

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и в ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН _____ на основе сделанного Техническим комитетом по стандартизации ТК 052 «Природный и сжиженные газы» аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от «___» _____ 202_ г. №___)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	GE	Грузстандарт
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Институт стандартизации Молдовы
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО/ТР 29922:2017 «Газ природный. Вспомогательная информация для расчета физических свойств согласно ISO 6976» (ISO/TR 29922:2017 «Natural gas — Supporting information on the calculation of physical properties according to ISO

6976», MOD), путем исключения примечания 1 к пункту 17.1, так как данная информация выходит за рамки рассмотрения данного стандарта.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

©Стандартинформ, 202_

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

Введение.....	
1 Область применения.....	
2 Нормативные ссылки.....	
3 Термины и определения.....	
4 Обозначения, единицы измерения и сокращения.....	
4.1 Величины.....	
4.2 Подстрочные индексы.....	
4.3 Надстрочные индексы.....	
4.4 Сокращения.....	
5 Энтальпия сгорания идеального газа и ее зависимость от температуры...	
5.1 Преамбула.....	
5.2 Стандартная энтальпия сгорания при 25 °С.....	
5.3 Стандартная энтальпия сгорания при других температурах.....	
5.4 Формула для энтальпии идеального газа.....	
5.5 Поясняющие примеры.....	
5.6 Неопределенность энтальпии сгорания.....	
6 Неидеальность: зависимость энтальпии сгорания реального газа от давле- ния.....	
6.1 Преамбула.....	
6.2 Формула для энтальпийной поправки.....	
6.3 Оценка энтальпийной поправки.....	
6.4 Заключение.....	
7 Неидеальность: влияние коэффициента сжимаемости на объемную теплоту сгорания.....	
7.1 Коэффициент сжимаемости.....	
7.2 Вириальное уравнение состояния.....	
7.3 Оценка коэффициента сжимаемости смеси.....	
7.4 Ограничения модифицированного метода IGT-32.....	
7.5 Неопределенность коэффициента сжимаемости.....	
8 Количественное определение объемной неидеальности.....	
8.1 Вторые вириальные коэффициенты чистых компонентов.....	
8.1.1 Предварительные процедуры.....	
8.1.2 Усовершенствованная процедура.....	

8.2	Коэффициенты суммирования чистых компонентов.....
8.2.1	Обзор.....
8.2.2	Основные компоненты природного газа.....
8.2.3	Водород и гелий.....
8.3	Коэффициенты сжимаемости постоянных газов.....
8.4	Неопределенности чистых компонентов
8.4.1	Неопределенность вторых вириальных коэффициентов.
8.4.2	Ошибка усечения.....
8.4.3	Ошибка линеаризации.....
8.4.4	Берлинское и Лейденское разложения
8.4.5	Водород и гелий.....
8.4.6	Вода.....
8.4.7	Комбинация неопределенностей.....
8.5	Неопределенность смеси.....
9	Прочие данные.....
9.1	Атомные веса элементов.....
9.1.1	Атомные веса 2007 г.....
9.1.2	Атомные веса 2009 и 2011 гг.....
9.1.3	Обсуждение.....
9.2	Состав и молекулярная масса сухого воздуха.....
10	Влияние водяного пара на теплоту сгорания.....
10.1	Преамбула.....
10.2	Исключенное влияние объема.....
10.3	Скрытый тепловой (энтальпийный) эффект.....
10.4	Влияние коэффициента сжимаемости.....
10.5	Комбинация влияний.....
10.6	Неизменная вода.....
10.7	Влияние влажного воздуха.....
10.7.1	Преамбула.....
10.7.2	Стехиометрическое горение с кислородом.....
10.7.3	Сжигание сухого газа с избытком сухого воздуха.....
10.7.4	Сжигание влажного газа с избытком сухого воздуха.....
10.7.5	Сжигание влажного газа с избытком влажного воздуха...
11	Резюме, обсуждение и выбор теплоты сгорания метана.....
11.1	Стандартная энтальпия сгорания.....

11.1.1	Предыстория.....
11.1.2	Выбор данных.....
11.1.3	Пересчет значений Rossini.....
11.1.4	Оценка выбранных данных.....
11.1.5	Выбранное значение и неопределенность.....
11.2	Производные теплоты сгорания.....
11.3	Сравнение калориметрических методик.....
12	Массовая теплота сгорания.....
12.1	Массовая теплота сгорания компонентов природного газа.....
12.2	Альтернативный (нестандартизованный) метод расчета массовой теплоты сгорания.....
13	Объемная теплота сгорания.....
13.1	Объемная теплота сгорания компонентов природного газа.....
13.2	Альтернативный (нестандартизованный) метод расчета объемной теплоты сгорания.....
14	Приближенные пересчеты между стандартными условиями.....
14.1	Коэффициенты пересчетов между метрическими стандартными условиями.....
14.2	Уравнения для пересчета между метрическими стандартными условиями.....
14.3	Выражение стандартных (опорных) давлений, отличных от СИ, в метрических единицах.....
15	Математические и методологические вопросы оценки неопределенности
15.1	Принципы.....
15.2	Входные данные.....
15.2.1	Преамбула.....
15.2.2	Стандартные условия.....
15.2.3	Данные о составе.....
15.2.4	Данные о физических свойствах.....
15.3	Неопределенность расчетного метода.....
15.4	Оценка коэффициентов чувствительности.....
15.4.1	Преамбула.....
15.4.2	Аналитический метод.....
15.4.3	Метод конечных разностей.....
15.4.4	Метод Монте-Карло.....

16	Детальный вывод уравнений неопределенности в стандарте ISO 6976:2016
16.1	Принципы и допущения.....
16.2	Общая формулировка.....
16.3	Эффекты корреляций.....
16.3.1	Корреляция между молярными долями.....
16.3.2	Корреляция между молярными массами.....
16.3.3	Корреляция между физическими свойствами.....
16.4	Уравнения неопределенности для основных свойств.....
16.4.1	Молярная масса.....
16.4.2	Молярная высшая теплота сгорания.....
16.4.3	Молярная низшая теплота сгорания.....
16.4.4	Коэффициент суммирования.....
16.4.5	Коэффициент сжимаемости.....
16.5	Уравнения неопределенности для свойств соединений.....
16.5.1	Массовая высшая теплота сгорания.....
16.5.2	Массовая низшая теплота сгорания.....
16.5.3	Объемная высшая теплота сгорания.....
16.5.4	Объемная низшая теплота сгорания.....
16.5.5	Плотность.....
16.5.6	Относительная плотность.....
16.5.7	Высшее число Воббе.....
16.5.8	Низшее число Воббе.....
16.6	Повторяемость и воспроизводимость.....
17	Компьютерная реализация рекомендуемых методов.....
17.1	Скомпилированная условно-бесплатная программа на языке BASIC
17.2	Реализация в электронных таблицах.....
	Библиография.....

Введение

Как при международной, так и внутригосударственной передаче природного газа, как правило, требуется точное определение как количества, так и качества газа, подлежащего коммерческой реализации. ISO 6976:2016, который введен взамен ISO 6976:1995, определяет методы расчета свойств природного газа, которые характеризуют некоторые показатели его качества, а именно высшую и низшую теплоты сгорания, плотность, относительную плотность, высшее и низшее число Воббе. Указанные методы обеспечивают алгоритмы расчета свойств (включая неопределенности) для природного газа любого состава, заменителя природного газа или аналогичного горючего газообразного топлива известного состава при наиболее часто используемых стандартных условиях.

Настоящий стандарт является сборником различной технической информации, которая обосновывает и поясняет методы, представленные в новом издании стандарта ISO 6976, но непосредственно не требующиеся при его повседневной рутинной реализации. Настоящий стандарт реализован в виде полной базы знаний, которая обеспечивает полную техническую аутентификацию стандарта ISO 6976.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ**ГАЗ ПРИРОДНЫЙ****Вспомогательная информация для вычисления физических свойств**

Natural gas. Supporting information on the calculation of physical properties

Дата введения – 202_ – 00 – 00

1 Область применения

Настоящий стандарт включает различную техническую информацию, которая обосновывает и поясняет методы, представленные в третьем издании стандарта ISO 6976, не применяемые пользователями непосредственно при повседневной рутинной реализации стандарта ISO 6976.

Каждое основное положение настоящего стандарта касается конкретного аспекта методов расчета физико-химических свойств природного газа, описанных в стандарте ISO 6976:2016, и является самодостаточным и по существу независимым от других положений. По этой причине пользователю не обязательно изучать содержание настоящего стандарта последовательно.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте отсутствуют нормативные ссылки.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются термины и определения, приведенные в ISO 6976.

ИСО и МЭК ведут терминологические базы данных для использования в области стандартизации по следующим адресам:

— IEC Electropedia: доступно по адресу <http://www.electropedia.org/>

— Платформа онлайн-просмотра ISO: доступна по адресу <http://www.iso.org/>

obr

4 Обозначения, единицы измерения и сокращения

4.1 Величины

Символ	Значение	Единица
a	атомный индекс углерода в молекуле обобщенного вида $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
b	атомный индекс водорода в молекуле обобщенного вида $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
c	атомный индекс азота в молекуле обобщенного вида $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
d	атомный индекс кислорода в молекуле обобщенного вида $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
e	атомный индекс серы в молекуле обобщенного вида $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
g	коэффициенты в уравнении для V	—
h	молярная энтальпия	кДж·моль ⁻¹
k	коэффициент охвата	—
m	количество наборов значений	—
n	количество определений в наборе значений	—
p	давление (абсолютное)	кПа
q	точное входное количество при расчете Y	(разл.)
r	коэффициент корреляции	—
s	коэффициент суммирования	—
t	температура по шкале Цельсия	°C
$u(Y)$	стандартная неопределенность Y	(разл.)
$u(Y, Y')$	ковариация Y и Y'	(разл.)
w	повторяемость или воспроизводимость	(разл.)
x	молярная доля	—
y	неточная входная величина при расчете Y	(разл.)
A	атомная масса (атомный вес)	кг·кмоль ⁻¹
B	второй вириальный коэффициент	м ³ ·моль ⁻¹
C	третий вириальный коэффициент	М ⁶ ·моль ⁻²
C_p	молярная изобарная теплоемкость	кДж·моль ⁻¹ ·K ⁻¹
D	плотность	кг·м ⁻³
ρ	молярная плотность	моль·м ⁻³
E	неслучайное (систематическое) смещение от истинного значения H_c	кДж·моль ⁻¹
F	функция, генерирующая свойство Y	—
G	относительная плотность	—
H_c	молярная теплота сгорания (отрицательная энтальпия сгорания)	кДж·моль ⁻¹
H_f	энтальпия образования	кДж·моль ⁻¹
H_m	массовая теплота сгорания	МДж·кг ⁻¹
H_v	объемная теплота сгорания	МДж·м ⁻³
J	j -й вириальный коэффициент	м ^{3(j-1)} ·моль ^{-(j-1)}
L	молярная энтальпия испарения воды	кДж·моль ⁻¹
M	молярная масса (молекулярный вес)	кг·кмоль ⁻¹
N	количество компонентов в смеси	—
	количество входных значений y	—
Q	количество выделяемого тепла	кДж·моль ⁻¹
R	молярная газовая постоянная	кДж·моль ⁻¹ ·K ⁻¹
S	сумма молярных долей (= 1)	—
T	термодинамическая (абсолютная) температура	K
$U(Y)$	расширенная неопределенность свойства Y	(разл.)
V	молярный объем	м ³ ·моль ⁻¹

W	число Воббе (индекс Воббе)	МДж·м ⁻³
Y	обобщенное (неопределенное) физическое свойство	(разл.)
Z	коэффициент сжимаемости	—
α	молярная доля азота в сухом воздухе сгорания	—
β	молярная доля кислорода в сухом воздухе сгорания	—
γ	молярная доля аргона в сухом воздухе сгорания	—
δ	молярная доля водяного пара во влажном воздухе сгорания	—
ε	молярное количество воздуха (включая любой избыток) на моль реагента	—
ζ	нулевой параметр, имеющий ненулевую неопределенность	—
η	единичный коэффициент, имеющий ненулевую неопределенность	—
θ	$a + b/4$	—
λ	случайный вклад в смещение от истинного значения H_c	кДж·моль ⁻¹
μ	дипольный момент	дебай
ν	стехиометрический коэффициент	—
ξ	относительная влажность	—
τ	100 K/T	—
φ	молярное количество насыщенных продуктов сгорания на моль реагента	—
ω	ацентрический фактор	—
L_{1-9}	Константы для Cr^o в формуле Aly-Lee	—
Φ	функция, генерирующая третий член вириального разложения	—

4.2 Подстрочные индексы

c	свойство в критической точке газ-жидкость
g	для пробы газа
i	последовательный индекс (идентификатор компонента)
j	последовательный индекс (идентификатор компонента)
k	последовательный счетчик
m	последовательный счетчик
n	последовательный счетчик
r	значение последовательного счетчика сделано безразмерным (уменьшенным) с использованием значений критических свойств газ-жидкость
s	в точке насыщения пар-жидкость
w	для водяного пара
G	брутто/высшая (теплота сгорания или число Воббе)
N	нетто/низшая (теплота сгорания или число Воббе)
air	для воздуха
0	эталонное (стандартное) значение давления или температуры
1	стандартное состояние/условия сгорания
2	стандартное состояние/условия измерения

4.3 Надстрочные индексы

^o	для идеально-газового состояния
*	ненормализованные значения
+	измененное значение

4.4 Сокращения

liq	жидкость
ppm	частей на миллион (моль на миллион молей)
sat	насыщенный водяным паром
vap	пар
AGA	Американская газовая ассоциация (США)
BAM	Федеральное агентство по исследованиям и испытаниям материалов (Германия)
BBC	Британская радиовещательная корпорация (Великобритания)
CIAAW	Комиссия ИЮПАК по изотопному содержанию и атомным весам
GERG	Европейская группа газовых исследований
GOMB	Отдел измерения газа и нефти (Министерство энергетики Великобритании)
GPA	Ассоциация переработчиков газа (США)
IAPWS	Международная ассоциация по свойствам воды и пара
IGT	Институт газовой технологии (США)
IUPAC	Международный союз теоретической и прикладной химии
NAMAS	Национальная служба аккредитации измерений (Великобритания)
NBS	Национальное бюро стандартов (Министерство торговли США)
NIST	Национальный институт стандартов и технологий (Министерство торговли США)
NPL	Национальная физическая лаборатория (Великобритания)
OFGEM	Управление рынков газа и электроэнергии (Национальный регулирующий орган Великобритании)
PTB	Физико-техническое федеральное учреждение (Германия)
PVT	давление-объем-температура
SD	стандартное отклонение
SE	экспериментальное стандартное отклонение среднего значения (стандартная ошибка)
SI	Международная система единиц
UKAS	Служба аккредитации Соединенного Королевства (Великобритания)

5. Энтальпия сгорания идеального газа и ее зависимость от температуры

5.1 Преамбула

Наиболее фундаментальными теплофизическими свойствами, необходимыми для расчета теплоты сгорания природного газа или иных газовых смесей, являются идеальные газовые (стандартные) энтальпии сгорания $(-H_c^0)_j$ каждого из составляющих его видов молекулярных соединений при любой температуре, при которой, как считают, происходит горение, т.е. при стандартной температуре сгорания.

В стандарте ISO 6976:2016, п. 6.1 пользователю рекомендуется, чтобы каждая из этих величин $(-H_c^0)_j$, численно равная соответствующей высшей теплоте сгорания идеального газа $(H_c)^0_G$ компонента j изменяется, хотя и слабо, в зависимости от исходной температуры сгорания. Тем не менее, наблюдаемое отклонение является значительным и не может быть проигнорировано в тех высокоточных расчетах, которые становятся возможными благодаря стандарту ISO 6976.

Теоретическая зависимость H_c° от температуры в целом математически громоздко, и, как следствие, практически невозможно обеспечить простыми формулами, которые позволили бы пользователю определить H_c° при любой произвольной исходной температуре сгорания. Вместо этого значения $(H_c^\circ)_j$ для каждого различного вида молекулярных соединений j , перечисленных в стандарте ISO 6976, приведены в таблице 3 стандарта ISO 6976 для каждой из обычно используемых стандартных температур сгорания 298,15 К, 293,15 К, 288,71 К, 288,15 К и 273,15 К (25 °С, 20 °С, 60 °F, 15 °С и 0 °С, соответственно).

Первая из этих температур, 298,15 К, является температурой, принятой Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC) в качестве стандартной температуры для термодинамики, и, как следствие, критически оцененные значения H_c° (25) легко доступны в опубликованной научной литературе.

Вследствие этого значения H_c° были тщательно отобраны для каждого из химических соединений, перечисленных в стандарте ISO 6976:2016 при этой температуре (см. 5.2), и использованы в качестве основы для расчета значений для других температур, как описано ниже (см. 5.3 и 5.4).

5.2 Стандартная энтальпия сгорания при 25 °С

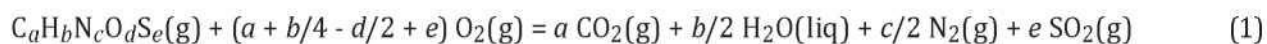
Кроме метана, для которого новая специально сделанная полная переоценка приведена в разделе 11 и для воды (незначительно изменено в соответствии с последними документами IAPWS [3]), значения H_c° (25), перечисленные в ISO 6976:2016, Таблица 3, не отличаются от приведенных в ISO 6976:1995. Все эти значения, в свою очередь, были взяты из стандартных справочных таблиц GERG TPC/1[4], основными источниками которых были Garvin et al. [5] и таблицы, опубликованные Исследовательским центром термодинамики [6].

