



高等院校石油天然气类规划教材

天然气集输工程

马国光 © 主编



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

高等院校石油天然气类规划教材

天然气集输工程

马国光 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书主要研究油田和气田在生产过程中天然气的收集、预处理和输送等问题,主要内容包括天然气集输基础知识、天然气水合物的形成与防止、天然气集输系统、主要的集输设备、集输管道计算、天然气酸性组分的脱除、天然气脱水、天然气凝液回收、天然气处理计算机模拟。本书的特点是力求反映近年来国内外天然气集输领域内的新技术、新工艺,同时将计算机软件模拟用于集输系统设计计算过程。

本书是油气储运专业本科教材,也可作为研究生、成人教育及相关专业的参考教材,还可供从事天然气集输工作的科研、教学、设计和技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然气集输工程/马国光主编.
北京:石油工业出版社,2014.2
(高等院校石油天然气类规划教材)
ISBN 978-7-5021-9974-6

- I. 天…
- II. 马…
- III. 天然气-油气集输工程
- IV. TE86

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第013801号

出版发行:石油工业出版社
(北京安定门外安华里2区1号 100011)
网 址: <http://pip.cnpc.com.cn>
编辑部:(010) 64523580 发行部:(010) 64523620

经 销:全国新华书店
印 刷:北京中石油彩色印刷有限责任公司

2014年2月第1版 2014年2月第1次印刷
787×1092毫米 开本:1/16 印张:15.5
字数:394千字

定价:28.00元
(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)
版权所有,翻印必究

前 言

天然气集输是继油气藏勘探、开发和开采之后一个非常重要的生产阶段。它是从井口开始，将天然气通过管网收集起来，经过预处理，使其成为合格产品，然后外输至用户的整个生产过程。本书主要研究油田和气田在生产过程中天然气的收集、预处理和输送等问题。

本书的特点是力求反映近年来国内外天然气集输领域内的新技术、新工艺，同时将计算机软件模拟用于集输系统设计计算过程，对高含硫天然气的集输与处理工艺也进行了探讨。

本书内容主要包括天然气的物理化学性质、天然气水合物的形成与防止、天然气集输系统、集输主要设备、集输管道水力和热力计算、天然气酸性组分的脱除、天然气脱水、天然气凝液回收、天然气处理计算机模拟。

本书由西南石油大学石油工程学院储运研究所组织编写，得到了西南石油大学“油气储运工程国家级特色专业”的支持。第一、三、五、六、七、八章由西南石油大学储运研究所马国光编写；第二章由西南石油大学储运研究所吴晓南编写；第四章由马国光和马俊杰（川庆钻探公司油建公司）编写；第九章由马国光、崔国彪（西南石油大学在读研究生）和马俊杰编写。

本书是油气储运专业本科教材，也可作为研究生、成人教育及相近专业的参考教材，也可供从事天然气集输工作的科研、教学、设计和技术人员参考。

在本书编写过程中参考和引用了许多中外文献，特向原作者致谢。

由于编者学识和水平有限，书中难免有一些缺点和不足之处，恳请读者批评指正。

编 者

2013年10月

目 录

第一章 天然气集输基础知识	1
第一节 天然气概述.....	1
第二节 天然气的物理化学性质.....	4
第二章 天然气水合物的形成与防止	20
第一节 天然气含水量	20
第二节 天然气水合物的形成条件预测	26
第三节 天然气水合物的防止	34
习题	42
第三章 天然气集输系统	43
第一节 概述	43
第二节 天然气集输管网	45
第三节 井场装置	52
第四节 集气站	58
第五节 矿场增压站	64
第六节 矿场脱水站	67
第七节 清管	68
第八节 我国典型的气田集气工艺系统	72
第九节 流程图的设计	79
习题	82
第四章 主要的集输设备	83
第一节 分离设备	83
第二节 换热设备	97
第三节 压缩机.....	107
习题.....	109
第五章 集输管道计算	111
第一节 集输管道的水力计算.....	111
第二节 集输管道的强度计算.....	124
第三节 集输管道的热力计算.....	128
习题.....	130
第六章 天然气酸性组分的脱除	132
第一节 天然气脱除酸性组分的方法.....	132
第二节 硫黄的回收.....	148

