., Heinemann N., Yang J. Thermodynamic and transport properties of hydrogen containing streams. *Scientific Data*. 2020. Vol. 7. Art. no. 247. DOI: 10.1038/s41597-020-0568-6.
6. Kunik W. G. *The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures*. GERG Technical Monograph 15. 2009. 156 p.
7. Казда С., Уніговський Л. Наукове супроводження експериментів транспортування сумішей водню та природного газу розподільними газопроводами. *Нафтогазова галузь України*. Київ, 2020. № 5 (47). С. 9–14.
8. Карпаш М. О., Олійник А. П., Райтер П. М., Яворський А. В., Уніговський Л. М. Дослідження герметичності газорозподільних мереж при транспортуванні водню. *Нафтогазова галузь України*. 2020. № 6. С. 24–28.
9. Anghel D. V., Stefanescu I. A review of natural gas-hydrogen blending in pipeline supply and distribution. *Romanian Journal of Petroleum & Gas Technology*. 2023. Vol. 75, no. 1. P. 149–158. DOI: 10.51865/JPGT.2023.01.13.
10. Ouyang X., Zhao D., Wang J., Zhou J., Zhang Z. Study on the Physical Properties of Hydrogen-Doped Natural Gas Based on Equation of State. *Journal of Physics: Conference Series*. 2024. Vol. 2731. Art. no. 012039. DOI: 10.1088/1742-6596/2731/1/012039.
11. Wang Z., Sun J., Liu Z., Wang J. Numerical Research on Leakage Characteristics of Pure Hydrogen/Hydrogen-Blended Natural Gas in Medium-

- and Low-Pressure Buried Pipelines. *Energies*. 2024. Vol. 17, Iss. 12. P. 2951. DOI: 10.3390/en17122951.
12. Experimental (ρ, P, T) data of $H_2 + CH_4$ mixtures at temperatures from 278 to 398 K and pressures up to 56 MPa/ A. Al-Malahetal. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. Vol. 65. P. 719–731. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.04.220.
13. Lu H., Guo B., Chen X., Yao J., Liu B. Numerical investigation on leakage and diffusion characteristics of buried hydrogen-blended natural gas pipelines. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. Vol. 63. P. 827–839. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.075.
14. Zhu J., Pan J., Zhang Y., Li Y., Li H., Feng H., Chen D., Kou Y., Yang R. Leakage and diffusion behaviour of a buried pipeline of hydrogen-blended natural gas. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. Vol. 48, no. 1. P. 317–330. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.185.
15. Zhang Y., Zhang J., Han X., Sun G., Liu S., Liu K. Research on the flow characteristics of injecting hydrogen into natural gas pipelines and its impact on energy metering. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. Vol. 82. P. 150–161. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.07.419.
16. Gislou P., Cerone N., Cigolotti V., Guzzini A., Pellegrini M., Saccani C., Robino M., Carrubba T., Cigni A., Enescu D., Fericola V., Dudek A., Gajec M., Kulaga P., Maury R., Ben Rayana F. Hydrogen blending effect on fiscal and metrological instrumentation: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. Vol. 64. P. 597–626. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.227.
17. PVTsim Nova Methods Documentation. Version 3.0:technical documentation / Calsep. 2025. 338 p.
18. ДСТУ EN ISO 20765-2:2022 (EN ISO 20765-2:2018, IDT; ISO 20765-2:2015, IDT). Природний газ. Обчислювання термодинамічних властивостей. Частина 2. Однофазні властивості (газ, рідина та щільний плин) для розширених діапазонів застосування. [Чинний від 2023-12-28]. Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2022. 124 с.
19. Kunz O., Wagner W. GERG-2008: A New Equation of State for Natural Gas and Other Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2012. Vol. 57, no. 11. P. 3032–3091. DOI: 10.1021/je300655b.
20. Calsep: official web-site. URL: <https://www.calsep.com> (дата звернення: 23.08.2025).
21. Кодекс газотранспортної системи: затв. постановою Національної комісії, що здійснює державне регулювання у сферах енергетики та комунальних послуг, від 30.09.2015 № 2493 (у редакції постанови НКРЕКП від 18.10.2024 № 1928). URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1378-15>
22. Кодекс газорозподільних систем: затв. постановою Національної комісії, що здійснює державне регулювання у сферах енергетики та комунальних послуг, від 30.09.2015 № 2494 (у редакції постанови

НКРЕКП від 06.09.2024 № 1668). URL:
<https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1379-15>

Стаття надійшла до редакційної колегії 19.09.2025 р.

Прийнято до друку 03.10.2025 р.

STUDY OF THE ACCURACY OF EQUATIONS OF STATE FOR PREDICTING THE PARAMETERS OF LEAKAGE OF HYDROGEN GAS MIXTURES UNDER THE CONDITIONS OF GAS DISTRIBUTION NETWORKS

N. V. Kopachuk , **S. Y. Hryhorskyi** 

*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas;
76019, Ivano-Frankivsk, 15 Karpatska Street;
tel. +38 (0342) 72-71-38; e-mail: stanislav.hryhorskyi@nung.edu.ua*

In order to create a scientifically sound basis for improving the methods of calculating the parameters of the leakage of gas-hydrogen mixtures, a quantitative assessment of the accuracy of the common cubic equations of state was carried out. The adequacy of the Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR) models for determining the physical properties of mixtures under conditions corresponding to the operation of gas distribution networks was investigated. Multivariate thermodynamic modeling of the compressibility factor, adiabatic index and sound speed was carried out in the PVTsim Nova software package. The study was performed for ten different component compositions of natural gas, taking into account the variability of its composition, with a molar concentration of hydrogen from 0 to 20%. Calculations were carried out in the range of absolute pressures from 0.1 to 1.3 MPa and temperatures from 243.15 K to 323.15 K. The obtained data were compared with the reference results calculated using the fundamental equation of state GERG-2008. It was found that both cubic equations of state provide high accuracy for the studied conditions. It was determined that the average relative error for the SRK equation is: for the compressibility factor – 0.23%, for the adiabatic index – 2.31%, for the speed of sound – 1.11%. For the PR equation, the corresponding errors are 1.04%, 1.61% and 0.76%. The key patterns of the influence of pressure, temperature and hydrogen content on the studied properties are identified and quantitatively described. In particular, it was established with a high degree of approximation reliability that the dependence of the speed of sound on the relative density of the mixture under fixed thermobaric conditions is linear. The results of the study confirm that the common cubic equations of state are a reliable and adequate theoretical basis for the development of new methods for calculating production and technological gas costs.

Keywords: *hydrogen-gas mixture; equation of state; compressibility factor; adiabatic index; speed of sound; thermodynamic modeling; gas leakage.*