Для тех компонентов, которые являются новыми для третьего издания ISO 6976, а именно *n*-ундекана, *n*-додекана, *n*-тридекана, *n*-тетрадекана и *n*-пентадекана, значения H_c° (25) были взяты без изменений из [6].

5.3 Стандартная энтальпия сгорания при других температурах

Значения, перечисленные в таблице 3 стандарта ISO 6976:2016 для температур, отличных от 25 °С, были получены следующим образом.

Рассмотрим обобщенную реакцию сгорания для чистого, предположительно газообразного химического соединения вида $C_aH_bN_cO_dS_e$, в котором атомные индексы *a-e* являются малыми неотрицательными целыми числами (включая ноль), значения которых определяют конкретное соединение, о котором идет речь (например, для $a = 1, b = 4, c = d = e = 0$, соединение – CH_4).



П р и м е ч а н и е – в некоторых случаях, возможно, было бы лучше рассматривать любую серу в продуктах сгорания представленную в виде H_2SO_4 , либо газообразную, либо жидкую, в зависимости от обстоятельств, но в данном случае газообразный диоксид серы является наиболее вероятным продуктом.

Предположим, что стандартная энтальпия сгорания при 25 °С, $-Hc^o(25)$, для этой реакции имеется в авторитетных публикациях (как это действительно имеет место для всех рассматриваемых здесь случаев). Значение $Hc^o(t)$ при некоторой другой температуре t для этого же вида молекул j затем определяется

$$[-Hc^o(t)]_j = [-Hc^o(t_0)]_j + \sum_i \nu_i \times [h_i^o(t_0) - h_i^o(t)] \quad (2)$$

или, что эквивалентно,

$$[-Hc^o(t)]_j = [-Hc^o(t_0)]_j + \sum_i \int_{t_0}^t \nu_i \times (Cp^o)_i dt \quad (3)$$

где t_0 – температура, равная 25 °С;

$h_i^o(t)$ – молярная энтальпия идеального газа компонента i ;

$(Cp^o)_i$ – изобарная молярная теплоемкость идеального газа компонента i (за исключением образовавшейся воды, которая берется в качестве жидкости);

ν_i – стехиометрический коэффициент для компонента i , принимаемый как положительный для реагентов (единица для вида молекул j) и отрицательный для продуктов.

Суммирование принимается по всем видам i (включая j), которые появляются в реакции сгорания (максимум 6 в самом общем случае).

Для удобства мы можем установить

- a) $i = 1$ для сгорающих молекул вида j , из чего следует, что $\nu_1 = 1$ для всех j ,
- b) $i = 2$ для исходного кислорода, откуда $\nu_2 = [a + (b/4) - (d/2) + e]$,
- c) $i = 3$ для образовавшегося углекислого газа, откуда $\nu_3 = -a$,
- d) $i = 4$ для образовавшейся воды, откуда $\nu_4 = -b/2$,
- e) $i = 5$ для образовавшегося азота, откуда $\nu_5 = -c/2$, и
- f) $i = 6$ для образовавшегося диоксида серы, откуда $\nu_6 = -e$.

Таким образом, расчет сводится к достаточному знанию либо h^o , либо, что эквивалентно, Cp^o как функции температуры для молекул вида j и для 5 «вспомогательных» молекул O_2 , CO_2 , N_2 и SO_2 (в газовой фазе) и жидкой воды.

Любая из этих величин является сложной функцией температуры, исторически

часто выражаемой в полиномиальной форме для всех видов молекулярных соединений.

5.4 Формула для энтальпии идеального газа

Соответствующие данные по разности энтальпий $[h_i^o(t_0) - h_i^o(t)]$ в диапазоне определенных температур, которые, таким образом, дают возможность прямых расчетов $H_c^o(t)$, без обращения к полиномиальному выражению могут быть найдены для нескольких из присутствующих компонентов в сборниках типа Armstrong, Jobe [7] и (менее явно) от Garvin et al. [5],[8]. Для компонентов, которые не упомянуты в этих источниках использование полиномиальных выражений, которые имеются в научной литературе, является действительно необходимым.

На протяжении многих лет для представления зависимостей h^o и C_p^o от температуры использовалось несколько типов полиномиальных выражений. Для настоящего применения диапазон температур, в котором требуется изменение, довольно мал (максимум 25 K). Частично вследствие этого весь второй член в правой части формул (2) и (3) очень мал по сравнению с ведущим членом, и любая разумная формулировка должна давать по существу идентичные результаты для $H_c^o(t)$. Полиномы простой функциональной формы, заданной Passut, Danner [9] (степенной ряд по абсолютной температуре T) или несколько более сложной модифицированной формы Wilhoit-Harmens [10]-[12], доступны для очень широкого спектра молекулярных соединений.

Для предварительных исследований в стандарте ISO 6976:1995 расчеты для $H_c^o(t)$ проводились, где это было возможно, по различным маршрутам с целью подтверждения их эквивалентности. Существенных расхождений выявлено не было – то есть различия, как правило, обнаруживались только на уровне сотых долей кДж/моль¹ (второй знак десятичной дроби в ISO 6976:2016, табл. 3). Этот уровень неопределенности обычно не является существенным ни с точки зрения точности измерений, ни с точки зрения требуемой точности вычислений, и второй знак десятичной дроби сохраняется в таблице 3 только для интерполяционных целей.

Более сложная формула для расчета $h^o(T)$ и $C_p^o(T)$ стала доступна в публикациях Lee et al. [13]-[15] несколько раньше подготовки второго издания стандарта ISO 6976 (хотя в нем и не использовалась) и воспроизведена здесь для C_p^o в виде формулы (4).

$$\frac{Cp^o(T)}{R} = A_1 + A_2 \cdot \left(\frac{\Lambda_3 / T}{\sinh(\Lambda_3 / T)} \right)^2 + A_4 \cdot \left(\frac{\Lambda_5 / T}{\cosh(\Lambda_5 / T)} \right)^2 + A_6 \cdot \left(\frac{\Lambda_7 / T}{\sinh(\Lambda_7 / T)} \right)^2 + A_8 \cdot \left(\frac{\Lambda_9 / T}{\cosh(\Lambda_9 / T)} \right)^2 \quad (4)$$

Эта формула, предполагающая использование гиперболических функций, приобрела большую популярность и была применена ко многим компонентам природного газа (Jaeschke and Schley [16]), которые дают значения констант Λ_{1-9} для каждого из этих компонентов. Кроме того, он был включен в методологию, приведенную в международных стандартах ISO 20765-1:2005 [17] и ISO 20765-2:2015 [18] для расчета термодинамических свойств природного газа.

По этой причине, метод Aly-Lee, реализованный в коммерчески-доступном пакете расчета теплофизических свойств GasVLe®¹⁾, был использован с целью получения окончательных значений $Hc^o(20)$, $Hc^o(15,55)$, $Hc^o(15)$ и $Hc^o(0)$ из $Hc^o(25)$ в соответствии с ИСО 6976:2016, Таблица 3. В целом полученные таким образом значения не отличаются от значений, приведенных в таблице 3 стандарта ISO 6976:1995, но в некоторых случаях наблюдаются малые изменения в одну или две сотых кДж/моль⁻¹.

5.5 Поясняющие примеры

На рис. 1 приведен пример (в данном случае для метана) того, как осуществляется переход от стандартной энтальпии сгорания при 25 °С (которая известна) к соответствующему значению при 15 °С. Расчет выполняется в соответствии с формулой (2) и представлен на рис.1 в виде простой схемы в стиле электронной таблицы.

Все значения [$h^o(25) - h^o(15)$] взяты непосредственно из таблиц, приведенных в работе Armstrong, Jobe [7]. Очевидно, в дальнейших объяснениях нет необходимости.

Другой пример приведен на рис. 2, в данном случае для сероводорода, неуглеводородного компонента, для которого не все необходимые данные имеются в работе Armstrong, Jobe [7]. На этот раз преобразование осуществляется от 25 °С до 0 °С. В этом примере продукты включают диоксид серы, но не углекислый газ, и не все стехиометрические коэффициенты являются интегральными. В этом случае значения [$h^o(25) - h^o(0)$] в основном были рассчитаны с использованием модифицированной формулы Wilhoit-Harmens [12], ранее реализованной в компьютерном пакете GasVLe®.

¹⁾ GasVLe ® является примером подходящего продукта, доступного в продаже. Эта информация дана для удобства использования данного документа и не означает одобрение данного продукта ИСО.

Стехиометрическое уравнение – $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$t=15\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$h^0(25) - h^0(15)$ ст.	ν_i	$\nu_i [h^0(25) - h^0(15)]$
$-H_c^0(25)$	-890,58			
$i=1(\text{CH}_4)$		0,355 [7]	+1	+0,355
$i=2(\text{O}_2)$		0,293 [7]	+2	+0,586
$i=3(\text{CO}_2)$		0,369 [7]	-1	-0,369
$i=4(\text{H}_2\text{O}, \text{ жидкая })$		0,753 [7]	-2	-1,506
$-H_c^0(15)$	-891,51			

все величины в кДж/моль

Рисунок 1 – Пересчет энтальпии сгорания идеального газа от 25 °С к 15 °С для метана

Стехиометрическое уравнение – $\text{H}_2\text{S} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$t=0\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$h^0(25) - h^0(0)$ ст.	ν_i	$\nu_i [h^0(25) - h^0(0)]$
$-H_c^0(25)$	-562,01			
$i=1(\text{H}_2\text{S})$		0,852 [12]	+1	+0,852
$i=2(\text{O}_2)$		0,733 [12]	$+1\frac{1}{2}$	+1,100
$i=4(\text{H}_2\text{O}, \text{ жидкая })$		1,888 [7]	-1	-1,888
$i=6(\text{SO}_2)$		0,991 [12]	-1	-0,991
$-H_c^0(0)$	-562,94			

все величины в кДж/моль

Рисунок 2 – Пересчет энтальпии сгорания идеального газа от 25 °С к 0 °С для сероводорода

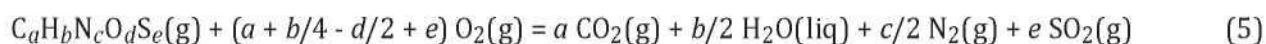
5.6 Неопределенность энтальпии сгорания

В последней (самой правой) колонке таблицы 3 стандарта ISO 6976:2016 перечислены значения стандартной неопределенности $u(H_c^\circ)$ стандартной энтальпии сгорания или высшей теплоте сгорания для каждого из видов молекулярных соединений, рассматриваемых в стандарте. Эти значения правильно соотносятся, в первую очередь, со стандартной неопределенностью в стандартной энтальпии сгорания при 25 °С, но они также могут быть применены к стандартной энтальпии сгорания при каждой из других стандартных температур без потери пригодности для конечной цели.

При выводе перечисленных значений был использован целый ряд источников и методов, а именно:

- а) Для метана см. 11.1.4.
- б) Для этана, пропана, всех изомеров бутана (2), пентана (3) и гексана (5), этена, пропена, этина, циклопентана, циклогексана и бензола, значения берутся без изменений [за исключением деления на 2 для преобразования расширенной неопределенности $U(H_c^\circ)$ в стандартной неопределенности $u(H_c^\circ)$] из столбца 7 таблицы A7g в работе Armstrong, Jobe [7].
- в) Для водорода стандартная неопределенность $u(H_c^\circ)$ в стандартной энтальпии сгорания принимается как половина расширенной неопределенности $U(H_f^\circ)$ стандартной энтальпии образования воды, как указано в работе Россини [19].
- г) Для монооксида углерода стандартная неопределенность $u(H_c^\circ)$ принимается за половину значения $U(H_c^\circ)$, как указано в работе Rossini [20].
- д) Для воды значение $u(H_c^\circ)$ принимается равным значению $u(L^\circ)$, приведенному в стандарте ISO 6976:2016, А.4, который, в свою очередь, ссылается на работу Wagner, Pruss [3].
- е) Для *n*-гептана, *n*-октана, *n*-нонана, *n*-декана, *n*-ундекана, *n*-додекана, изомеров бутена (4), 1-пентена, пропадиена, 1,2 и 1,3-бутадиена, метилциклопентана, этилциклопентана, метилциклогексана, этилциклогексана, толуола, этилбензола, оксилола, метанола, метантиол, карбонилсульфида и сероуглерода значения $u(H_c^\circ)$ рассчитывали из значений расширенной неопределенности $U(H_f^\circ)$ стандартной энтальпии образования газовой фазы, приведенной в работе Cox and Pilcher [21], следующим образом:

Для реакции сгорания:



стандартная неопределенность $u(H_c^\circ)$ в H_c° может быть оценена путем объединения в квадратуре неопределенностей $u(H_f^\circ)$ стандартных энтальпий образования всех

реагентов и продуктов сгорания, взвешенных в соответствии с их стехиометрическими коэффициентами.

Поскольку $U(H^p)_{O_2} = U(H^p)_{N_2} = 0$, это выражение сводится к

$$u(Hc^o) = 0,5 \times \{ [U(Hf^o)_{CHNOS}]^2 + [a \cdot U(Hf^o)_{CO_2}]^2 + [(b/2) \cdot U(Hf^o)_{H_2O}]^2 + [e \cdot U(Hf^o)_{SO_2}]^2 \}^{1/2} \quad (6)$$

где $U(H^p)_{CO_2} = 0,13$ кДж/моль⁻¹ (ссылка [7]);

$U(H^p)_{H_2O} = 0,042$ кДж/моль⁻¹ (ссылка [7]), а $U(H^p)_{SO_2} = 0,20$ кДж/моль⁻¹ (ссылка [22]).

Этот метод по существу является простым продолжением метода, описанного в справочнике [7], приложение 7.

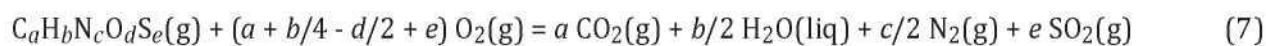
г) Для *n*-тридекана, *n*-тетрадекана, *n*-пентадекана, сероводорода и аммиака используется тот же метод, что и описанный в (f), но в этих случаях значения $U(H^p)$ были взяты из веб-справочника NIST.

г) Для одного оставшегося компонента, цианистого водорода, в опубликованной литературе, не обнаружены значения ни $U(Hc^o)$, ни $U(H^p)$, за исключением одного значения для $U(H^p)$, которое кажется слишком завышенным [23]. Вместо того чтобы принять это, $U(H^p)$ в данном случае был грубо переоценен как полуширина разброса значений H^p , опубликованных в ряде других источников [4], [22], [24], [25].

6 Неидеальность: зависимость энтальпии сгорания реального газа от давления

6.1 Преамбула

Идеально-газовая молярная высшая теплота сгорания $(H_c)^o$ для молекулярных соединений вида $C_aH_bN_cO_dS_e$, где «a»-«e» небольшие целые неотрицательные числа, по определению и в соответствии с канонической термодинамической терминологией обратна стандартной энтальпии сгорания реакции горения [Формула (1)], которая для удобства для данного вида соединений приведена ниже:



Это определение относится формально и конкретно к гипотетической идеальной реакции, то есть предполагается, что не только горючие соединения находятся в идеальном газовом состоянии, но также и реагент кислород и все продукты сгорания (за исключением жидкой воды). Поэтому для расчета высшей теплоты сгорания реального газа $(H_c)_G$ в принципе необходима поправка на стандартную энтальпию сгорания, чтобы учесть тот факт, что реакции горения на самом деле не могут происходить со всеми соединениями в состоянии идеального газа, а вместо этого происходят

не только при определенной температуре t_i (стандартная температура сгорания), но и при определенном давлении p_i (стандартное давление сгорания).

Удобно, если это не противоречит обычным, или общепринятым терминам, использовать сокращенный термин «энтальпийная поправка» для выражения $[(H_c)_G - (H_c)^o_G]$, где $(H_c)_G$ – молярная высшая теплота сгорания реального газа при стандартных температуре и давлении сгорания.

Энтальпийная поправка никогда в прошлом не включалась в методологию, используемую в каком-либо национальном или международном стандарте, применяемом для расчета теплоты сгорания, или, если точнее, ее всегда (если вообще рассматривали) намеренно принимали равной нулю.

6.2 Формула для энтальпийной поправки

Для отдельного горючего компонента j энтальпийная поправка к молярной энтальпии сгорания может быть записана в виде:

$$[(H_c)_G - (H_c)^o_G]_j = \sum_i \nu_i \times [h(T, p) - h^o(T)]_i \quad (8)$$

где ν_i – стехиометрический коэффициент i -го компонента, участвующего в реакции горения, взятый положительным для исходных реагентов и отрицательным для продуктов;

$(h - h^o)_i$ – отклонение молярной энтальпии (остаточная энтальпия) для i -го компонента, участвующего в реакции горения;

T – температура (стандартная температура сгорания T_i с индексом, опущенным для упрощения), при которой происходит реакция горения реального газа;

p – давление (стандартное давление сгорания p_i с индексом, также опущенным для упрощения), при котором происходит реакция горения реального газа, и суммирование осуществляется по всем видам реагентов и продуктов, участвующих в реакции горения.

Это уравнение предполагает идеальное взаимодействие как всех реагентов, так и всех продуктов, т.е., что энтальпия смешивания равна нулю в каждом указанном случае.