第三节 尾气处理·····	157
习题·····	159
第七章 天然气脱水·····	160
第一节 概述·····	160
第二节 溶剂吸收法脱水·····	161
第三节 固体吸附法脱水·····	176
习题·····	189
第八章 天然气凝液回收·····	190
第一节 概述·····	190
第二节 气液平衡与分馏·····	191
第三节 天然气凝液回收方法·····	201
习题·····	214
第九章 天然气处理计算机模拟·····	215
第一节 软件介绍·····	215
第二节 三甘醇脱水工艺模拟·····	216
第三节 轻烃回收工艺模拟·····	227
第四节 脱硫工艺模拟·····	234
参考文献·····	241

第一章 天然气集输基础知识

第一节 天然气概述

天然气是以烷烃 (C_nH_{2n+2}) 为主的各种烃类和少量非烃类气体所组成的气体混合物。天然气的化学组成绝大部分是甲烷 (CH_4)、乙烷 (C_2H_6)、丙烷 (C_3H_8)、丁烷 (C_4H_{10}) 和戊烷 (C_5H_{12}) 含量不多。天然气中也含有其他一些气体, 如硫化氢 (H_2S)、二氧化碳 (CO_2)、氮 (N_2) 及水 (H_2O), 有时还含有微量的稀有气体, 如氦 (He) 和氩 (Ar) 等。

在标准状态 (101325Pa, $0^\circ C$) 下, 在天然气中, 从甲烷到丁烷以气态存在; 戊烷以上的烃类是液态, 即天然汽油。

按矿藏分类, 天然气可分为气田气、油田气和凝析气田气三种。

气田气中甲烷含量约为 80%~98%, 乙烷至丁烷烃类的含量一般不大, 戊烷和戊烷以上重烃以及非烃类气体或不含或含量甚微。

油田气包括溶解气和气顶气, 其特征是乙烷和乙烷以上的烃类含量一般较高, 其组成与分去凝析油以后的凝析气田气相类似。

从凝析气田采出的天然气, 除含有大量的甲烷、乙烷外, 还含有一定数量的丙烷、丁烷, 戊烷及戊烷以上烃类含量较高, 含有汽油和煤油的组分。

天然气还可以分为干气 (或贫气) 和湿气 (或富气) 两类。但是, 世界上并没有一个统一的划分标准。前苏联根据天然气中的汽油含量来划分, 有的文献以天然气中甲烷含量来划分, 美国一般是根据气油比和天然气的相对密度来划分干气和湿气。

若按天然气中含硫量的多少来划分, $1m^3$ 天然气中含硫量小于 1g 的称为净气, $1m^3$ 天然气中含硫量大于 1g 的气称为酸气。

天然气的化学组成是天然气工程中的重要原始数据。各组分的含量和性质决定了天然气的性质, 它是气田开发、气井分析和地面集输、净化加工及综合利用的设计依据。天然气主要组分的基本性质见表 1-1、表 1-2。

表 1-1 天然气常见烃类的基本性质 (在 101325Pa、 $0^\circ C$ 条件下)

项 目	甲烷	乙烷	丙烷	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷
分子式	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	iC_5H_{12}	nC_5H_{12}
相对分子质量 M	16.043	30.070	44.097	58.124	58.124	72.151	72.151
摩尔体积 V_m , $m^3/kmol$	22.362	22.1872	21.9362	21.5977	21.5036	20.983	20.891
密度 ρ , kg/m^3	0.353	0.7174	2.0102	2.6912	2.7030	3.4386	3.4537
相对密度 Δ	0.5548	1.046	1.555	2.081	2.090	2.659	2.671
临界温度 T_c , K	191.05	305.45	368.85	407.15	425.15	460.85	470.35
临界压力 p_c , MPa	4.491	4.727	4.256	3.540	3.501	3.226	3.236
临界点的摩尔体积 V_c , $m^3/kmol$	0.099	0.143	0.195	0.263	0.258	0.316	0.311

续表

项 目	甲烷	乙烷	丙烷	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷
高热值 H_h , MJ/m ³	39.84	67.34	101.26	133.05	133.89	168.32	169.37
低发热值 H_l , MJ/m ³	35.90	64.40	93.24	122.85	123.65	155.72	156.73
爆炸下限 L_l , % (体积分数)	5.0	2.9	2.1	1.8	1.5	1.6	1.4
爆炸上限 L_h , % (体积分数)	15.0	13.0	9.5	8.5	8.5	8.3	8.3
比定压热容 c_p , kJ/(kg·K)	2.223	1.729	1.863	1.658	1.658	1.654	1.654
比定容热容 c_v , kJ/(kg·K)	1.670	1.444	1.649	1.49	1.49		
动力黏度 μ , 10 ⁻⁵ Pa·s	1.027	0.843	0.735	0.676	0.669	0.616	0.635
运动黏度 η , 10 ⁻⁵ m ² /s	1.416	0.611	0.358	0.246	0.243	0.176	0.180
气体常数 R , kJ/(kg·K)	0.5171	0.2759	0.1846	0.1378	0.1373	0.1078	0.1074
偏心因子 ω	0.0104	0.0986	0.1524	0.1848	0.2010	0.2223	0.2559