Для удобства (и чтобы соответствовать формуле, используемой в п. 5.3), мы можем установить следующее:

- а) $i = 1$ для сгоревшего j -го компонента, из чего следует, что $\nu_i = 1$ для всех j ;
- б) $i = 2$ для кислорода, откуда $\nu_2 = [a + (b/4) - (d/2) + e]$;
- в) $i = 3$ для углекислого газа, откуда $\nu_3 = -a$;
- г) $i = 4$ для воды продукта, откуда $\nu_4 = -b/2$;

е) $i = 5$ для азота, откуда $v_5 = -c/2$;

ф) $i = 6$ для диоксида серы, откуда $v_6 = -e$.

Следует отметить, что сжигаемые компоненты и реагирующий кислород должны быть взяты первоначально отдельно и каждый при стандартном давлении p , но, при этом газообразные продукты реакции сгорания, диоксид углерода плюс азот и/или диоксид серы, должны быть взяты как однородная смесь при давлении p . Однако необходимость в этом тонком различии отпадает, если снова принять допущение об идеальном смешении.

Значения отклонения на моль $[h(T, p) - h^o(T)]_i$ фактической энтальпии от значения $h^o(T)$ в состоянии идеального газа при той же температуре могут быть вычислены, если имеется подходящее уравнение состояния. Для приближения бинарного молекулярного взаимодействия (низкого давления) можно показать [7], что для каждого реагента или продукта отклонение энтальпии задается уравнением

$$\frac{[h(T, p) - h^o(T)]_i}{R \cdot T} = \frac{B_i(T) - \left(T \cdot \frac{dB_i}{dT} \right)}{V_i(T, p)} \quad (9)$$

где $B_i(T)$ – второй вириальный коэффициент;

$V_i(T, p)$ – молярный объем, получаемый как положительное решение квадратного уравнения:

$$V_i(T, p) = (R \cdot T / p) \times [1 + B_i(T) / V_i(T, p)] \quad (10)$$

Затем полная энтальпия отклонения для всей реакции определяется уравнением:

$$[(Hc)_G - (Hc)_G^o]_j = R \cdot T \times \sum_i v_i \cdot \frac{B_i(T) - \left(T \cdot \frac{dB_i}{dT} \right)}{V_i(T, p)} \quad (11)$$

где суммирование происходит по всем шести компонентам, присутствующим в реакции сгорания [формула (7)], но с тремя (возможными) газообразными продуктами, взятыми при однородном смешивании.

Для природного газа общий процесс сгорания может быть представлен в виде суммы нескольких уравнений вида, аналогичного формуле (7), каждое из которых имеет различный набор значений для целых чисел от «а» до «е» и каждое взвешено в соответствии с молярной долей компонента, определяемой этими целыми числами. Таким образом, мы можем записать

$$[(Hc)_G - (Hc)_G^o] = R \cdot T \times \sum_{j=1}^N x_j \times \sum_i v_i \cdot \frac{B_i(T) - \left(T \cdot \frac{dB_i}{dT} \right)}{V_i(T,p)} \quad (12)$$

где внутреннее суммирование принимается, как и ранее, по всем шести реагентам и продуктам реакции сгорания, а внешнее суммирование принимается по всем N компонентам топливно-газовой смеси.

Сделать расчеты такого рода в принципе возможно, но это нетривиальная задача, во многом из-за требований к данным для общей оценки B_i и его температурной производной. Поэтому, учитывая сложность вычислений, можно с уверенностью отметить, что выборочные расчеты по [7] с использованием формулы (12) для смесей типа природного газа в интересующих условиях ранее показали, что общая энтальпийная поправка, как правило, пренебрежимо мала и обычно не превышает $50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (приблизительно 0,005% от значения энтальпии сгорания типичного природного газа).

Более конкретно, относительно легко, используя формулу (8) непосредственно с данными, приведенными в [7], показать (ручным расчетом), что для метана $[(Hc)_G - (Hc)_G^o]$ составляет около $10 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, причем теплота сгорания реального газа на эту же малую величину выше, чем у гипотетического идеального газа [26].

Для высших углеводородов энтальпийная поправка противоположна поправке для метана, при чем данная тенденция нарастает с увеличением числа атомов углерода. Учитывая, что высшие углеводороды присутствуют в природных газах в количествах приблизительно обратно пропорциональных числу атомов углерода, это наблюдение предполагает, что эти противоположные эффекты могут сочетаться и уменьшать общую энтальпийную поправку до очень близкого к нулю значения для весьма широкого диапазона составов природных газов.

Чтобы проверить эту гипотезу, было сочтено целесообразным вернуться к этому виду расчетов с более современным подходом. Эта проверка может также показать, возможна ли какая-либо простая коррекция общей процедуры расчета теплоты сгорания. Одной из таких возможностей, вероятно, могло бы быть применение небольшой постоянной энтальпийной поправки для всех реальных составов природного газа.

6.3 Оценка энтальпийной поправки

Современный практический подход к расчетам такого рода заключается в использовании одного из нескольких коммерчески доступных компьютерных программ

термодинамических расчетов, таких как GasVLe® или NIST-RefProp®²⁾, которые реализуют сложные современные уравнения состояния и могут быть использованы для непосредственной оценки значений $[h(T,p)-h_o(T)]$.

П р и м е ч а н и е – Другие современные (но менее сложные) уравнения состояния, например, Gibbons-Laughton (LRS) или Peng-Robinson, могут быть использованы для получения по существу тех же результатов для данной задачи.

Используя такой пакет термодинамического моделирования, значение $[h(T,p) - h^o(T)]$ остаточной энтальпии было впервые рассчитано для кислорода, азота, углекислого газа и первых пяти нормальных алканов с использованием уравнения AGA-8, указанного в ISO 20765-1:2005 [17].

$$[(Hc)_G - (Hc)_G^o] = \sum_{j=1}^N x_j \times \sum_i v_i \cdot [h(T,p) - h^o(T)]_i \quad (13)$$

Затем с помощью пакета Монте-Карло (рандомизация) был сгенерирован набор из 50 тысяч составов газовых смесей и рассчитано значение энтальпийной поправки для каждого из 50 тысяч уравнений сгорания. Данные о составе были сгенерированы с использованием следующих правил ограничения состава:

	Нижний предел	Верхний предел
молярная доля N ₂	0,000	0,035
молярная доля CO ₂	0,000	0,020
молярная доля C ₂ H ₆	0,000	0,050
молярная доля C ₃ H ₈	0,000	0,020
молярная доля C ₄ H ₁₀	0,000	0,005
молярная доля C ₅ H ₁₂	0,000	0,002
		1,000
молярная доля CH ₄	0,800	(по разности)

Учитывая, что во всех случаях молярная доля $C_2 > C_3 > C_4 > C_5$.

Результаты для $[(Hc)_G - (Hc)_G^o]$, (включая одно стандартное отклонение) являются следующими:

при $T = 298,15 \text{ K}$ $[(Hc)_G - (Hc)_G^o] = (0,010 \pm 0,001) \text{ кДж·моль}^{-1}$

при $T = 288,15 \text{ K}$ $[(Hc)_G - (Hc)_G^o] = (0,011 \pm 0,001) \text{ кДж·моль}^{-1}$

при $T = 273,15 \text{ K}$ $[(Hc)_G - (Hc)_G^o] = (0,013 \pm 0,001) \text{ кДж·моль}^{-1}$

²⁾ GasVLe® и NIST-RefProp® – примеры подходящих коммерчески доступных программных продуктов. Эта информация приведена для удобства пользователей данного документа и не является одобрением ИСО данных программ.

6.4 Заключение

Как уже отмечалось ранее, значения энтальпийной поправки ничтожны по сравнению со значениями энтальпии сгорания, которые они могут быть использованы для «корректировки» или «коррекции»; действительно, они существенно меньше даже расчетной неопределенности энтальпии сгорания метана (см. 11.1.4). Типичный природный газ имеет стандартную энтальпию сгорания около $1000 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ которая неизменно (как и энтальпии сгорания его компонентов) указывается не более чем в двух десятичных знаках и с неопределенностью не лучше (а возможно, и гораздо хуже), чем $0,20 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. При рассмотрении в контексте этих цифр значение $[(Hc)_G - (Hc)^0_G]$ рассчитано по 6.3 может быть обоснованно округлено до $[(Hc)_G - (Hc)^0_G] = +(0,01 \pm 0,00) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и использоваться в качестве постоянной поправки во всех соответствующих расчетах.

Однако, несмотря на наблюдения,

a) пренебрежение этой поправкой не только препятствует улучшению термодинамической модели ИСО 6976;

b) ее учет также вносит (или, если быть более точным, сохраняет) небольшое известное отклонение в расчете теплоты сгорания реального газа;

c) ее включение было бы по существу правильным и не представляло бы никакого ощутимого увеличения сложности любого расчета, предписанного в ISO 6976;

тем не менее ясно, что включение этой поправки также не дает заметного численного улучшения результата.

По этой причине поправки на разницу в энтальпии сгорания между идеальным газом и реальным газом, а также на изменение энтальпии сгорания реального газа с давлением не применяются в расчетных процедурах, прописанных в стандарте ISO 6976.

7 Неидеальность: влияние коэффициента сжимаемости на объемную теплоту сгорания

7.1 Коэффициент сжимаемости

Объем V (идеальный), занимаемый при стандартных условиях измерения (T_2 , p_2) одним молем газа, который ведет себя в соответствии с так называемым законом идеального газа (см. ISO 6976:2016, 3.8) вычисляют по формуле

$$V(\text{ideal}) = R \cdot T_2 / p_2 \quad (14)$$

где T_2 - абсолютная (в кельвинах) температура, соответствующая температуре Цельсия t_2 .

Никакой реальный газ, тем более никакой реальный природный газ, не подчиняется закону идеального газа. Соответственно, объем V (реальный), занимаемый одним молем реального газа, часто связан с V (идеальным) с помощью величины Z , известной как коэффициент сжимаемости, такой, что

$$V(\text{real}) = Z(T_2, p_2) \cdot V(\text{ideal}) \quad (15)$$

$$= Z(T_2, p_2) \cdot R \cdot T_2 / p_2 \quad (16)$$

Коэффициент сжимаемости, как правило, является функцией температуры, давления и состава газа; он может быть больше или (что чаще) меньше единицы, но обычно близок к единице для стабильных газообразных веществ.

Влияние коэффициента сжимаемости на объемную теплоту сгорания прямолинейно. Чем меньше Z , тем меньше [формула (15)] объем, содержащий один моль (т.е. единичное количество вещества) реального газа; и, следовательно, тем больше, в обратной пропорции, количество любой экстенсивной величины, такой как энтальпия сгорания (или теплота сгорания) на единицу объема. Соответственно (и игнорируя эффекты второго порядка, которые считаются незначительными и рассматриваются в пункте 6), мы имеем

$$Hv(\text{real}) = Hv(\text{ideal}) / Z \quad (17)$$

Или, используя символы, более общепринятые в других частях стандарта ISO 6976 и настоящего документа

$$Hv = (Hv)^o / Z \quad (18)$$

7.2 Вириальное уравнение состояния

Теория статистической механики дает как представление об общей зависимости коэффициента сжимаемости Z от температуры, давления и состава, так и средство для его оценки для смеси произвольного состава по известным свойствам компонентов смеси.

Основным статистико-механическим выражением для Z является бесконечный ряд следующего вида:

$$Z(T, p) = p \cdot V / R \cdot T \quad (19)$$

$$= 1 + B(T) / V + C(T) / V^2 + \dots J(T) / V^{j-1} + \dots \quad (20)$$

где V (реальный), молярный объем, был сокращен до V для ясности. Молярный объем V является обратной величиной молярной плотности D .

В этом выражении величины $B(T)$, $C(T)$, ... $J(T)$ известны как второй, третий, ... j -й вириальные коэффициенты соответственно. Каждый из них является функцией температуры и состава, но не зависит от давления. Член уравнения, содержащий второй вириальный коэффициент, объясняет влияние на Z молекулярных взаимодействий двух объектов (как идентичных, так и различных); точно так же член, содержащий третий вириальный коэффициент, объясняет только эффекты молекулярных взаимодействий трех объектов и т.д. При давлениях, представляющих интерес в ISO 6976, взаимодействия трех объектов и более высокого порядка относительно редки; следовательно, вириальное уравнение может быть усечено на втором члене без существенной потери точности. Таким образом,

$$Z = Z(T, p) = 1 + [B(T) / V] \quad (21)$$

$$= 1 + p \cdot B(T) / Z(T, p) \cdot R \cdot T \quad (22)$$

которое может быть решено как квадратное относительно Z , если известен коэффициент B . Все вышесказанное применимо как к чистым газам, так и к смесям.

Статистическая механика также дает выражение для B для многокомпонентной смеси произвольного состава следующим образом:

$$B(T) = \sum_j^N \sum_k^N x_j \cdot x_k \cdot B_{jk}(T) \quad (23)$$

$$\text{with } B_{jk}(T) = B_{kj}(T) \quad (24)$$

где каждое суммирование берется по всем N компонентам смеси. В этом выражении есть N членов однородных взаимодействий (чистых компонентов) вида $x_j^2 \cdot B_{jj}$ и $N(N-1)/2$ членов неоднородных (смешанных) взаимодействий вида $2x_j \cdot x_k \cdot B_{jk}$.

Затруднительно использовать численные значения для всех B_{jj} и всех B_{jk} для каждой из интересующих стандартных температур измерения T_2 ; для этого потребуется около 7320 значений (см. Примечание ниже), довольно высокая доля которых должна быть основана на некотором оценочном или коррелятивном методе.

П р и м е ч а н и е – значение вычисляется как $4 \cdot [N + N \cdot (N-1)/2]$ для $N = 60$, причем для T_2 обычно используют четыре значения.

Таким образом, очевидно, что для того, чтобы $Z(T, p)$ и, следовательно, V (реальный) были легко вычисляемы из формул (22) и (16), необходимо существенное сокращение требований к исходным данным в соответствии с хорошо понятной (и хорошо настраиваемой) конкретной аппроксимацией. Это особенно важно, если требуется, чтобы метод поддавался ручному вычислению, а также машинному вычислению.

7.3 Оценка коэффициента сжимаемости смеси

Одна конкретная схема аппроксимации для оценки Z , рекомендованная авторами [7], состоит в том, чтобы сохранить только N членов однородного взаимодействия и $(N-1)$ членов разнородного взаимодействия, включающих метан в качестве одного компонента (т.е. термины формы $2 \cdot x_1 \cdot x_k \cdot B_{1k}$, где индекс 1 относится к метану). Эта формулировка имеет преимущество в том, что она значительно сокращает число членов, подлежащих оценке (до 476), и вириальные коэффициенты в тех членах, которые остаются, во многих случаях, но разумеется не все, разумно доступны; более того, опущенные члены (т. е. все остальные члены $2 \cdot x_j \cdot x_k \cdot B_{jk}$ для $j, k \neq 1$) могут, не без оснований, рассматриваться как пренебрежимо малые в любом расчете, где $x_j, x_k \ll x_1$ для всех j, k , как это часто, хотя и не всегда, имеет место для природного газа.

Однако для целей ИСО 6976 была выбрана альтернативная схема упрощения, по существу восходящая к отчету (IGT-32), опубликованному ранее [27] Институтом газовых технологий, которая имеет то преимущество, что сохраняет все члены, причем члены подобного взаимодействия представлены правильно, а термины неподобного взаимодействия представлены в соответствии с определенным приближением.

Это упрощение можно понять, взяв усеченную формулу вириального уравнения (22) с коэффициентом сжимаемости $Z(T, p)$, опущенным в правой части (или, если быть более точным, замененным единицей), следующим образом:

$$Z(T, p) = 1 + p \cdot [B(T) / R \cdot T] \quad (25)$$

Это обычно используемое приближение позволяет провести преобразование квадратного уравнения для Z в линейное уравнение.

Объединение формулы (25) с формулой (23) приводит к

$$Z = 1 + \frac{p}{R \cdot T} \sum_j^N \sum_k^N (x_j \cdot x_k) \times B_{jk} \quad (26)$$

Допуская дальнейшее приближение

$$B_{jk} \approx \sqrt{B_{jj} \cdot B_{kk}} \quad (27)$$

для всех j, k , получаем

$$Z(T, p) = 1 + \frac{p}{R \cdot T} \sum_i^N \sum_k^N (x_i \cdot x_k) \times \sqrt{B_{ii} \cdot B_{kk}} \quad (28)$$

Хотя формула (27) не имеет формального обоснования в статистической механике, это среднее геометрическое приближение обычно достаточно точно для смесей,

состоящих из молекул, которые не слишком различаются по размеру, форме и полярности.

Формула (28) может быть очевидно переписана следующим образом:

$$Z(T, p) = 1 - \sum_j^N \sum_k^N (x_j \cdot x_k) \times \sqrt{\left[-B_{jj} \cdot \left(\frac{p}{R \cdot T} \right) \right] \times \left[-B_{kk} \cdot \left(\frac{p}{R \cdot T} \right) \right]} \quad (29)$$

или

$$Z(T, p) = 1 - \sum_j^N \sum_k^N (x_j \cdot x_k) \times [s_j(T, p) \cdot s_k(T, p)] \quad (30)$$

в котором величина s_j обычно называется коэффициентом суммирования и определяется

$$s_j(T, p) = \sqrt{\left[-B_{jj}(T) \cdot \left(\frac{p}{R \cdot T} \right) \right]} \quad (31)$$

который (в настоящем приближении) также может быть записан как

$$s_j(T, p) = \sqrt{1 - Z_j(T, p)} \quad (32)$$

Двойное суммирование в формуле (30) сводится к однократному суммированию следующим образом:

$$Z(T, p) = 1 - \left[\sum_{j=1}^N x_j \times s_j(T, p) \right]^2 \quad (33)$$

которое лежит в основе процедуры расчета коэффициента сжимаемости, реализованной в замененном стандарте ISO 6976:1995. В указанном стандарте коэффициенты суммирования обычно вычислялись по данным о коэффициенте сжимаемости [формула (32)], часто гипотетическому значению для газовой фазы, тогда как в третьем издании они обычно вычисляются непосредственно по данным о втором вириальном коэффициенте [формула (31)].

Эта процедура, однако, немного изменена для ISO 6976:2016 следующим образом. Применяя формулу (31) к двум различным давлениям p_2 и p_0 , легко переписать формулу (33) следующим образом:

$$Z(T_2, p_2) = 1 - \left(\frac{p_2}{p_0} \right) \times \left[\sum_{j=1}^N x_j \times s_j(T_2, p_0) \right]^2 \quad (34)$$

где p_0 – эталонное давление, всегда принимаемое в данном контексте за 101 325 кПа, а индекс 2 относится к эталонным условиям измерения.

Величина

$$s(T_2, p_0) = \sum_{j=1}^N x_j \times s_j(T_2, p_0) \quad (35)$$

может быть идентифицирована как коэффициент суммирования для всей смеси.

Таким образом, коэффициент сжимаемости $Z(T_2, p_2)$ при любом стандартном давлении измерения p_2 может быть вычислен просто из известных значений коэффициента суммирования при опорном давлении p_0 . Это уравнение используется в качестве основы для всех расчетов коэффициента сжимаемости в стандарте ISO 6976:2016.

Это удобное сокращение для обозначения общей процедуры как (сильно) модифицированного (или модернизированного) метода IGT-32. Формула (34) сохраняет все члены в исходной формулировке двойного суммирования для $Z(T, p)$, выраженной формулами (22) и (23), но использует для этого только значения вторых вириальных коэффициентов для чистых компонентов природного газа $B_{jj}(T)$.

7.4 Ограничения модифицированного метода IGT-32

Формулу (34) нельзя использовать некритически. В дополнение к неопределенности коэффициента сжимаемости Z , которая возникает непосредственно из неопределенности вторых вириальных коэффициентов чистых компонентов, есть три других источника неопределенности, которые могут привести к отклонениям и систематическим ошибкам в методе, как показано ниже:

а) усечение вириального выражения до парного взаимодействия (второй вириальный коэффициент), тем самым игнорируются взаимодействия высшего порядка [формула (21)];

б) линеаризация усеченного вириального уравнение [формула (25)];

с) выражение перекрестного второго вириального коэффициента B_{jk} как геометрического среднего двух вторых вириальных коэффициентов для чистых компонентов B_{jj} и B_{kk} [формула (27)].

При давлении окружающей среды, представляющем интерес в данном контексте, а также для природных газов, которые очень близки к идеальности, факторы а) и б) могут иметь лишь незначительный вклад. Тем не менее, целенаправленный численный анализ влияния этих факторов необходим для того, чтобы избежать некритичного и неуместного применения указанного метода к газам, недостаточно близким к идеальности.

Такой анализ приведен в пунктах 8.4.2 и 8.4.3. Один из выводов заключается в

том, что данный метод не следует применять для смесей, где расчетное значение коэффициента сжимаемости составляет менее 0,90. При этом предельном значении погрешность расчета указанным методом обычно составляет около 2 %. Чтобы сохранить отклонение ниже 0,1 %, нижнее предельное значение коэффициента сжимаемости должно быть около 0,97.

Необходимо также критически рассмотреть влияние фактора c). Во-первых, существует общий вопрос о том, насколько хорошо парные взаимодействия (вторые вириальные коэффициенты) представлены геометрическим средним вторых вириальных коэффициентов для чистых компонентов, но, во-вторых, существуют хорошо известные конкретные случаи, когда это приближение вообще не может, даже в принципе, работать и поэтому требует специального разрешения.

Под последними случаями подразумеваются те, для которых второй вириальный коэффициент одного компонента во взаимодействующей паре положителен (соответствует коэффициенту сжимаемости больше единицы), а для другого компонента, как это обычно бывает, отрицателен. Таким образом, геометрическое среднее величин составляющих второй вириальный коэффициент является мнимой величиной. Наиболее распространенными примерами газов, для которых коэффициент сжимаемости больше единицы при условиях окружающей среды, являются водород, гелий и неон. Поэтому для взаимодействия любого из них с прочими компонентами природного газа аппроксимация среднего геометрического не только не дает результата, но и приводит к бессмысленному результату.

Точно соответствующие этой ситуации коэффициенты суммирования для водорода, гелия и неона, если они получены непосредственно из определяющей формулы (31), являются мнимыми – как таковые они не имеют физического смысла и не могут быть использованы в формуле (34).

Для того, чтобы избежать этой проблемы, необходимо отказаться от применения формулы (31) и вместо этого провести выбор численно приемлемых «реальных» псевдозначений для суммирующих коэффициентов, достаточно хороших для целей стандарта ISO 6976:2016 и позволяющих использовать формулу (34) без формальных изменений, но с учетом дополнительного вклада в общую неопределенность расчета из этого источника.

7.5 Неопределенность коэффициента сжимаемости

Существуют (по крайней мере) две стратегии, позволяющие учесть неопределенности, связанные с применением формулы (34) к расчету коэффициента сжимаемости.

Один из них состоит в том, чтобы переписать формулу (34) с аддитивным поправочным членом ζ в виде

$$Z(T_2, p_2) = 1 + \zeta - \left(\frac{p_2}{p_0} \right) \times \left[\sum_{j=1}^N x_j \times s_j(T_2, p_0) \right]^2 \quad (36)$$

где $\zeta = 0$, но со стандартной неопределенностью $u(\zeta) > 0$. Затем значение $u(\zeta)$ будет объединено в квадратуре со стандартной неопределенностью $u(s)$ коэффициента суммирования смеси $s(T_2, p_0)$, рассчитанной из стандартных неопределенностей $u(x_j)$ и $u(s_j)$ составляющих молярных долей x_j и коэффициентов суммирования s_j соответственно, чтобы вычислить стандартную неопределенность $u(Z)$ в коэффициенте сжимаемости смеси Z . Конечно, вопрос о том, как оценить $u(\zeta)$, является критическим вопросом в этой стратегии. Этот подход не был принят для использования в стандарте ISO 6976.

Предпочтительная альтернативная стратегия состоит в том, чтобы включить все неопределенности из всех источников, указанных в пункте 7.4, в общую неопределенность каждого из составляющих коэффициентов суммирования. Как осуществляется эта процедура, более подробно описано в разделе 8, в частности в пункте 8.5. Однако на практике это означает, что неопределенности, приписываемые коэффициентам суммирования, значительно больше, чем те, которые являются результатом известных неопределенностей вторых вириальных коэффициентах, из которых вычисляются коэффициенты суммирования.

8 Количественное определение объемной неидеальности

8.1 Вторые вириальные коэффициенты чистых компонентов

8.1.1 Предварительные процедуры

Как поясняется в пункте 7, отправной точкой для выражения объемной неидеальности природного газа или аналогичной смеси является набор значений вторых вириальных коэффициентов $B(T_2)$ для отдельных чистых компонентов смеси при каждой из соответствующих стандартных температур измерения T_2 .

Исходная задача состояла в том, чтобы выбрать, по возможности, наилучшие литературные источники (включая обзоры) соответствующих значений при температурах в пределах (или, в противном случае, разумно близких) к требуемому диапазону температур.

Для большинства компонентов (48 из 60) выбранным источником наилучших значений (т.е. по самой последней и авторитетной экспертной оценке) является компиляция Landolt-Börnstein [28], являющаяся обновлением ранее опубликованного

классического текста по данной тематике [29]. Для каждого компонента в этом источнике перечислены экспериментальные значения B , рекомендуемый полином четвертого порядка относительно обратной температуры (используемый для интерполяции там, где это необходимо, и в некоторых случаях для разумной экстраполяции) и оценочная неопределенность.

Для остальных 12 компонентов, не охваченных компиляцией Landolt-Börnstein, а именно нормальных алканов от n -нонана до n -пентадекана, 1,2-бутадиена, этилциклопентана, метилциклогексана, этилциклогексана и метантиола, значения были получены с использованием корреляции Tsonopoulos C. [30], которая является развитием формулы Pitzer K.F., Curl R.F. [31] и выражается следующим образом:

$$\frac{B(T) \cdot p_c}{R \cdot T_c} = (0,1445 + 0,0637 \cdot \omega) - \frac{0,330}{T_r} - \frac{(0,1385 - 0,331 \cdot \omega)}{T_r^2} - \frac{(0,0121 + 0,423 \cdot \omega)}{T_r^3} - \frac{(0,000607 + 0,008 \cdot \omega)}{T_r^8} - \frac{(2,140 \times 10^{-4} \cdot \mu_r + 4,308 \times 10^{-21} \cdot \mu_r^8)}{T_r^6} \quad (37)$$

где приведенный дипольный момент μ_r задается выражением

$$\mu_r = (10^5 \cdot \mu^2) \times \frac{p_c}{T_c^2} \quad (38)$$

Значения параметров, необходимых в качестве исходных данных для уравнения Цонопулоса, а именно критической температуры T_c и давления p_c , ацентрического фактора ω и дипольного момента μ , были взяты в первую очередь из известного классического текста Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. [32] или, если данные отсутствовали в данном источнике, из данных Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. [33].

Используя описанные выше процедуры, можно сгенерировать набор значений вторых вириальных коэффициентов $B(T_2)$, из которого, в свою очередь, можно вывести набор коэффициентов суммирования по формуле (31), удовлетворительно отвечающей целям стандарта ISO 6976. Эти процедуры представляют собой разумное, хотя и незначительное улучшение по сравнению с методами, используемыми для получения соответствующих значений коэффициента сжимаемости (или гипотетического коэффициента сжимаемости), перечисленных в стандарте ISO 6976:1995.

8.1.2 Усовершенствованная процедура

Однако позже стало очевидно, что даже (незначительно) лучший (т.е. более «настроенный» на настоящее применение) набор значений вторых вириальных ко-

эффициентов может быть получен для всех основных и большинства второстепенных компонентов (в общей сложности 43 из 60) типичного природного газа с использованием фундаментальных (или в некоторых случаях близких к фундаментальным) уравнений состояния, которые стали доступны в последнее время. Эти сложные (так называемые фундаментальные) уравнения состояния были тщательно оценены и реализованы в компьютерном пакете термодинамических свойств NIST-RefProp® [34], который может быть использован непосредственно для генерации коэффициента сжимаемости и/или вторых вириальных коэффициентов.

Вкратце принятая усовершенствованная процедура заключалась в следующем. Наилучшие оценки коэффициента сжимаемости были получены для каждого компонента с использованием RefProp® в диапазоне от 250 до 350 К и при давлении 101,325 кПа (1 атм) (или при давлении насыщенного пара для тех веществ, которые не находятся в газообразном состоянии при 1 атм). Полученные таким образом значения затем использовали в формуле (25), чтобы получить значения второго вириального коэффициента B в пределах температурного диапазона, определенного выше. Все четыре значения стандартной температуры измерения, к которым применим стандарт ISO 6976, близки к середине этого диапазона.

Эти значения B для каждого вещества затем были приведены к безразмерному уравнению вида

$$B \cdot p_2 / R \cdot T = g_1 \cdot \tau + g_2 \cdot \tau^{1,2} + g_3 \cdot \tau^{g_4} \quad (39)$$

где $\tau = 100 \text{ K}/T$ и $p_2 = 101,325 \text{ кПа}$.

Затем были использованы наиболее подходящие безразмерные параметры g_1 - g_4 для получения окончательных интерполированных значений B при каждой из четырех значений стандартной температуры измерения T_2 ($= t_2 + 273,15 \text{ K}$), рассмотренных в стандарте ISO 6976. Из этих значений легко, используя формулу (31), сгенерировать требуемые значения $s(t_2, p_0)$ и (в случае если жидкость газообразна при t_2), используя формулу (25) сгенерировать значения коэффициента сжимаемости $Z(t_2, p_0)$.

Как отмечалось ранее, эта обработка возможна только для 43 из 60 соединений, перечисленных в стандарте ISO 6976. Для 14 из оставшихся 17 веществ были сохранены значения, полученные с помощью методов, описанных в пункте 8.1.1. Особые случаи водорода, гелия и неона описаны в 8.2.3.

В таблице 1 приведен список источников данных, используемых для каждого из компонентов.

Т а б л и ц а 1 – Источники данных, используемые при оценке коэффициентов суммирования

<i>j</i>	Компонент	Ссылки на источники
1	метан	[36] [44]
2	этан	[37]
3	пропан	[38]
4	<i>n</i> -бутан	[47]
5	2-метилпропан	[47]
6	<i>n</i> -пентан	[97]
7	2-метилбутан	[41]
8	2,2-диметилпропан	[41]
9	<i>n</i> -гексан	[97]
10	2-метилпентан	[41]
11	3-метилпентан	метод по 8.1.1
12	2,2-диметилбутан	метод по 8.1.1
13	2,3-диметилбутан	метод по 8.1.1
14	<i>n</i> -гептан	[97]
15	<i>n</i> -октан	[97]
16	<i>n</i> -нонан	[41]
17	<i>n</i> -декан	[41]
56	<i>n</i> -ундекан	[98]
57	<i>n</i> -додекан	[99]
58	<i>n</i> -тридекан	нет публикаций
59	<i>n</i> -тетрадекан	нет публикаций
60	<i>n</i> -пентадекан	нет публикаций
18	этен	[48]
19	пропен	[52]
20	1-бутен	[100]
21	<i>цис</i> -2-бутен	[100]
22	<i>транс</i> -2-бутен	[100]
23	2-метилпропен	[100]
24	1-пентен	метод по 8.1.1
25	пропадиен	метод по 8.1.1
26	1,2-бутадиен	метод по 8.1.1
27	1,3-бутадиен	метод по 8.1.1
28	этин	метод по 8.1.1
29	циклопентан	[101]
30	метилциклопентан	метод по 8.1.1
31	этилциклопентан	метод по 8.1.1
32	циклогексан	[102]
33	метилциклогексан	нет публикаций
34	этилциклогексан	метод по 8.1.1
35	бензол	[103]
36	толуол	[41]

Продолжение таблицы 1

<i>j</i>	Компонент	Ссылки на источники
37	этилбензол	[104]
38	о-ксилол	[104]
39	метанол	[105]
40	метантиол	метод по 8.1.1
41	водород	см. 8.2.3
42	вода	[3]
43	сероводород	[41]
44	аммиак	[106]
45	цианистый водород	метод по 8.1.1
46	монооксид углерода	[41]
47	карбонилсульфид	[41]
48	сероуглерод	метод по 8.1.1
49	гелий	см. 8.2.3
50	неон	см. 8.2.3
51	аргон	[50]
52	азот	[39]
53	кислород	[107] [108]
54	диоксид углерода	[40]
55	диоксид серы	[41]

8.2 Коэффициенты суммирования чистых компонентов

8.2.1 Обзор

Для каждого компонента (за исключением водорода, гелия и неона) вторые вириальные коэффициенты $B(T_2)$, полученные для каждой стандартной температуры измерения из процедур, обобщенных в 8.1, были преобразованы в коэффициенты суммирования $s(t_2, p_o)$ с использованием определяющей формулы (31). Полученные значения приведены в таблице 2 стандарта ISO 6976:2016.

8.2.2 Основные компоненты природного газа

Интересно сравнить коэффициенты суммирования, полученные, как описано выше, с коэффициентами, вычисленными из различных надежных уравнений состояния. В таблице 2 приводится такое сравнение для $t_2 = 15\text{ °C}$ для наиболее значимых компонентов типичного природного газа, а именно метана, этана, пропана, азота и углекислого газа, а также дополнительно монооксида углерода. В этой таблице используются следующие методы (в указанном порядке):

а) значения, вычисленные по методу 8.1.2 и взятые непосредственно из стандарта ISO 6976:2016, таблица 2;

б) значения, вычисленные по методу 8.1.1;

- с) значения, приведенные в стандарте ISO 6976:1995;
- d) значения, полученные по формуле (31) из значений второго вириального коэффициента, рассчитанного с использованием формулы MGERG, представленной в монографии GERG TM-2 [35];
- e) значения, полученные из второго вириального коэффициента, рассчитанного непосредственно с использованием уравнений, установленных по умолчанию в NIST-RefProp® [34] для метана [36], этана [37], пропана [38], азота [39], углекислого газа [40], монооксида углерода [41];
- f) значения, полученные по формуле (32) из значений коэффициента сжимаемости, рассчитанных с использованием уравнения MGERG [35];
- g) значения, полученные из значений коэффициента сжимаемости, рассчитанных с использованием уравнения AGA-8-92DC [17], [42];
- h) значения, полученные из значений коэффициента сжимаемости, рассчитанных с использованием уравнения GERG-2004, представленного в GERG TM-15 [43];
- i) значения, полученные из значений коэффициента сжимаемости, рассчитанных с использованием модифицированного уравнения состояния Бенедикта-Уэбба-Рубина (MBWR) для метана [44], этана [37], пропана [45], азота [39], диоксида углерода [40], монооксида углерода [41];
- j) значения, полученные из значений коэффициента сжимаемости, рассчитанных с использованием уравнений, установленных по умолчанию в NIST-RefProp [та же исходная документация, что и для перечисления (e)].