表 1-2 天然气常见非烃气体的基本性质 (在 101325Pa、0℃ 条件下)

项 目	氢	氮	氦	一氧化碳	二氧化碳	硫化氢	空气
分子式	H ₂	N ₂	He	CO	CO ₂	H ₂ S	
相对分子质量 M	2.0160	28.0134	4.003	28.0104	44.0098	34.076	28.966
V_m , m ³ /kmol	22.427	22.403	22.363	22.3984	22.2601	22.1802	22.4003
密度 ρ , kg/m ³	0.0899	1.2504	0.179	1.2506	1.9771	1.5363	1.2931
相对密度 Δ	0.0695	0.967	0.138	0.967	1.529	1.188	1.00
临界温度 T_c , K	33.32	126.2	5.25	133.0	304.20	373.54	132.50
临界压力 p_c , MPa	1.255	3.285	0.222	3.383	7.149	8.715	3.645
临界点的摩尔体积 V_c , m ³ /kmol	0.065	0.090	0.058	0.093	0.094	0.098	0.090
高热值 H_h , MJ/m ³	12.74			12.64		25.34	
低发热值 H_l , MJ/m ³	10.78			12.64		23.36	
爆炸下限 L_l , % (体积分数)	4.0			12.5		4.3	
爆炸上限 L_h , % (体积分数)	75.9			74.2		45.5	
比定压热容 c_p , kJ/(kg·K)	12.76	1.047	5.234	1.034	0.845	1.063	1.009
比定容热容 c_v , kJ/(kg·K)	10.13	0.745	3.140	0.737	0.653	0.804	0.720
动力黏度 μ , 10 ⁻⁵ Pa·s	0.836	1.667	1.718	1.657	1.402	1.167	1.716
运动黏度 η , 10 ⁻⁵ m ² /s	9.30	1.33	9.598	1.33	0.709	0.763	1.34
气体常数 R , kJ/(kg·K)	4.126	0.2967	2.077	0.2967	0.1876	0.2415	0.2868
偏心因子 ω	0.000	0.040		0.041	0.225	0.100	

一、天然气组成的表示方法

天然气组成有三种表示方法：质量分数、体积分数和摩尔分数。

(一) 质量分数

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \times 100\% \quad (1-1)$$

$$w_1 + w_2 + \cdots + w_n = 100\% \quad (1-2)$$

式中 w_i ——组分 i 的质量分数；
 m_i ——组分 i 的质量。

(二) 体积分数

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \times 100\% \quad (1-3)$$

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \cdots + \varphi_n = 100\% \quad (1-4)$$

式中 φ_i ——组分 i 的体积分数；
 V_i ——组分 i 的体积。

(三) 摩尔分数

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \times 100\% \quad (1-5)$$

$$y_1 + y_2 + \cdots + y_n = 100\% \quad (1-6)$$

式中 y_i ——组分 i 的摩尔分数；
 n_i ——组分 i 的物质的量。

在标准状态 (101325Pa、0°C) 时，任何 1kmol 的气体体积都是 22.4m³，因此混合气体中任何组分的体积分数在数值上等于其摩尔分数，即：

$$\varphi_i = y_i \quad (1-7)$$

(四) 三种表示方法的关系

(1) 如果已知天然气的质量分数 g_i ，换算为体积分数 V_i 或摩尔分数 y_i ，可用下式：

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{M_i}} \quad (1-8)$$

式中 M_i ——组分 i 的相对分子质量。

(2) 已知天然气的摩尔分数 y_i (或体积分数)，可用下式换算为质量分数 w_i ：

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} = \frac{y_i M_i}{\sum_{i=1}^n y_i M_i} \quad (1-9)$$