Представляется разумным интерпретировать эту таблицу как предположение о том, что, по крайней мере, для основных компонентов природного газа, не имеет большого значения, какой из методов расчета выбран для получения значений s для стандарта ISO 6976. Различия, наблюдаемые между различными методами, по существу незначимы.

На первый взгляд можно было бы подумать, что соответствие между этими методами дает некоторое представление о неопределенности $u(s)$ для величины s . Однако такой вывод вряд ли был бы справедлив, поскольку, конечно, каждый из методов использует более или менее одни и те же экспериментальные PVT-данные (о коэффициент сжимаемости Z и/или плотность D) в качестве источников для оценки параметров различных уравнений состояния.

Т а б л и ц а 2 – Значения коэффициента суммирования для основных компонентов природного газа при температуре 15 °С и 101,325 кПа, вычисленные различными методами

Метод	Метан	Этан	Пропан	Азот	Диоксид углерода	Монооксид углерода
a)	0,04452	0,0919	0,1344	0,0170	0,0752	0,0217
b)	0,04453	0,0916	0,1342	0,0172	0,0751	0,0212
c)	0,04470	0,0922	0,1338	0,0173	0,0748	0,0224
d)	0,04452	0,0918	0,1335	0,0170	0,0752	0,0213
e)	0,04453	0,0916	0,1333	0,0171	0,0750	0,0217
f)	0,04451	0,0921	0,1346	0,0169	0,0754	0,0212
g)	0,04445	0,0921	0,1346	0,0171	0,0751	0,0208
h)	0,04448	0,0920	0,1338	0,0170	0,0752	0,0204
i)	0,04452	0,0919	0,1345	0,0170	0,0752	0,0217
j)	0,04452	0,0919	0,1344	0,0170	0,0752	0,0217

По существу, выбор основной процедуры для предоставления данных, необходимых для ИСО 6976, в значительной степени обусловлен наличием широкого охвата менее распространенных компонентов природного газа, что позволяет проводить их обработку в рамках последовательной и тщательной методологии.

8.2.3 Водород и гелий

Поскольку это привело бы к математически (и физически) бессмысленным значениям коэффициента суммирования (см. также 74), методология, представленная в 8.1, неприменима к водороду, гелию и неону (хотя процесс подгонки для B , описанный в 8.1.2, все еще может быть выполнен удовлетворительно). Для указанных газов коэффициенты суммирования, перечисленные в таблице 2 ISO 6976:2016, (-0,01 в каждом случае), были получены путем сравнения расчетов методом проб и ошибок для смесей метана с рассматриваемым компонентом с более строгими расчетами, выполненными с использованием комплексных пакетов расчета термодинамических свойств, упомянутых ранее, и (см. 8.4.5) было сделано дополнительное допущение, вероятно, завышенная оценка, в неопределенности, присвоенной этим значениям.

8.3 Коэффициенты сжимаемости постоянных газов

В этом подпункте приводятся наилучшие оценочные значения коэффициента сжимаемости так называемых «постоянных» (и некоторых других) газов, включенных в набор компонентов, охватываемых ISO 6976, либо взятые непосредственно из эксперимента, либо из подгонки высококачественных PVT-данных при помощи надежного интерполяционного уравнения состояния, и сравниваются эти значения со значениями коэффициента суммирования, приведенными в таблице 2 ISO 6976:2016.

Значения Z (наилучшие значения), приведенные в таблице 3 для этих газов, были взяты из следующих источников: метан [44], этан [37], пропан [46], бутаны [46], [47], этен [48], неон [49], аргон [50], азот [39], диоксид углерода [40], большая часть которых собрана вместе в Richter et al. [51]. Все значения относятся к 0 °C и 101,325 кПа. Для других постоянных газов, приведенных в таблице 3, приведенные значения воспроизводятся (без неопределенностей) из стандарта ISO 6976:1995.

Т а б л и ц а 3 – Сравнение коэффициентов сжимаемости для постоянных газов при 0 °C и 101,325 кПа

j	Компонент	Коэффициент сжимаемости Z (наилучшие значения)	Стандартная неопределенность, $u(Z)$	Коэффициент сжимаемости $Z(s)$ вычисленный из s	Стандартная неопределенность $u(Z(s))$
1	метан	0,997613	0,000008	0,997613	0,000049
2	этан	0,990052	0,000025	0,990060	0,000219
3	пропан	0,97860	0,00010	0,97854	0,00047
4	<i>n</i> -бутан	0,9591	0,0004	0,9591	0,0016
5	2-метилпропан	0,9645	0,0002	0,9645	0,0012
18	этен	0,992468	0,000010	0,992466	0,000174
19	пропен	0,981		0,9809	0,0004
28	этин	0,991		0,9912	0,0004
41	водород	1,0006		0,9999	0,0005
43	сероводород	0,990		0,9899	0,0005
44	аммиак	0,985		0,9849	0,0005
46	монооксид углерода	0,9993		0,99933	0,00005
49	гелий	1,0005		0,9999	0,0005
50	неон	1,000484	0,000015	0,9999	0,0005
51	аргон	0,999056	0,000005	0,999058	0,000061
52	азот	0,999543	0,000005	0,999542	0,000043
53	кислород	0,9990		0,99903	0,00006
54	диоксид углерода	0,993259	0,000010	0,993260	0,000328
55	диоксид серы	0,976		0,975	0,001

Стандартные неопределенности $u(Z)$ для наилучших значений коэффициентов сжимаемости берутся из исходной документации, тогда как для коэффициентов сжимаемости, полученных из коэффициентов суммирования (с использованием обратной формулы (32)), рассчитываются как $2s \cdot u(s)$, где используемые значения $u(s)$ приведены вместе с коэффициентами суммирования в таблице 2 ISO 6976:2016. В общем случае последние значения неопределенности намного больше первых; причины этого объясняются далее в 8.4 и 8.5.

В таблице 4 для того же набора «постоянных» газов приводится окончательный

и внутренне согласованный набор значений коэффициентов сжимаемости (без неопределенностей), определенных с использованием пакета термодинамических расчетов NIST-RefProp® версии 9.1 [34] для четырех стандартных температур измерения t_2 , рассматриваемых в стандарте ISO 6976.

Т а б л и ц а 4 – Коэффициенты сжимаемости для постоянных газов при стандартных температурах измерения

j	Компонент	Коэффициент сжимаемости $Z(t_2, p_o)$			
		$t_2 = 0\text{ °C}$	$t_2 = 15\text{ °C}$	$t_2 = 60\text{ °F}$	$t_2 = 20\text{ °C}$
1	метан	0,99762	0,99802	0,99804	0,99814
2	этан	0,99001	0,99153	0,99158	0,99197
3	пропан	0,97870	0,98210	0,98221	0,98306
4	<i>n</i> -бутан	0,95949	0,96650	0,96672	0,96845
5	2-метилпропан	0,96428	0,97030	0,97049	0,97199
18	этен	0,99247	0,99361	0,99365	0,99394
19	пропен	0,98094	0,98395	0,98405	0,98481
41	этин	1,00061	1,00060	1,00060	1,00059
43	водород	0,98989	0,99148	0,99153	0,99193
44	сероводород	0,98486	0,98789	0,98799	0,98871
46	аммиак	0,99934	0,99953	0,99954	0,99959
49	монооксид углерода	1,00054	1,00051	1,00051	1,00050
50	гелий	1,00050	1,00049	1,00049	1,00048
51	неон	0,99904	0,99924	0,99924	0,99930
52	аргон	0,99955	0,99971	0,99972	0,99976
53	азот	0,99900	0,99921	0,99922	0,99927
54	кислород	0,99325	0,99434	0,99438	0,99466
55	диоксид углерода	0,97509	0,98024	0,98040	0,98161

Для достижения согласованности этот пакет реализует, в частности, уравнение GERG-2004 [43], с помощью которого были вычислены значения для метана, этана, пропана, *n*-бутана, 2-метилпропана (изо-бутана), водорода, гелия, аргона, азота, кислорода и диоксида углерода. Другие источники, используемые RefProp®: для этена [48], пропена [52], сероводорода, монооксида углерода и диоксида серы [41], аммиака [53] и неона [49]. Все значения приведены для эталонного давления p_o 101,325 кПа. Обратите внимание, что перечисленные значения коэффициента сжимаемости не совсем взаимотрансформируемы с коэффициентами суммирования, приведенными в стандарте ISO 6976, и значения для 0 °C не идентичны наилучшим значениям Z , приведенным в таблице 3. Последняя цифра (по крайней мере) для значений, приведенных в таблице 4, должна рассматриваться не более чем как помощь в интерполяции.

8.4 Неопределенности чистых компонентов

8.4.1 Неопределенность вторых вириальных коэффициентов

Из формулы (31) легко математически вывести, что стандартная неопределенность $u(s_j)$ в коэффициенте суммирования s_j для чистого компонента задается выражением

$$u(s_j)/s_j = u(B_{jj})/2 \cdot B_{jj} \quad (40)$$

где $u(B_{jj})$ – стандартная неопределенность второго вириального коэффициента B_{jj} .

Однако это тождество может вводить в заблуждение, поскольку, как объяснено в 7.4, формула (31) основана на двух приближениях, при которых формула (20) одновременно усекается на втором члене и линеаризуется таким образом, что преобразуется в формулу (25).

Поэтому для получения истинных оценок неопределенностей для коэффициентов суммирования в принципе необходимо учитывать вклады из трех источников, только первый из которых учитывается формулой (40).

Для этого первого вклада значения $u(B_{jj})$ для большинства компонентов, рассматриваемых в стандарте ISO 6976, приведены в работе Landolt-Börnstein [28]. Для тех немногих случаев, когда данные по B_{jj} и $u(B_{jj})$ отсутствовали в данном источнике, первая составляющая величины $u(s_j)$ была установлена несколько произвольно (но консервативно) равной 0,01.

8.4.2 Ошибка усечения

Хотя они и разделены по своему концептуальному происхождению, влияние усечения и линеаризации на неопределенность может быть объединено и рассматриваться совокупно. Это может быть достигнуто путем оценки разницы между Z_j (и, следовательно, s_j), которую вычисляют:

- а) из двух-членного вириального разложения по давлению p [формула (25)], и
- б) от более строгого трех (или более)-членного вириального разложения по обратному молярному объему $1/V$, или молярной плотности, ρ [формула (20)], и устанавливают полученное значение как ошибку усечения (точнее, смещение усечения) в $u(Z_j)$.

Для целей этого сравнения второй вириальный коэффициент B_{jj} может быть оценен из корреляции Tsonopoulos C. [30] [формула (37)], а третий вириальный коэффициент C_{jjj} из корреляции Orbey H., Vera J.H. [54] следующим образом

$$\frac{C(T) \cdot p_c^2}{(R \cdot T_c)^2} = (0,01407 - 0,02676 \cdot \omega) + \frac{(0,02432 + 0,01770 \cdot \omega)}{T_r^{2,8}} + \frac{0,040 \cdot \omega}{T_r^{3,0}} - \frac{0,003 \cdot \omega}{T_r^{6,0}} - \frac{(0,00313 + 0,00228 \cdot \omega)}{T_r^{10,5}} \quad (41)$$

Эта процедура соответствует процедуре, рекомендованной в работе Landolt-Börnstein [28], где она объясняется более подробно. Значения критических значений температуры T_c , давления p_c и ацентрического фактора ω , необходимые для формулы (41), были взяты из тех же источников, что и для формулы (37) [32], [33]. Решение формулы (20) для Z_j с этой целью очевидно требует итерационной процедуры. Второй вклад в $u(s_j)$ затем оценивается окончательно из разности [формула Z_j (20) - формула Z_j (25)], где второй и третий вириальные коэффициенты оцениваются по формулам (37) и (41) соответственно.

Однако для некоторых более тяжелых компонентов, указанных в стандарте ISO 6976 (как правило, для компонентов с числом атомов углерода 7 и выше), эта процедура не может быть использована. В этих случаях второй вклад в $u(s_j)$ был установлен консервативно равным 0,10, что примерно в два раза больше наибольшего значения, найденного для других компонентов.

Анализ, описанный выше, также может быть применен в более общем, но, возможно, более показательном виде. Вместо того чтобы брать «известные» значения T_c , p_c и ω для каждого отдельного компонента и проводить расчет, альтернативой является простой выбор диапазона значений для каждого из этих параметров и проведение расчета для каждой комбинации этих параметров таким образом, чтобы получить набор результатов для, по существу, большого набора «гипотетических» компонентов (или смесей).

Анализ такого рода проводился следующим образом. Критическую температуру T_c варьировали от 150 К до 500 К с шагом 50 К, критическое давление p_c – от 1 МПа до 6 МПа с шагом 0,5 МПа, а ацентрический фактор – от 0 до 0,7 с шагом 0,1. Это дает набор из $8 \times 6 \times 8 = 384$ гипотетических компонентов.

Полученные таким образом результаты для смещения между формулами (20) и (25) показаны в виде заполненных квадратов на рис. 3. График показывает, что смещение усечения составляет всего менее 0,1% при значениях коэффициента сжимаемости более 0,97. Кроме того, при $Z = 0,90$ погрешность смещения может легко достигать 2%, достигая, возможно, 5 % при $Z = 0,85$.

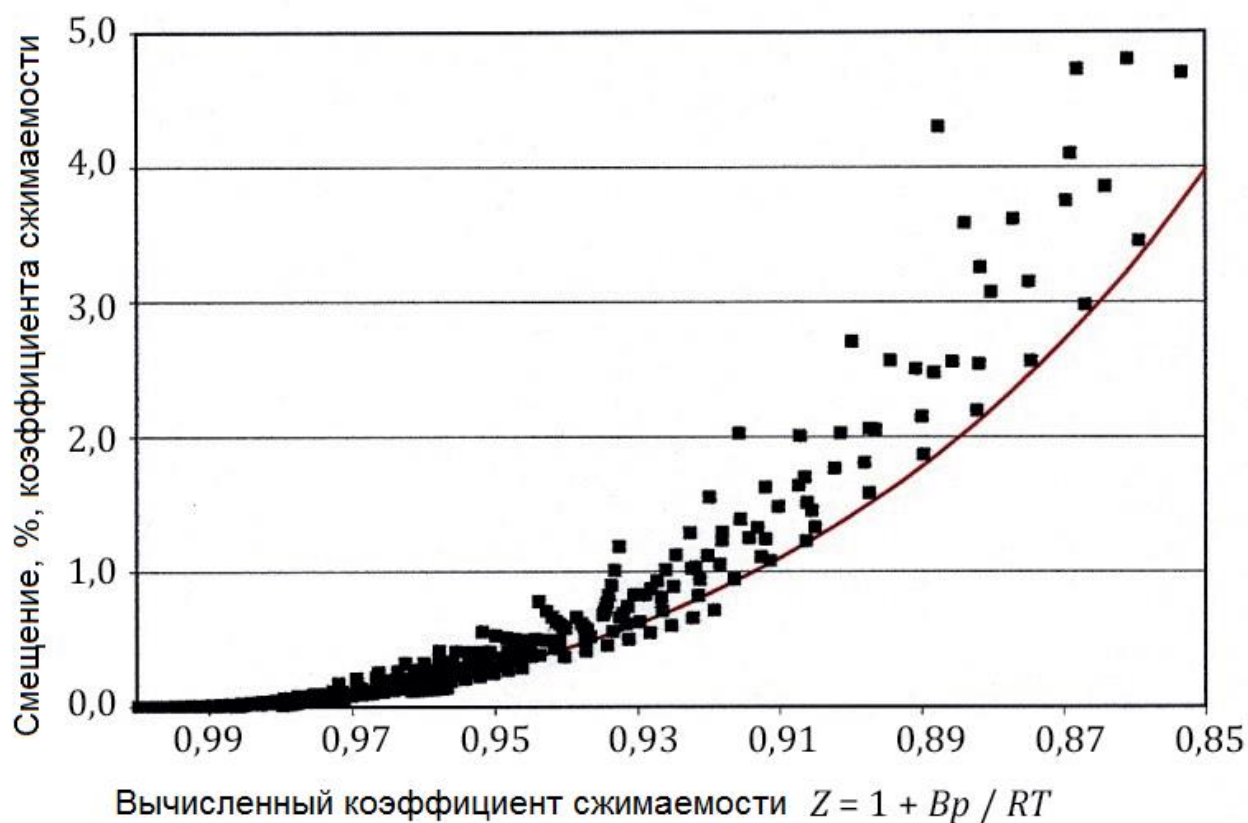


Рисунок 3 – Смещение, вызванное усечением вириального уравнения

Эти наблюдения предполагают, что, хотя правильная оценка неопределенности, проведенная в соответствии с методами, приведенными в стандарте ISO 6976, будет должным образом учитывать эти ограничения модифицированного метода IGT-32, тем не менее должно существовать предельное значение коэффициента сжимаемости, ниже которого метод не может обеспечить разумные (пригодные для применения) результаты в контексте стандарта ISO 6976. Нормативное требование, установленное в стандарте ISO 6976 для того, чтобы расчеты объемных свойств реального газа были приемлемыми, составляет $1,00 > z > 0,90$.