二、气体的标准状态

气体的标准状态有三种。

(1) 1954 年第十届国际计量大会 (CGPM) 协议的标准状态是：温度 273.15K (0°C)，

压力 101.325kPa。

(2) 国际标准化组织和美国国家标准规定以温度 288.15K (15°C)、压力 101.325kPa 作为计量气体体积流量的标准状态。

(3) 我国《天然气流量的标准孔板计算方法》规定以温度 293.15K (20°C)、压力 101.325kPa 作为计量气体体积流量的标准状态。

第二节 天然气的物理化学性质

一、天然气的摩尔质量

标准状态下, 1mol 天然气的质量定义为天然气的平均摩尔质量, 简称摩尔质量。

$$M = \sum_{i=1}^n y_i M_i \quad (1-10)$$

式中 M ——气体的平均摩尔质量, g/mol 或 kg/kmol;

y_i ——气体第 i 组分的摩尔分数;

M_i ——气体第 i 组分的摩尔质量, g/mol 或 kg/kmol。

二、天然气临界参数和对比参数

任何气体在温度低于某一数值时都可以等温压缩成液体, 但当高于这一温度时, 无论压力多大, 都不能使其液化。可以使气体压缩成液体的这一极限温度称为临界温度。当温度处于临界温度时, 使气体压缩成液体所需的压力称为临界压力, 此时的状态称为临界状态。气体临界状态下的温度、压力分别为临界温度、临界压力, 用符号 p_c 及 T_c 表示。

(一) 虚拟临界温度和虚拟临界压力计算

$$T_c = \sum_{i=1}^n y_i T_{ci} \quad (1-11)$$

$$p_c = \sum_{i=1}^n y_i p_{ci} \quad (1-12)$$

式中 T_c ——气体混合物的虚拟临界温度, K;

p_c ——气体混合物的虚拟临界压力, kPa (绝);

T_{ci} ——组分 i 的临界温度, K;

p_{ci} ——组分 i 的临界压力, kPa (绝);

y_i ——组分 i 的摩尔分数。

(二) 对比温度和对比压力计算

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (1-13)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (1-14)$$

式中 T_r ——气体混合物的对比温度；
 p_r ——气体混合物的对比压力；
 T ——气体混合物的操作温度，K；
 p ——气体混合物的操作压力，kPa（绝）；
 T_c ——气体混合物的虚拟临界温度，K；
 p_c ——气体混合物的虚拟临界压力，kPa（绝）。

三、天然气的状态方程

天然气的状态方程反映天然气压力 p 、体积 V 和温度 T 三者之间的关系。对于理想气体而言，它的状态方程为：

$$pV = nRT \quad (1-15)$$

式中 R ——气体常数， $R=8.314\text{J}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$ ；
 n ——气体物质的量。

然而，这个方程是作了如下两个主要假设才总结出来的：分子是质点，分子之间没有相互作用的力。显然，这两个假设与实际气体是有很大区别的，特别是在压力较大或密度较大时区别更为明显。因此，人们提出了实际气体状态方程：

$$p = Z\rho RT \quad (1-16)$$

式中 Z ——压缩系数，表示实际气体与理想气体的偏离程度。

对于理想气体，所有状态下 Z 都为 1；对于实际气体， Z 是状态的函数。

对于某一定量的气体，存在下述关系：

$$\frac{p_1 V_1}{Z_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{Z_2 T_2} \quad (1-17)$$

式中，下标 1 代表状态 1，下标 2 代表状态 2。

目前，用于烃类气液平衡计算的状态方程很多，广泛应用烃类物系的 RK、SRK、PR 和 BWR、SHBWR 及 LK 方程。SRK 和 PR 方程是对两参数 RK 方程的修正，引入第三参数——偏心因子，使预测液相密度、饱和蒸气压和相平衡常数等的精度显著改善，且计算仍较简单，因而在工程计算中得到广泛采用。但对含 H_2 和 H_2S 的物系，用这两个方程预测 K 值的精度较差，且在含量高时更甚。BWR 状态方程虽然应用于轻烃及其混合物的热力学性质计算一般可获得很满意的结果，但对非烃气体含量较多的混合物、较重的烃组分（如己烷以上）以及较低的温度（对比温度 $T_r < 0.6$ ）并不宜应用。曾有不少研究工作者提出了各种改进 BWR 方程的方法，Starling 和 Han 在关联大量实验数据基础上提出的修正 BWR 方程，修正后的方程被称为 BWRS 方程（又称为 SHBWR 状态方程），该状态方程可应用于很宽的温度和密度范围：其温度可低至 $T_r = 0.3$ ，密度可高至 $\rho_r = 0.3\text{kg}/\text{m}^3$ ；对扩大原 BWR 方程的应用范围及进一步提高其计算精度取得了较好的效果。以该状态方程为基础的气液平衡模型被认为是当前烃类分离计算中最佳的模型之一。本书选用 BWRS 状态方程作为工艺计算的基础模型。