Альтернативный метод оценки второго вклада в $u(s_j)$ доступен для некоторых более важных компонентов, где эталонные качественные уравнения состояния (как сообщается в ссылке [36] и далее) доступны в коммерческих пакетах (программах) термодинамического моделирования. Для этих компонентов (например, метана, этана, пропана, азота, диоксида углерода) легко вычислить как B_{jj} , так и z_j непосредственно и строго, без аппроксимации, а затем сравнить значения s_j , вычисленные из них по формулам (31) и (32). Было обнаружено, что результаты этого подхода хорошо согласуются с результатами более широко применяемого метода.

8.4.3 Ошибка линеаризации

На рис. 3 показана степень, в которой комбинированные эффекты усечения и линеаризации вириального уравнения вносят свой вклад, в виде смещения в общую неопределенность при расчете коэффициента сжимаемости.

Однако нетрудно вычислить смещение линеаризации само по себе и тем самым выделить и оценить относительные величины обоих эффектов.

Предположим, что значение коэффициента сжимаемости Z вычисляется с использованием условного значения B из усеченного и линеаризованного вириального уравнения (иначе известного как усеченное берлинское вириальное разложение) следующим образом:

$$Z = 1 + B \cdot p / R \cdot T \quad (42)$$

Данная запись аналогична (но выражена несколько иначе) формуле (25).

Значение Z^+ , которое было бы получено из того же значения B (при тех же условиях состояния давления p и температуры T), если бы это уравнение было оставлено нелинейным (известным как усеченное лейденское вириальное разложение), было бы тогда равным

$$Z^+ = 1 + B \cdot p / Z^+ \cdot R \cdot T \quad (43)$$

Данная запись аналогична (но выражена несколько иначе) формуле (22). Ошибка смещения из-за линеаризации тогда просто записывается ($Z - Z^+$).

Сокращая ($B \cdot p / R \cdot T$) между этими двумя уравнениями, Z^+ получают как положительное решение квадратного уравнения:

$$Z^{+2} - Z^+ + (1 - Z) = 0 \quad (44)$$

в которой Z берется как одноразовый параметр. В таблице 5 приведены значения Z^+ и погрешности смещения для $1,0 > Z > 0,85$. Расположение значений процентного смещения из этой таблицы показан на рис.3 непрерывной (красной) линией. Смещение, вызванное только усечением, то есть исключением члена, содержащего третий вириальный коэффициент, является тогда разностью между любой из построенных точек данных и значением, заданным непрерывной линией для того же значения Z .

Возможно, главное замечание, которое следует сделать в отношении этих результатов, состоит в том, что в целом смещение, вызванное линеаризацией, более значительно, чем смещение, вызванное усечением, хотя ни то, ни другое не является незначительным.

Т а б л и ц а 5 – Погрешность смещения, вызванная линеаризацией вириального уравнения

Z	Z ⁺	Z-Z ⁺	Смещение %
1,00	1,0000	0	0
0,99	0,9899	0,0001	0,010
0,98	0,9796	0,0004	0,041
0,97	0,9690	0,0010	0,103
0,96	0,9583	0,0017	0,177
0,95	0,9472	0,0028	0,295
0,94	0,9359	0,0041	0,436
0,93	0,9243	0,0057	0,613
0,92	0,9123	0,0077	0,837
0,91	0,9000	0,0100	1,099
0,90	0,8873	0,0127	1,411
0,89	0,8742	0,0158	1,775
0,88	0,8606	0,0194	2,205
0,87	0,8464	0,0236	2,713
0,86	0,8317	0,0283	3,291
0,85	0,8162	0,0338	3,976

Более конкретно, смещение составляет менее 0,1% для газов с $Z > 0,97$, а для газов с $Z > 0,99$, характерных практически для всех подготовленных к транспортированию по трубопроводам природных газов, общее смещение всегда составляет менее 0,01 %.

8.4.4 Берлинское и Лейденское разложения

Можно предложить простой альтернативный подход к некоторым вопросам, рассмотренным в пунктах 8.4.2 и 8.4.3.

Берлинское и Лейденское разложения для коэффициента сжимаемости могут быть записаны соответственно в виде

$$Z = 1 + B \cdot p / R \cdot T + \Phi_A(C, p, T) + \dots \quad (45)$$

(Берлинское разложение), где

$$\Phi_A(C, p, T) = C \cdot (p / R \cdot T)^2 \quad (46)$$

и

$$Z = 1 + B / V + \Phi_B(C, V) + \dots \quad (47)$$

или

$$Z = 1 + B \cdot p / Z \cdot R \cdot T + \Phi_B(C, V) + \dots \quad (48)$$

(Лейденское разложение), где

$$\Phi_B(C, V) = C / V^2 = C \cdot (p / Z \cdot R \cdot T)^2 \quad (49)$$

Сочетание формулы (45) и формулы (48), а также игнорирование членов четвертого и более высоких вириальных коэффициентов как пренебрежимо малых, приводит к

$$(B / R \cdot T) \cdot (1/Z - 1) + [\Phi_B - \Phi_A] = 0 \quad (50)$$

Для всех рассматриваемых здесь газов (за исключением водорода, гелия и неона) коэффициент сжимаемости $Z < 1$ и второй вириальный коэффициент B отрицателен при всех соответствующих исходных условиях давления и температуры. Следовательно,

$$\Phi_B(C, V) > \Phi_A(C, p, T) \quad (51)$$

затем, при условии, что и Φ_A , и Φ_B положительны (что действительно обычно имеет место), таким образом, очевидно, что вклад третьего члена в разложение вириала больше для лейденской формулировки в молярном объеме V (или, что эквивалентно, плотности), чем для берлинской формулировки в давлении p .

Другими словами, это прямо демонстрирует, что использование усеченной берлинской формулировки обеспечивает более близкое (менее предвзятое) приближение к неусеченным формулировкам, чем использование усеченной лейденской формулировки, несмотря на то, что последняя является более правильной в том смысле, что имеет более прочную основу в рамках статистической механики. Эта особенность важна для поддержки методологии, принятой и описанной в разделе 8.1.2 для точного вывода коэффициентов сжимаемости чистых компонентов природного газа.

8.4.5 Водород и гелий

Для водорода и гелия (и неона) вопрос о том, как присвоить значения коэффициента суммирования s_j , уже обсуждался в 8.2.3. Присвоение неопределенности $u(s_j)$ для этих псевдозначений s_j также проблематично. Для каждого из этих компонентов ISO 6976:2016 в таблице 2 приведено значение $u(s_j) = 0,025$, рассчитанное как

$$u(s_j) = -u(Z_j) / 2 \cdot s_j \quad (52)$$

при этом $u(Z_j)$ оценивается консервативно (т.е. существенно завышено) равным 0,0005, а s_j принимается за ранее принятое значение -0,01.

8.4.6 Вода

Одной бинарной смесью, для которой среднее геометрическое приближение для второго вириального коэффициента взаимодействия [формула (27)] является совершенно неприемлемым, является метан-вода, что является следствием, главным образом, сильной полярности молекулы воды. Это потенциально имеет некоторое значение при расчете коэффициента сжимаемости природного газа, содержащего водяной пар, особенно для насыщенного водяными парами природного газа. В сущности,

несостоятельность предположения о среднем геометрическом значении проявляется в виде смещения, хотя и небольшого, в коэффициенте сжимаемости.

П р и м е ч а н и е – неприемлемость аппроксимации среднего геометрического не ограничивается бинарной системой метан-вода, но, вероятно, применима также к большинству бинарных взаимодействий, для которых водяной пар является одним из компонентов.

Выход из данной ситуации недавно было предложен Starling K.E. [55] с помощью которого эффект этой ошибки может быть легко компенсирован и тем самым смягчен. Концепция состоит в том, чтобы заменить значение s (воды), оцененное методами, описанными в 8.1.2, значением s_{j+} (которое мы можем назвать псевдо-значением s_j), рассчитанным таким образом, чтобы второй вириальный коэффициент взаимодействия был правильно смоделирован за счет искажения второго вириального коэффициента для чистой воды.

Логика этого заключается в том, что из-за относительных количеств водяного пара (максимальная молярная доля около 0,017 при 15 °C) и метана (молярная доля обычно около 0,9) частота молекулярных взаимодействий вода-метан намного больше, чем частота молекулярных взаимодействий вода-вода, и поэтому более важно правильно моделировать взаимодействие вода-метан, чем правильно моделировать взаимодействие вода-вода.

Такое псевдо-значение s_{j+} может быть легко оценено следующим образом. Если значения B_{1j} ($j=1$ для метана) известны при соответствующих температурах измерения, то значения «коэффициента суммирования взаимодействия» s_{1j} могут быть вычислены, а s_{j+} , в свою очередь, найден из

$$s_{j+} = (s_{1j})^2 / s_1 \text{ (метан)} \quad (53)$$

На самом деле значения B_{1j} не всегда доступны в диапазоне стандартных температур измерения, но при разумной экстраполяции [55] из тех косвенных оценок, которые существуют [56], могут быть получены подходящие значения. Эта методология приводит к следующему результату для (в качестве примера при 15 °C):

s_1 (метан) = 0,04452 (из ISO 6976:2016, Таблица 2);

s_j (вода) = 0,2562 (из ISO 6976:2016, таблица 2);

s_{j+} (псевдо-вода) = 0,0635 (по расчетам, приведенным выше).

Эти значения, в свою очередь, могут быть использованы (опять же в качестве примера при 15 °C) для расчета коэффициента сжимаемости методами ISO 6976:2016 для а) чистого метана, б) метана ($x_1=0,9832$), близкого к насыщению водяным паром ($x_j=0,0168$) и в) метана, близкого к насыщению «псевдо-водой». Результаты таковы:

Z (метан с использованием s_1) = 0,99802;

Z (насыщенный с использованием s_1 и s_j) = 0,99769;

Z (насыщенный с использованием s_1 и s_{j+}) = 0,99799.

Из этого простого примера ясно, что модификация обработки водяного пара приводит к значению коэффициента сжимаемости для насыщенного метана, которое гораздо ближе к значению для сухого метана, чем для немодифицированной обработки. Аналогичное смещение будет также применяться к любому реальному природному газу.

Один из вопросов, который действительно возникает в связи с возможным принятием этой схемы, заключается в том, как установить значение неопределенности $u(s_{j+})$ для связи с производными значениями $\underline{s}_{j+}$. Представляется правильным, чтобы выбранное значение $u(s_{j+})$ имело такую величину, которая включала бы в свои пределы «истинные» значения коэффициента суммирования s_j для водяного пара. Это, однако, означало бы приравнивание $u(s_{j+})$ по крайней мере к 0,25 (чтобы покрыть $s_j = 0,3093$ при 0 °C) – примерно в четыре раза больше значения самого s_{j+} и более чем в 15 раз больше оценки неопределенности $u(s_j)$, приведенной в таблице 2 стандарта ISO 6976:2016. Это решение кажется довольно странным, но не настолько неправдоподобным, чтобы его невозможно бы было принять.

Эта схема привлекательна как своей простотой, так и эффективностью. Тем не менее она не была принята в ISO 6976:2016, во многом из-за неопределенностей, присущих выводу вторых вириальных коэффициентов взаимодействия из данных растворимости [56], а также из-за неопределенного влияния модификации для s_j (воды) на вириальные коэффициенты взаимодействия других компонентов смеси природного газа. Не только предлагаемая модификация, но и применяемая в настоящее время схема дает результаты, которые в целом всегда считались приемлемо точными.

8.4.7 Комбинация неопределенностей

Значения неопределенности $u(s_j)$ в s_j , полученные путем объединения в квадрате неопределенностей из двух источников, рассмотренных в пунктах 8.4.1 и 8.4.2, могут быть легко идентифицированы как соответствующие неопределенности, связанные с чистыми компонентами, но тем не менее они не являются теми, которые перечислены в ISO 6976:2016, Таблица 2. Приведенные там значения больше, чем те, которые оцениваются комбинацией этих двух источников. Причина этого объясняется в 8.5.

8.5 Неопределенность смеси

Как поясняется в 7.4, третьим (и последним) фактором, который следует учиты-

вать при оценке неопределенности коэффициента сжимаемости смеси типа природного газа, является дополнительная неопределенность, связанная с предположением [формула (27)], что каждое взаимодействие второго вириального коэффициента B_{jk} задается геометрическим средним чистого компонента вторых вириальных коэффициентов B_{jj} и B_{kk} . (В этом отношении частный случай метан-вода уже обсуждался в разделе 8.4.6.).

Эта неопределенность в общем случае учитывается в формуле (36) наличием нулевой константы Z при $u(Z) > 0$, но полностью эквивалентной стратегией является связывание дополнительной неопределенности с каждым значением s_j . Значения этой дополнительной неопределенности оценивались путем сравнения значений B_{1j} (то есть вторых вириальных коэффициентов перекрестного взаимодействия с метаном ($j=1$) как одной из взаимодействующих пар), вычисленных по формуле (27), со значениями, перечисленными для B_{1j} в работе Landolt-Börnstein [28]. Разница между этими значениями может быть использована в качестве оценки неопределенности в B_{1j} и преобразована непосредственно в неопределенность $u(s_j)$ в s_j .

Наконец, неопределенность $u(s_j)$ в s_j , оцененная этим методом, может быть объединена в квадратуре с двумя независимыми вкладами в неопределенность, оцененными методами, описанными в 8.4, чтобы получить общую неопределенность $u(s_j)$ для каждого значения s_j . Полученные значения являются теми, которые перечислены в таблице 2 ISO 6976:2016. В результате все неопределенности Z суммируются в пределах одного общего значения $u(s_j)$ для каждого компонента.

Эти значения $u(s_j)$ затем могут быть использованы в уравнениях, представленных в Приложении В стандарта ISO 6976:2016 (и в разделе 16 настоящего стандарта), для получения оценок неопределенностей соответствующих свойств реального газа, а именно теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе для смеси.

9 Прочие данные

9.1 Атомные веса элементов

9.1.1 Атомные веса 2007 г.

Молярная масса в кг·кмоль⁻¹ (в произвольной терминологии – относительная атомная масса или атомный вес) каждого из элементов углерода, водорода, азота, кислорода и серы требуется для расчета молярной массы (в произвольной терминологии – относительной молекулярной массы или молекулярного веса) каждого из компонентов, рассматриваемых в стандарте ISO 6976:2016.

Значения атомного веса, приведенные в таблице 6 (которые приведены также в стандарте ISO 6976:2016, A.2), взяты из рекомендаций IUPAC (2007) [57] и были использованы при выводе значений молярной массы, указанных в стандарте ISO 6976:2016 (таблица 1). Причины сохранения этих значений атомного веса при наличии более поздних заявлений IUPAC обсуждаются в разделе 9.1.2.

Цифра в третьем столбце таблицы 6 для каждого элемента представляет собой неопределенность атомного веса, выраженную здесь (как указано в справочнике [57]) не как стандартная неопределенность, а как максимальное достоверное отклонение (возникающее в результате естественного изотопного изменения, наблюдаемого в реальных природных пробах) от приписанного значения атомного веса. С целью оценки неопределенностей в молярных массах, необходимых для расчета неопределенностей в различных физических свойствах в соответствии с ISO 6976:2016, каждое такое значение, данное для неопределенности в атомном весе, было переосмыслено, следуя примеру Coplen et al. [58] и Picard et al. [59], как расширенная неопределенность с коэффициентом охвата не менее двух и принятым консервативно равным точно двум.

Для удобства в эту таблицу были добавлены атомные массы инертных газов, необходимые для расчета средней молекулярной массы воздуха.

9.1.2 Атомные веса 2009 и 2011 гг.

Хотя набор рекомендаций IUPAC (2007) по значениям атомного веса был принят для конкретных требований стандарта ISO 6976:2016, это не самое последнее заявление IUPAC по этому вопросу. Необходимо некоторое объяснение того, почему рекомендации IUPAC 2009 [60] и 2011 [61] не были приняты в предпочтительном порядке.

В рекомендациях IUPAC 2009 года впервые прямо признается, что из-за естественных (или искусственных) природных вариаций изотопного состава концепция атомного веса как фундаментальной физической константы элемента, имеющего более одного стабильного изотопа, является ложной. Для многих элементов точные определения атомного веса на выборке образцов показывают естественное изменение, существенно превышающее точность каждого определения. По этой причине невозможно определить окончательный атомный вес элемента без знания его изотопного состава. IUPAC решил эту дилемму, указав диапазон, или интервал, атомных весов, в пределы которого, как ожидается, будут попадать все естественные природные вариации. Нижняя и верхняя границы этих интервалов показаны для углерода, водорода, азота, кислорода и серы в колонках 2 и 3 таблицы 7.

Т а б л и ц а 6 – Атомные веса элементов 2007 г.

Элемент	Атомный вес, A , кг·кмоль ⁻¹	Расширенная неопределенность, $U(A)$, кг·кмоль ⁻¹
углерод C	12,0107	0,0008
водород H	1,00794	0,00007
азот N	14,0067	0,0002
кислород O	15,9994	0,0003
сера S	32,065	0,005
аргон Ar	39,948	0,001
неон Ne	20,1797	0,0006
гелий He	4,002602	0,000002
криптон Kr	83,798	0,002
ксенон Xe	131,293	0,006

Далее IUPAC предложила значение, которое они называют «обычным атомным весом», которое якобы может быть принято в качестве целевого среднего значения, когда пользователь не знает изотопного распределения своей пробы. Это последнее значение приведено в колонке 4 таблицы 7. Однако важно признать, что так называемый условный атомный вес элемента не может быть должным образом идентифицирован как некоторого рода «среднее» или «наиболее вероятное» значение.