BWRS 状态方程的标准形式如下：

$$p = \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \quad (1-18)$$

式中 p ——系统压力, kPa;

ρ ——气相或液相的密度, kmol/m³;

T ——系统温度, K;

R ——气体常数, $R=8.3143\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$;

$A_0, B_0, C_0, D_0, E_0, \gamma, a, b, c, d, \alpha$ ——状态方程的 11 个参数。

对于纯组分 i 的 11 个参数和其临界参数 T_{ci} , ρ_{ci} 及偏心因子 ω_i 关联式如下:

$$\rho_{ci} B_{0i} = A_1 + B_1 \omega_i \quad (1-19)$$

$$\frac{\rho_{ci} A_{0i}}{RT_{ci}} = A_2 + B_2 \omega_i \quad (1-20)$$

$$\frac{\rho_{ci} C_{0i}}{RT_{ci}^3} = A_3 + B_3 \omega_i \quad (1-21)$$

$$\rho_{ci}^2 \gamma_i = A_4 + B_4 \omega_i \quad (1-22)$$

$$\rho_{ci}^2 b_i = A_5 + B_5 \omega_i \quad (1-23)$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 a_i}{RT_{ci}} = A_6 + B_6 \omega_i \quad (1-24)$$

$$\rho_{ci}^3 \alpha_i = A_7 + B_7 \omega_i \quad (1-25)$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 c_i}{RT_{ci}^3} = A_8 + B_8 \omega_i \quad (1-26)$$

$$\frac{\rho_{ci} D_{0i}}{RT_{ci}^4} = A_9 + B_9 \omega_i \quad (1-27)$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 d_i}{RT_{ci}^2} = A_{10} + B_{10} \omega_i \quad (1-28)$$

$$\frac{\rho_{ci} E_{0i}}{RT_{ci}^5} = A_{11} + B_{11} \omega_i \exp(-3.8\omega_i) \quad (1-29)$$

式中 A_i, B_i ——通用常数 ($i=1, 2, \dots, 11$), 列于表 1-3 中。

表 1-3 通用常数 A_i, B_i 值

i	A_i	B_i	i	A_i	B_i
1	0.443690	0.115449	7	0.0705233	-0.044448
2	1.284380	-0.920731	8	0.504087	1.32245
3	0.356306	1.70871	9	0.0307452	0.179433
4	0.544979	-0.270896	10	0.0732828	0.463492
5	0.528629	0.349261	11	0.006450	-0.022143
6	0.484011	0.754130			

对于混合物，BWRS 方程应采用如下混合规则：

$$A_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j A_{0i}^{\frac{1}{2}} A_{0j}^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij}) \quad (1-30)$$

$$B_0 = \sum_{i=1}^n y_i B_{0i} \quad (1-31)$$

$$C_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j C_{0i}^{\frac{1}{2}} C_{0j}^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij})^3 \quad (1-32)$$

$$D_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j D_{0i}^{\frac{1}{2}} D_{0j}^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij})^4 \quad (1-33)$$

$$E_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j E_{0i}^{\frac{1}{2}} E_{0j}^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij})^5 \quad (1-34)$$

$$a = \left(\sum_{i=1}^n y_i a_i^{\frac{1}{3}} \right)^3 \quad (1-35)$$

$$b = \left(\sum_{i=1}^n y_i b_i^{\frac{1}{3}} \right)^3 \quad (1-36)$$

$$c = \left(\sum_{i=1}^n y_i c_i^{\frac{1}{3}} \right)^3 \quad (1-37)$$

$$d = \left(\sum_{i=1}^n y_i d_i^{\frac{1}{3}} \right)^3 \quad (1-38)$$

$$\alpha = \left(\sum_{i=1}^n y_i \alpha_i^{\frac{1}{3}} \right)^3 \quad (1-39)$$

$$\gamma = \left(\sum_{i=1}^n y_i \gamma_i^{\frac{1}{2}} \right)^2 \quad (1-40)$$

式中 y_i, y_j ——气相或液相混合物 i, j 组分的摩尔分数；

n ——混合物的组分数；

K_{ij} —— i, j 组分间的交互作用系数 ($K_{ij} = K_{ji}$)，表示和理想溶液所发生的偏差， K_{ij} 越大则偏离越远，对同一组分， $K_{ij} = 0$ ，其中， $1 \leq i \leq n, 1 \leq j \leq n$ 。

四、天然气的密度

(一) 利用 BWRS 状态方程计算天然气密度

在应用 BWRS 状态方程计算气液相逸度和焓等热力学性质时，首先应根据指定的 p 、 T 和混合物组成 y_i 用 BWRS 状态方程求解气相或液相的密度 ρ_v 、 ρ_L 。BWRS 方程较为复杂，只能采用迭代法进行求解，但 BWRS 状态方程中的密度根可用多种迭代方法求解，其中无需求导数的正割法曾经经过大量计算证明是一种有效可靠的迭代方法。

将 BWRS 方程式改写成以下函数形式：

$$F(\rho) = \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3$$

$$+ a \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 + \frac{c \rho^3}{T^2} (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) - p = 0 \quad (1-41)$$

求解于指定 T 、 p 、 y_i 下 $F(\rho) = 0$ 时的 ρ 值，正割法的迭代公式如下，

$$\rho_{k+1} = \frac{\rho_{k-1} F(\rho_k) - \rho_k F(\rho_{k-1})}{F(\rho_k) - F(\rho_{k-1})} \quad (1-42)$$

式中 k ——迭代序号。

(二) 天然气的密度简捷计算

混合气体密度指单位体积混合气体的质量，按下面公式计算。

0°C 标准状态：

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n y_i M_i}{22.414} \quad (1-43)$$

20°C 标准状态：

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n y_i M_i}{24.055} \quad (1-44)$$

任意温度与压力下：

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n y_i M_i}{\sum_{i=1}^n y_i V_i} \quad (1-45)$$

式中 ρ ——混合气体的密度， kg/m^3 ；

y_i ——第 i 组分的摩尔分数；

M_i ——第 i 组分的摩尔质量， kg/kmol ；

V_i ——第 i 组分的摩尔体积， m^3/kmol 。

对于温度为 T 、压力为 p 的天然气，其密度可按下式计算：

$$\rho = \frac{p}{ZRT} \quad (1-46)$$

$$R = \frac{R_m}{M} = \frac{831.3}{M} \quad (1-47)$$

式中 p 、 T ——气体压力和温度；

Z ——气体压缩系数；

M ——混合气体摩尔质量， g/mol 或 kg/kmol 。

(三) 天然气的相对密度

天然气的相对密度为在同一温度、压力下气体的密度与干空气的密度之比，即：

$$\Delta = \frac{\rho}{\rho_a} = \frac{\frac{p}{ZRT}}{\frac{p}{Z_a R_a T}} = \frac{Z_a}{Z} \cdot \frac{R_a}{R} = \frac{Z_a}{Z} \cdot \frac{M}{M_a} \quad (1-48)$$

式中 Δ ——天然气的相对密度；

Z, Z_a ——天然气和空气的压缩系数；

M, M_a ——天然气和空气的摩尔质量，g/mol 或 kg/kmol。

五、天然气的逸度

逸度是由 Lewis 首先提出的一个热力学性质，以 f 表示。理想气体的逸度就是它的压力，故其单位与压力相同。对于实际气体，则以逸度代替压力， $f/p = \varphi$ (φ 称为逸度系数)。因此，可将逸度看成校正压力或“有效”压力。既然逸度与压力（对于液体和固体而言应该是蒸气压）关系密切，而气体的压力和液体、固体的蒸气压是表征物质逃逸的趋势，因而逸度也是表征体系的逃逸趋势，逸度也就因此得名。