Т а б л и ц а 7 – Атомные веса элементов 2009 г.

Элемент	Атомная масса, A , кг·кмоль ⁻¹			Расширенная неопределенность, $U(A)$, кг·кмоль ⁻¹	
	Нижняя граница	Верхняя граница	Общепринятое	Метод А	Метод В
углерод C	12,0096	12,0116	12,011	0,001	0,0012
водород H	1,00784	1,00811	1,008	0,001	0,00016
азот N	14,00643	14,00728	14,007	0,001	0,00049
кислород O	15,99903	15,99977	15,999	0,001	0,00043
сера S	32,059	32,076	32,06	0,01	0,0098
аргон Ar			39,948	0,001	
неон Ne			20,1797	0,0006	
гелий He			4,002602	0,000002	
криптон Kr			83,798	0,002	
ксенон Xe			131,293	0,006	

Как и ранее, стандартные атомные веса редких газов, которые не изменились по сравнению со значениями 2007 года, были добавлены в колонку 4 таблицы 7.

Цифры, приведенные в пятом и шестом столбцах, являются оценками расширенной неопределенности для каждого элемента. Для каждого из инертных газов это было получено, как и ранее, из максимально вероятного отклонения от стандартного атомного веса, полученного в результате анализа естественного изотопного распределения, и остается неизменным.

Однако для более важных пяти главных компонентов все не так просто. Ниже приводится прямая цитата из документации IUPAC 2009 года: «Эти общепринятые значения не имеют связанных с ними значений неопределенности. Они были выбраны таким образом, что большая или вся естественная вариация атомного веса элемента покрывается интервалом плюс или минус один в последней цифре».

Эта спецификация – на самом деле скорее отказ от ответственности – по-видимому, оставляет открытыми по крайней мере три возможности для пользователей, которым необходимо включить оценку неопределенности в свои расчеты, а именно:

А. Установить стандартную неопределенность $u(A) = 0$. На первый взгляд это кажется нецелесообразным и невозможным выбором (и так оно и есть), но в другом смысле это логически согласуется с понятием A как не более чем условной фиксированной (доверительной) величиной. Тем не менее, вследствие физической бессмысленности этот вариант не стоит принимать в расчет.

В. Установить расширенную неопределенность $U(A) = \pm 1$ в последней значащей цифре, как указано в столбце 5 таблицы 7. Этот выбор, по-видимому, более точно соответствует тому, что задумано авторами ссылки [60], но вопрос о том, какое значение коэффициента охвата k должно быть введено, остается открытым.

С. Сделать некоторую оценку расширенной неопределенности $U(A)$ для каждого элемента на основе наблюдаемого диапазона значений A (столбцы 2 и 3 таблицы 7). Это, по-видимому, наиболее технически обоснованный вариант, но в любую такую оценку необходимо включать интерпретацию интервала между верхней и нижней границами в терминах некоторой формы распределения. Основа, на которой должна быть сделана такая интерпретация, не вполне ясна.

Для целей колонки 6 таблицы 7 был оценен вариант С, причем верхняя и нижняя границы распределения атомного веса для каждого элемента были приняты за пределы прямоугольного распределения. Стандартная неопределенность тогда задается половиной интервала, деленного на квадратный корень из трех [62], а расши-

ренная неопределенность – удвоенной этой величиной. Полученные значения расширенной неопределенности приведены в колонке 6 таблицы 7 и округлены до двух значащих цифр.

Для углерода и серы два метода В и С дают аналогичные результаты, но для азота и кислорода метод В дает оценки примерно в два раза больше, чем метод С, в то время как для водорода разница более чем в шесть раз.

Кроме того, ясно, что, какой бы метод ни использовался, все неопределенности IUPAC (2009) значительно больше, чем неопределенности IUPAC (2007). Увеличение неопределенности меньше всего для углерода (около 25% по методу С), в то время как для других элементов увеличение обычно происходит примерно в два раза по методу С и еще больше по методу В.

Единственным разумным способом, с помощью которого можно было бы достичь сопоставимых неопределенностей между двумя вариантами (IUPAC (2009) и IUPAC (2007)), было бы интерпретировать либо «плюс-минус один в последней цифре», либо наблюдаемую разницу между верхней и нижней границами как три стандартных отклонения нормального гауссовского распределения, но для этого нет очевидного обоснования.

9.1.3 Обсуждение

Нетрудно понять, почему IUPAC выбрал такое направление в отношении атомных весов. Их новый подход, несомненно, абсолютно верен в техническом смысле. Тем не менее, то, как он был реализован и представлен, оставляет экспертное сообщество газового анализа и метрологии природного газа с серьезной проблемой. Данная проблема не в понимании, а в интерпретации и детализации.

Внимательное изучение диаграмм распределения, приведенных для каждого из соответствующих элементов в рекомендациях IUPAC (2009 и 2011) [60] и [61], без сомнения, показывает, что общепринятые значения и, в частности, связанные с ними неопределенности придают слишком большое значение для целей ISO 6976:2016 неорганическим и геологическим пробам, которые обычно демонстрируют гораздо более широкие диапазоны изменения атомного веса изотопа, чем обнаруженные в других источниках. Пробы, относящиеся конкретно к природным углеводородам и подобным месторождениям, гораздо более ограничены в наблюдаемых диапазонах атомных весов составляющих их элементов.

Это наблюдение не поддерживает усечение атомных весов до трех знаков после запятой (два для серы) и, тем более, не поддерживает использование «плюс или минус один в последней цифре» (или даже верхней и нижней границ наблюдаемых значений)

в качестве разумной меры неопределенности. Этот вывод применим в целом ко многим применениям газовой метрологии, но в частности к настоящей новой редакции стандарта ISO 6976.

Кроме того, как представляется, в период с 2007 по 2009 или 2011 год не произошло никаких изменений в базовых данных о распределении изотопов, на которых основаны рекомендации по любому из элементов C, H, N, O, S. Если это так, то еще труднее увидеть убедительную логику отказа от рекомендаций 2007 года; другими словами, если ничего не изменилось, тогда то, что было достаточно хорошо ранее, должно быть достаточно хорошо и сейчас.

Существует также ряд конкретных возражений против использования обычных атомных весов в настоящем приложении, а именно:

а) для водорода расширенная неопределенность, рассчитанная, как описано выше, из диапазона наблюдений (метод C), является (возможно) достаточно разумной, но рекомендация IUPAC «плюс или минус один в последней цифре» (метод B) подразумевает потенциальный диапазон значений атомного веса (0,002), в семь с половиной раз превышающий максимальный диапазон, наблюдаемый на сегодняшний день (0,00027), и

b) если принять способ B расчета неопределенности для водорода, то для типичных углеводородов в природных газах, содержащих много атомов водорода, неопределенность в молекулярной массе будет ошибочно превышать это количество;

c) для кислорода, обычный атомный вес, выбранный IUPAC, находится вне диапазона наблюдения;

d) для серы, хотя условный атомный вес, выбранный IUPAC находится в пределах диапазона наблюдения, он очень близко к нижней границе этого диапазона.

Подводя итог, можно сказать, что ни значения, ни связанные с ними неопределенности, приведенные в самых последних (2009 и 2011) рекомендациях IUPAC по атомному весу [60], [61], должным образом не соответствуют требованиям экспертного сообщества газового анализа и метрологии. По этой причине значения атомных весов и связанные с ними неопределенности, принятые для стандарта ISO 6976:2016, являются стандартными (2007) значениями, приведенными в таблице 6.

Еще один аргумент в пользу сохранения рекомендаций IUPAC (2007) связан с необходимостью (или, по крайней мере, желательностью) сохранения последовательности во всем наборе стандартов, разработанных ISO/TC 193 для расчета ряда физических свойств природного газа. Все ранее существовавшие и действующие в настоя-

щее время стандарты в этой серии используют атомные веса, численно равные рекомендациям IUPAC (2007).

Тем не менее, отказ от известных и авторитетных рекомендаций IUPAC вряд ли является удовлетворительной ситуацией. Поэтому можно надеяться, что Комиссия IUPAC по изотопному содержанию и атомным весам (CIAAW) рассмотрит некоторые вопросы, поднятые экспертным сообществом газового анализа и метрологии в ходе своих будущих обсуждений. Возможно, включение еще одной цифры в обычные атомные веса и более продуманный анализ неопределенностей каким-то образом помогут решить эти проблемы, или, возможно, будет разработано подмножество атомных весов, включая неопределенности, более конкретно ориентированное на сообщество газового анализа и метрологии (и это может быть сделано).

Тем временем в сообществе газоаналитиков и метрологов природного газа продолжаются дебаты. Полезный вклад в эту дискуссию внесли недавно Van Der Veen A.M.H., Hafner K. [63]. В настоящем документе обсуждаются некоторые из упомянутых выше моментов, а также некоторые другие, которые не будут подробно рассмотрены в рамках настоящего стандарта.

Однако одно особенно важное замечание, сделанное еще в аннотации к основному тексту этих авторов, состоит в том, что «... интервалы атомных весов (приведенные в рекомендациях 2009 и 2011 годов) включают источники, которые вряд ли будут в целом релевантны для измерений, поддерживающих торговлю, коммерцию, здоровье и безопасность ...» [63]. Само собой разумеется, что эта строгость относится непосредственно к метрологии природного газа. Другой вопрос, изложенный очень четко, заключается в том, что, каким бы ни было (неизвестное) распределение изотопного содержания для любого конкретного элемента в пределах его верхней и нижней границ атомного веса, это распределение, безусловно, не будет прямоугольным, и поэтому любая оценка неопределенности, основанная на этом предположении, обязательно будет неверной.

Дебаты продолжаются, но, что касается стандарта ISO 6976:2016, в нем используются значения атомных весов 2007 года, что, по сути, соответствует целевому назначению.

9.2 Состав и молекулярная масса сухого воздуха

Рекомендуемый молярный состав сухого воздуха приведен в таблице 8. Эти данные взяты из работы Picard et al. [59] и не совпадает с приведенными в ISO 6976:1995. Существенно, что молярный состав воздуха отличается от объемного.

Т а б л и ц а 8 – Молярный состав сухого воздуха

Компонент	Молярная доля
азот	0,780848
кислород	0,209390
аргон	0,009332
диоксид углерода	0,0004
неон	0,0000182
гелий	0,0000052
метан	0,0000015
криптон	0,0000011
водород	0,0000005
оксиды азота	0,0000003
монооксид углерода	0,0000002
ксенон	0,0000001

При использовании этого состава в сочетании со значениями молярной массы отдельных компонентов, приведенными в таблице 1 стандарта ISO 6976:2016, результирующее значение молярной массы сухого воздуха, округленное до пятого знака после запятой, составляет $M_{\text{air}} = (28,96546 \pm 0,00017)$ кг·кмоль⁻¹

Здесь неопределенность была рассчитана (стандартная неопределенность) как взвешенная по молярной доле сумма стандартных неопределенностей в молекулярных весах компонентов, объединенных в квадратуре, следующим образом:

$$u(M_{\text{air}}) = \sqrt{\sum_{j=1}^{10} [x_j \times u(M_j)]^2} \quad (54)$$

где x_j – молярная доля j -го компонента сухого воздуха, а суммирование происходит по всем 10 компонентам, перечисленным в таблице 8. Значения $u(M_j)$ в основном были рассчитаны по методу, описанному в стандарте ISO 6976:2016.

Еще одним фактором, не учтенным выше, который потенциально может повлиять на неопределенность величины M_{air} , является неопределенность в составе. Составные молярные фракции воздуха могут незначительно варьироваться от места к месту, особенно в лабораторных условиях, в отличие от открытого воздуха, однако, учитывая, что перечисленные молярные фракции предназначены для создания «стандартного» состава, представляется нецелесообразным делать какие-либо дополнительные допущения в данном контексте.

П р и м е ч а н и е – стандартная неопределенность молярной массы воздуха (0,00017

кг·кмоль⁻¹) меньше, чем у чистого молекулярного азота (0,00020 кг·кмоль⁻¹), но это верно. Основная причина заключается в том, что состав воздуха для целей стандарта ISO 6976:2016 считается неопределенным. Этот расчет неявно предполагает отсутствие корреляции между значениями молярной массы для любого из компонентов. Хотя это предположение не справедливо для молекулярного кислорода и диоксида углерода (оба содержат атомы кислорода), диоксид углерода присутствует в такой малой концентрации, что не оказывает ощутимого влияния на результат.

В действительности единственное существенное изменение в составе воздуха приходится на молярную долю диоксида углерода. Значение, приведенное в таблице 8, можно рассматривать как минимум на открытом воздухе. Главным образом из-за человеческой деятельности, она может изменяться локально от места к месту и, как известно, во всем мире медленно увеличивается с течением времени. Обычно принято считать, что диоксид углерода, присутствующий сверх этого цифры, вытесняет из атмосферы равное количество кислорода. Таким образом, если известна превышение молярной доли диоксида углерода x_{CO_2} , то молярная масса сухого воздуха может быть пересчитана как

$$M_{air} = 28,965\ 46 + 12,011 (x_{CO_2} - 0,000\ 4) \text{ kg}\cdot\text{kmol}^{-1} \quad (55)$$

Однако повторим, что ISO 6976:2016 имеет дело только с сухим воздухом эталонного состава и что пересчет по формуле (55) выходит за его рамки.

10 Влияние водяного пара на теплоту сгорания

10.1 Преамбула

Наличие водяного пара в природном газе, независимо от того, присутствует ли он в источнике газа (т.е. в точке отбора проб) или добавляется (или удаляется) в рамках процедуры измерения, является осложняющим фактором при определении его теплоты сгорания. Этот пункт направлен на прояснение вопросов, связанных с пониманием правильности измерений теплоты сгорания в условиях, когда газ не является «сухим» от начала и до конца процесса анализа.

Большинство традиционных калориметров сгорания старого образца применяют для прямого измерения объемной теплоты сгорания насыщение топливного газа водяным паром перед сжиганием (то есть во время дозирования) и, следовательно, измеряют и, вероятно (но не обязательно) индицируют теплоту сгорания с предполагаемым насыщением парами воды. Такие значения ниже, чем для ненасыщенного (сухого или частично насыщенного) газа, вследствие вытеснения топливного газа водяным паром в дозирующей системе.

Другие (несколько более современные) приборы, используемые для прямого или косвенного определения теплоты сгорания, могут функционировать иначе. Например:

- некоторые калориметры прямого сгорания сжигают газ по принципу «как получено» (т.е. с преобладающим содержанием водяного пара) и определяют фактическую теплоту сгорания, но на (предполагаемой) сухой основе;
- в некоторых приборах предусмотрена осушка газа перед определением теплоты сгорания, и поэтому измеряют и сообщают значение теплоты сгорания для сухого газа, даже если газ изначально содержал водяной пар;
- приборы для компонентного анализа газов (в частности, газовые хроматографы) обычно анализируют все основные компоненты, за исключением воды, и поэтому вычисленная теплота сгорания сообщается на сухой основе, даже если газ действительно содержит водяной пар.

Для более детального обсуждения различных оперативных методов, используемых в настоящее время (и исторически) в инструментальном определении объемной теплоты сгорания см. ISO 15971:2008 [64].

Поэтому для обоснованного сравнения значений теплоты сгорания газа, определяемой различными методами, необходимо учитывать:

- степень насыщения природного газа водяным паром в исходном состоянии;
- степень насыщения водяным паром газа во время процедуры измерения (т.е. после измерения);
- эксплуатационные характеристики измерительного прибора или процедуры;
- степень насыщения газа водяным паром природного, указанного в заявленной теплоте сгорания.

Когда все эти факторы известны, можно отнести все определения теплоты сгорания к единой и последовательной основе.

Наиболее логичным основанием для измерения или расчета, по-видимому, в общем случае является основание «как получено», в котором теплота сгорания определяется и цитируется, причем любой присутствующий водяной пар рассматривается просто как отдельный компонент смеси, не более и не менее «особенный», чем любой другой компонент, и присутствует с определенной известной молярной долей.

При проведении расчетов необходимо учитывать три соображения, особенно если анализ водяного пара не является частью первичной аналитической процедуры (т.е. если его количество должно быть определено вторичными средствами, такими как измерение влагосодержания или измерение температуры точки росы).

Теперь они рассматриваются в 10.2-10.4 в порядке убывания значимости.

10.2 Исключенное влияние объема

Вода может присутствовать в природном газе при парциальном давлении p_w вплоть до величины давления насыщенного пара $p_s(t_2)$ при стандартной температуре измерения t_2 при учете газа. Обычный и правильный способ учета данного водяного пара состоит в том, чтобы рассматривать его как исключение доли p_w/p_2 измеренного объема из собственно сухого топливного газа, тем самым уменьшая измеренную теплоту сгорания на эту долю до величины:

$$H_v(\text{measured}) = H_v(\text{dry gas}) \cdot (p_2 - p_w) / p_2 \quad (56)$$

где H_v – теплота сгорания (высшая или низшая), отнесенная к объему.

Что касается вычисления теплоты сгорания по составу, то это полностью эквивалентный способ рассмотрения указанного эффекта, но более предпочтительный, поскольку, очевидно, что теплота сгорания H_v в формуле (56) может с равной достоверностью быть заменена на H_c , молярную теплоту сгорания, или на H_m , массовую теплоту сгорания, исходя из состава в молярных долях.