混合物中 i 组分的逸度 f_i 按下式计算：

$$\begin{aligned}
 RT \ln f_i = & RT \ln(\rho RT y_i) + \rho(B_0 + B_{0i})RT \\
 & + 2\rho \sum_{j=1}^n y_j \left[- (A_{0i}^{1/2} A_{0j}^{1/2})(1 - K_{ij}) - \frac{C_{0i}^{1/2} C_{0j}^{1/2}}{T^2} (1 - K_{ij})^3 \right. \\
 & \left. + \frac{D_{0i}^{1/2} D_{0j}^{1/2}}{T^3} (1 - K_{ij})^4 - \frac{E_{0i}^{1/2} E_{0j}^{1/2}}{T^4} (1 - K_{ij})^5 \right] \\
 & + \frac{\rho^2}{2} \left[3(b^2 b_i)^{1/3} RT - 3(a^2 a_i)^{1/3} - \frac{3(d^2 d_i)^{1/3}}{T} \right] + \frac{\rho^5}{5} \left[3(a^2 a_i)^{1/3} + \frac{3(d^2 d_i)^{1/3}}{T} \right] \\
 & + \frac{3\rho^5}{5} \left(a + \frac{d}{T} \right) (a^2 a_i)^{1/3} + \frac{3(c^2 c_i)^{1/3} \rho^2}{T^2} \left[\frac{1 - \exp(-\gamma \rho^2)}{\gamma \rho^2} - \frac{\exp(-\gamma \rho^2)}{2} \right] \\
 & - \frac{2c}{\gamma T^2} \left(\frac{\gamma_i}{\gamma} \right)^{1/3} \left[1 - \exp(-\gamma \rho^2) \left(1 + \gamma \rho^2 + \frac{1}{2} \gamma^2 \rho^4 \right) \right] \quad (1-49)
 \end{aligned}$$

六、天然气的压缩系数

(一) 用 BWRS 方程求天然气压缩系数

应用 BWRS 方程求混合物压缩系数 Z 的计算式为：

$$\begin{aligned}
 Z = & 1 + \left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3} + \frac{D_0}{RT^4} - \frac{E_0}{RT^5} \right) \rho + \left(b - \frac{a}{RT} - \frac{d}{RT^2} \right) \rho^2 \\
 & + \frac{a}{RT} \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^5 + \frac{c \rho^2}{RT^3} (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \quad (1-50)
 \end{aligned}$$

(二) 压缩系数的简捷计算

可用如下经验公式计算压缩系数。

美国加利福尼亚天然气协会 (CNGA) 公式：

$$Z = \frac{1}{1 + \frac{5.072 \times 10^6 p \times 10^{1.785\Delta}}{T^{3.825}}} \quad (1-51)$$

式中 p ——气体压力, MPa (绝);

T ——气体温度, K;

Δ ——气体相对密度。

这个公式适用于 $\Delta=0.55\sim 0.7$ 、 $p=0\sim 6.89\text{MPa}$ 、 $T=272.2\sim 333.3\text{K}$ 的天然气。

前苏联气体研究所公式:

$$Z = \frac{100}{100 + 1.734p^{1.15}} \quad (1-52)$$

对于脱去轻油的伴生气:

$$Z = \frac{100}{100 + 2.916p^{1.25}} \quad (1-53)$$

式中 p ——气体压力, MPa (绝)。

七、天然气的焓值

气体内能和体积与压力乘积之和称为气体的焓。焓是物质的状态参数,其变化与过程的性质无关,只取决于物质的初始状态和终点状态。焓的零点取热力学温度和绝对压力为 0 时的状态。焓随温度和压力的变化,理想气体的焓只与温度有关。在工程计算中,一般用焓变计算物质加热或冷却时热量的变化。

理想气体单组分焓 H_i^0 可按下式计算:

$$H_i^0 = A_i + B_iT + C_iT^2 + D_iT^3 + E_iT^4 + F_iT^5 \quad (1-54)$$

式中 H_i^0 ——第 i 组分理想气体的焓, kJ/kg;

T ——温度, K;

$A_i, B_i, C_i, D_i, E_i, F_i$ —— i 组分常数 (表 1-4)。

表 1-4 理想气体状态下的热力学方程系数

序号	物质名称	理想气体状态下的焓、焓方程系数						
		A	B	$C \times 10^3$	$D \times 10^5$	$E \times 10^9$	$F \times 10^{12}$	G
1	甲烷	-16.228549	2.393594	-2.218007	5.740220	-3.727905	8.549685	-0.339779
2	乙烷	-0.049334	1.108992	-0.188512	3.965580	-3.140209	8.008187	1.995889
3	丙烷	-1.717565	0.722648	0.708716	2.923895	-2.615071	7.000545	2.289559
4	异丁烷	26.744208	0.195448	2.523143	0.195651	-0.772615	2.386087	3.466595
5	正丁烷	17.283134	0.412696	2.028601	0.702953	-1.025871	2.883394	2.714861
6	异戊烷	64.252075	-0.131900	3.541156	-1.333225	0.251463	-0.129589	4.572976
7	正戊烷	63.201667	-0.011701	3.316496	-1.170510	0.199648	-0.086652	4.075275
8	正己烷	-17.191071	0.959226	-0.614725	6.142101	-6.160952	20.868190	-0.207040
9	正庚烷	-0.153725	0.754499	0.261728	4.366385	-4.484510	14.842099	0.380048
10	正辛烷	2.604725	0.724670	0.367845	4.142833	-4.240199	13.734055	0.327588
11	正壬烷	4.000278	0.707845	0.438048	3.969342	-4.043158	12.876028	0.257265
12	正癸烷	-6.962020	0.851375	-0.263041	5.521816	-5.631733	18.885443	-0.412446
13	正十一烷	65.290564	-0.099827	3.472495	-1.354336	0.264721	-0.145574	3.407959
14	一氧化碳	-2.269176	1.074015	-0.172664	0.302237	-0.137533	0.200365	2.018445

序号	物质名称	理想气体状态下的焓、熵方程系数						
		A	B	$C \times 10^3$	$D \times 10^5$	$E \times 10^9$	$F \times 10^{12}$	G
15	二氧化碳	11.113744	0.479107	0.762159	0.359392	0.084744	-0.057752	2.719180
16	硫化氢	-1.437049	0.998865	-0.184315	0.557087	-0.317734	0.636644	1.394812
17	氮气	-2.172507	1.068490	-0.134096	0.215569	-0.078632	0.069850	1.805409
18	氨	-2.202606	2.010317	-0.650061	2.373264	-1.597595	3.761739	0.990447
19	水	-5.729915	1.915007	-0.395741	0.876232	-0.495086	1.038613	0.702815
20	氢	28.671997	13.396156	2.960131	-3.980744	2.661667	-6.099863	-11.801371
21	氧	-2.283574	0.952440	-0.281140	0.655223	-0.452316	1.087744	2.080310
22	二氧化硫	3.243188	0.461650	0.248915	0.120900	-0.188780	0.568232	2.086924

在美国石油学会 (API) 数据手册中, 烃类组分焓的基准温度取 -129°C 时饱和液体焓为 0。

对于混合理想气体, 其焓值按下式计算:

$$H^0 = \sum_{i=1}^n y_i H_i^0 \quad (1-55)$$

式中 H^0 ——理想混合气体的焓, kJ/kg;

y_i ——理想混合气体 i 组分摩尔分数。

采用 BWRS 状态方程计算实际混合气体的焓时:

$$H = H^0 + \left(B_0 RT - 2A_0 - \frac{4C_0}{T^2} + \frac{5D_0}{T^3} - \frac{6E_0}{T^4} \right) \rho + \frac{1}{2} \left(2bRT - 3a - \frac{4d}{T} \right) \rho^2 + \frac{1}{5} \alpha \left(6a + \frac{7d}{T} \right) \rho^5 + \frac{c}{\gamma T^2} \left[3 - \left(3 + \frac{\gamma \rho^2}{2} - \gamma^2 \rho^4 \right) \exp(-\gamma \rho^2) \right] \quad (1-56)$$

式中 H ——实际混合气体的焓, kJ/kg;

$A_0, B_0, C_0, D_0, E_0, \gamma, a, b, c, d, \alpha$ ——状态方程的 11 个参数, 参见公式 (1-18)。

八、天然气的焓值

熵 (entropy) 指的是体系的混乱的程度, 物理学上指热能除以温度所得的商, 标志热量转化为功的程度。熵是体系的状态函数, 其值与达到状态的过程无关。

熵的定义式是: $dS = dQ/T$, 因此必须用与某一过程的始态和终态相同的过 程的热效应 dQ 来计算这个过程的熵。如果这里 dQ 写为 dQ_R , 则表示可逆过程热效应 (R 为 reversible); 如果 dQ 写为 dQ_I , 则表示不可逆过程的热效应 (I 为 Irreversible)。

理想天然气气体单组分熵 S_i^0 可按下式计算:

$$S_i^0 = B_i \ln T + 2C_i T + \frac{3}{2} D_i T^2 + \frac{4}{3} E_i T^3 + \frac{5}{4} F_i T^4 + G_i \quad (1-57)$$

式中 S_i^0 ——第 i 组分理想气体在温度 T 时的熵, kJ/(kg·K);

T ——温度, K;