Предположим, что известен состав в молярных долях компонентов газа за исключением водяного пара. Если парциальное давление водяного пара в пробе газа теперь каким-то образом определено, то его молярную долю можно принять за p_w/p_2 . Для того чтобы сохранить сумму молярных долей для всей смеси как единое целое, молярные доли прочих компонентов необходимо перенормировать путем умножения на коэффициент $(1 - p_w/p_2)$.

Таким образом, поскольку вычисленная теплота сгорания является суммированием членов, линейных относительно молярных долей компонентов, вычисленная теплота сгорания просто уменьшается на эту долю (за исключением вторичных эффектов, упомянутых в 10.3 и 10.4), как это видно из предыдущей, более традиционной точки зрения.

Очевидно, что если исходный анализ молярной доли включает водяной пар, то его альтернативное определение с помощью этого подхода не имеет значения.

Этот первичный эффект важен, как показывает следующий пример. Предположим, что мы хотим вычислить теплоту сгорания для насыщенного газа на основе анализа сухого газа, чтобы, возможно, сделать численное сравнение между теплотой сгорания сухого газа и теплотой сгорания, определенной калориметром, который насыщает влагой тот же газ во время измерения. Предположим также, что объемная теплота сгорания сухого газа равна $38,00 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$ при стандартных условиях опреде-

ления и сгорания 15 °С и 101,325 кПа. При этих условиях давление насыщенного водяного пара составляет 1,706 кПа (см. табл. 9), а молярная доля воды в природном газе, насыщенном водой, при стандартных условиях составляет, следовательно,

$$x_w = 1,706/101,325 = 0,016837.$$

Таким образом, теплота сгорания насыщенного газа (без учета вторичных эффектов, рассмотренных в 10.3 и 10.4) меньше теплоты сгорания сухого газа в (1-0,016837) раз. То есть,

$$(H_v)_G(\text{насыщ.}) = 38,00 \times 0,983163 = 37,36 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$$

Принимая во внимание расхождение между сухим и насыщенным значениями теплоты сгорания (для температуры $T_2 = 15$ °С) равная 1,68 %, и с частично насыщенными значениями теплоты сгорания (для газов, содержащих водяные пары на уровне ниже его давления насыщения), находящимися где-то между двумя этими значениями (сухим и насыщенным), очевидно, очень важно учитывать путь, которым водяной пар учитывают при измерении или в методе анализа.

Ситуация, требующая особой осторожности, может возникнуть для газа, содержащего водяной пар в качестве известного компонента при давлении пара ниже его насыщенного значения. В этом случае полученная (частично насыщенная) теплота сгорания сухого газа и насыщенного газа поддаются расчету, отличаются и могут быть перепутаны друг с другом.

Обратите внимание, что для других значений температуры измерения (при давлении измерения $p_2 = 101,325$ кПа), молярные доли водяных паров при насыщении составляют 0,0060 ($T_2 = 0$ °С), 0,0174 ($T_2 = 60$ °F) и 0,0231 ($T_2 = 20$ °С), т. е. максимальные значения снижения калорийности по отношению к сухому газу, по причине присутствия в анализируемом газе водяного пара 0,60 %, 1,74 % и 2,31 % соответственно.

10.3 Скрытый тепловой (энтальпийный) эффект

Вторичный эффект присутствия водяного пара в пробе природного газа игнорируется в 10.2. Скрытая теплота испарения воды, образующаяся при сжигании углеводородов, является существенным фактором при определении теплоты сгорания этих углеводородов и, следовательно, состояние этой воды точно определено в стандарте ISO 6976:2016, п.п. 3.1 и 3.2.

В случае высшей теплоты сгорания требуется, чтобы вся вода, образующаяся в реакции сгорания сконденсировалась до жидкого состояния при стандартной температуре сгорания t_1 . Это требование не всегда реализуется на практике, но оно обес-

печивает разумную теоретическую основу для расчета высшей теплоты сгорания сухого природного газа. Однако, наличие водяного пара в объеме газа до сгорания порождает вопрос, как учитывать состояние этой воды после сгорания:

а) следует ли предполагать, что эта вода остается газообразной после сгорания, таким образом, не оказывая никакого влияния на общую выделяющуюся энергию (теплоту сгорания), т.е. конденсируется только вода, «образовавшаяся при сгорании»;

б) следует ли предполагать, что эта вода также конденсируется до жидкого состояния при исходной температуре сгорания t_1 , тем самым увеличивая теплоту сгорания на величину, равную выделяемой скрытой теплоте испарения воды, или

с) следует ли предполагать, что продукты сгорания уносят как раз достаточное количество водяного пара, чтобы точно удовлетворять давлению насыщенного пара p_s при исходной температуре сгорания t_1 .

Все три эти альтернативы в большей или меньшей степени нереалистичны и/или нереализуемы на практике.

Однако существует сильный аргумент в пользу простейшей обработки, которая для высшей теплоты сгорания состоит в предположении, что вся вода, как содержащаяся в объеме природного газа до сгорания, так и полученная при сгорании, конденсируется до жидкого состояния при исходной температуре сгорания t_1 , т.е. по варианту б).

Логика и простота, очевидно, также говорят в пользу варианта б). Вариант с), который практически невозможно реализовать в рутинных расчетах по этой причине далее не рассматривается.

Попутно можно отметить, что вариант а) соответствует строгой интерпретации определения высшей теплоты сгорания, приведенного во втором издании ISO 6976, тогда как вариант б) соответствует пересмотренному определению, приведенному в ISO 6976:2016.

В случае варианта б) ясно, что водяной пар, содержащийся в объеме пробы природного газа, должен снова рассматриваться просто как один из компонентов природного газа, присутствующий в определенной и известной молярной доле и имеющий псевдо-величину «теплоты сгорания», полученную из скрытой теплоты испарения воды. Другими словами, существует дополнительный член $x_j \cdot H_j$ для воды в обычном весовом суммировании молярной доли. Вот почему высшая теплота сгорания водяного пара, приведенная в таблице 3 стандарта ISO 6976:2016, не равна нулю.

Такая обработка приводит к небольшому, но не пренебрежимо малому увеличению теплоты сгорания. Предполагая, что природный газ насыщен водяным паром, это увеличение не зависит от состава газа, почти не зависит от стандартной температуры сгорания t_1 и почти полностью зависит от температуры газа (при измерении объема) t_2 . Для объемной теплоты сгорания данное увеличение для насыщенного газа составляет:

- для измерения объема (и сжигания) при 0 °C повышение на 0,012 МДж·м⁻³,
 - для измерения объема (и сжигания) при 15 °C повышение на 0,032 МДж·м⁻³,
 - для измерения объема (и сжигания) при 60 °F повышение на 0,033 МДж·м⁻³,
- а для измерения объема (и сжигания) при 20 °C повышение на 0,042 МДж·м⁻³.

Что касается низшей теплоты сгорания, то весь водяной пар остается в газовой фазе, и поэтому энтальпийный эффект такого рода не следует рассматривать.

10.4 Влияние коэффициента сжимаемости

Есть и третий (еще более незначительный) эффект, который, тем не менее, следует принимать во внимание. Присутствие водяного пара влияет на коэффициент сжимаемости смеси Z и, таким образом, изменяет теплоту сгорания реального объема газа на расчетную величину.

Например, при 15 °C Z (рассчитанный в соответствии с ISO 6976:2016) изменяется от сухого до насыщенного природного газа типичного состава примерно на 4 части на 10000 (от 0,9981 до 0,9977) – но это все еще подразумевает (возможно) незначительное увеличение на 0,015 МДж·м⁻³ при теплоте сгорания, равной 38,00 МДж·м⁻³ в данном контексте см. также 8.4.6.

10.5 Комбинация влияний

В случае, если необходимо произвести расчеты для природного газа, содержащего водяной пар, все пункты, обсуждаемые в п.п. 10.2-10.4, должны быть приняты во внимание при выборе подхода, который наилучшим образом соответствует цели и задаче расчетов.

Большая часть несколько дискурсивного содержания этих пунктов может быть сведена к одному уравнению, связывающему высшую теплоту сгорания сухого газа с высшей теплотой сгорания того же газа при насыщении водяным паром, следующим образом:

$$(Hv)_G(\text{sat}) = (Hv^o)_G(\text{sat}) / Z(p_2, t_2, \text{sat}) \quad (57)$$

$$= \left[(Hv^o)_G(\text{dry}) \cdot \left(1 - \frac{p_s(t_2)}{p_2} \right) + L^o(t_1) \cdot \left(\frac{p_s(t_2)}{p_2} \right) \cdot \left(\frac{p_2}{R \cdot T_2} \right) \right] \times \frac{1}{Z(p_2, t_2, \text{sat})}$$

Это уравнение может быть далее обобщено на случай, когда проба газа содержит водяной пар при известном парциальном давлении p_w , меньшем давления насыщенного пара p_s , или при известной молярной доле x_w следующим образом:

$$(Hv)_G(\text{wet}) = \left[(Hv^o)_G(\text{dry}) \cdot \left(1 - \frac{p_w(t_2)}{p_2} \right) + L^o(t_1) \cdot \left(\frac{p_w(t_2)}{p_2} \right) \cdot \left(\frac{p_2}{R \cdot T_2} \right) \right] \times \frac{1}{Z(p_2, t_2, x_w \neq 0)} \quad (58)$$

где x_w равно p_w/p_2 ;

p_w – парциальное давление водяного пара при стандартной температуре определения t_2 ;

p_s – давление насыщенного пара воды при стандартной температуре определения t_2 ;

p_2 – стандартное давление определения, чаще всего 101,325 кПа (1 стандартная атмосфера = 14,69595 psia);

L^o – стандартная энтальпия испарения воды при стандартной температуре сгорания t_1 , где коэффициент $(p_2/R \cdot T_2)$ был применен для преобразования этой величины из молярной в идеальную объемную основу;

$$p_s > p_w > 0.$$

Другие значения стандартного давления определения, которые используются более редко, включают следующее (см. также 14.3):

– 101,374 кПа (30 дюймов ртутного столба при 60 °F и силе тяжести для широты 53 градуса северной широты);

— 101,560 кПа (14,73 psia – обычное давление США);

— 101,592 кПа (30 дюймов ртутного столба при 32 °F и стандартной силе тяжести);

Значения p_s (рассчитанные по эталону [34]) и L^o (взятые из ISO 6976) при интересующих эталонных температурах приведены в таблице 9.

Т а б л и ц а 9 – Давление насыщенного пара и стандартная энтальпия испарения воды при различных стандартных температурах

	Стандартная температура				
	0 °C	15 °C	60 °F	20 °C	25 °C
$p_s/\text{кПа}$	0,611	1,706	1,768	2,339	
$L^o/\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	45,064	44,431	44,408	44,222	44,013

10.6 Неизменная вода

Неизменная вода – это терминология, используемая чаще всего в Северной Америке [65], [66] для описания водяного пара, присутствующего либо в газовой смеси, либо в воздухе, используемом для сгорания (или в том и другом), и который проходит через процесс сгорания неизменным.

В самом строгом толковании слово «неизменный» подразумевается неизменный как в химическом, так и в физическом состоянии, то есть водяной пар остается в виде водяного пара на всем протяжении, и для высшей теплоты сгорания конденсируется только вода, образующаяся при горении. Само собой разумеется, что эта интерпретация соответствует определению высшей теплоты сгорания, предусмотренному в варианте а) пункта 10.3.

П р и м е ч а н и я

1 В GPA 2172-09 [66] неизменная вода определяется как вода, переносимая газом или воздухом, который подпитывает реакцию сгорания. Неизменная вода не вносит никакого вклада в общую теплоту сгорания.

2 В ISO 6976:2016 в то же время воде в пробе газа присваивается условная энтальпия сгорания, численно равная ее энтальпии испарения, неизменная вода может напротив формально рассматриваться как псевдокомпонент, имеющий нулевую энтальпию сгорания.

Более мягкая интерпретация «неизменного» заключается в том, чтобы позволить воде, присутствующей в пробе газа, конденсироваться до жидкого состояния, то есть она остается неизменной только в химическом смысле. Это толкование соответствует определению высшей теплоты сгорания, предусмотренному в варианте б) пункта 10.3.

Конечно, эта последняя интерпретация игнорирует вопрос о том, как учитывать любой водяной пар, присутствующий в воздухе для сгорания. Однако данный вопрос выходит за рамки рассмотрения в данном стандарте. В определении высшей теплоты сгорания, данном либо вариантом а) (как во 2-м издании ISO 6976), либо вариантом б) (3-е издание ISO 6976), неявно предполагается, что воздух или (более правильно) кислород, используемый для сгорания, является сухим и имеет стехиометрически необходимое количество, удовлетворяющее реакции горения.

Если бы это было не так, теплота сгорания, отнюдь не являющаяся четко определенным и описательным свойством газовой смеси, была бы переменной величиной, зависящей от состояния (и избыточного количества) воздуха, используемого для сгорания.

Тем не менее, верно, что количество тепла, выделяемого практической (реаль-

ной) реакцией сгорания, в которой воздух не является сухим, зависит как от содержания воды (влажности), так и от избыточного количества воздуха, а также от того, конденсируется ли исходно содержащийся водяной пар в воздухе, частично конденсируется или остается в парообразном состоянии после сгорания.

Соответствующие вопросы, выходящие за рамки стандарта ISO 6976, обсуждаются в разделе 10.7.

10.7 Влияние влажного воздуха

10.7.1 Преамбула

Если воздух, используемый для сгорания, не является сухим, то количество тепла, выделяющегося в процессе сгорания, будет ощутимо зависеть от количества используемого воздуха (включая любое превышение над тем, которое требуется для стехиометрического сгорания), степени его насыщения (влажности) и конечного состояния, в которое переходит содержащийся водяной пар. Полезно смоделировать подобную ситуацию. Приведенный здесь анализ упрощается неявным предположением о том, что в процессе сгорания участвуют только идеальные жидкости, т.е. что малые эффекты, возникающие в результате энтальпии смешения и объема смешения, исключаются.

Возможно, целесообразно строить анализ по возрастанию сложности, как это представлено в следующих подразделах.

10.7.2 Стехиометрическое горение с кислородом

Для простоты рассмотрим горение N -компонентной углеводородной газовой смеси, моделируемой как (однокомпонентный) псевдоуглеводородный газ C_aH_b , где a и b в общем случае нецелые значения атомных индексов, заданные выражениями

$$a = \sum_{j=1}^N x_j \cdot a_j \quad (59)$$

и

$$b = \sum_{j=1}^N x_j \cdot b_j \quad (60)$$

Тогда стехиометрическое уравнение для реакции горения для одного моля C_aH_b с конденсируемой водой, образующейся при горении, следующее

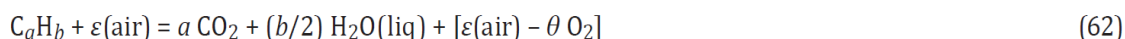


где $\theta = a + b/4$

Теплота, выделяемая на моль C_aH_b , равна высшей теплоте сгорания (как установлено в ISO 6976:2016) на молярной основе (H_c)_G(сухой газ).

10.7.3 Сжигание сухого газа с избытком сухого воздуха

В этом случае уравнение для реакции горения может быть записано в виде



где (для воздуха) $= \alpha \text{N}_2 + \beta \text{O}_2 + \gamma \text{Ar}$ с упрощенными значениями (см. Таблицу 8 для более точных значений) $\alpha = 0,78$, $\beta = 0,21$, $\gamma = 0,01$;

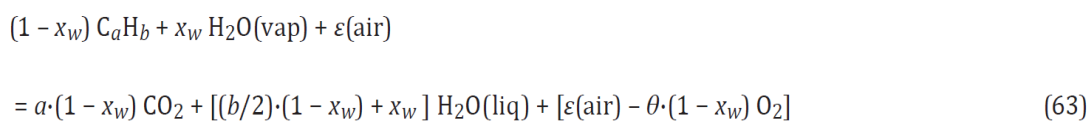
ε – молярное количество воздуха (включая любой избыток) на моль реагента.

П р и м е ч а н и е – При условии $\varepsilon > (\theta/\beta)$ всегда имеется достаточное количество кислорода для полного сгорания.

Поскольку каждый из трех компонентов (азот, аргон и избыток кислорода), представленных в третьем члене в правой части формулы (62), выходят из реакции в том же физическом состоянии, в котором они вошли, то есть в виде газов при (p_2, t_2) , нет чистого выделения тепла, связанного с их присутствием, и общее тепло, выделяемое реакцией, снова просто $(H_c)_G(\text{сухой газ})$.

10.7.4 Сжигание влажного газа с избытком сухого воздуха

В этом случае уравнение для реакции горения может быть записано в виде



где x_w – молярная доля водяного пара, присутствующего в пробе газа, заданная выражением

$$x_w = p_w/p_2 = \xi_g \cdot p_s/p_2 \quad (64)$$

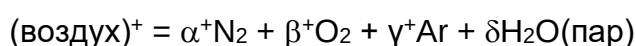
в которой p_w , p_s и p_2 соответствуют приведенной ниже формуле (58), а ξ_g – относительная влажность пробы газа. Теплота, выделяющаяся в этой реакции, задается формулой

$$\begin{aligned} (H_c)_G(\text{wet}) &= (1 - x_w) \cdot (H_c)_G(\text{dry}) + x_w \cdot L^0 \\ &= (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2) \cdot (H_c)_G(\text{dry}) + (\xi_g \cdot p_s/p_2) \cdot L^0 \end{aligned} \quad (65)$$

Обратите внимание, как непосредственно это уравнение соотносится с формулой (58) для высшей объемной теплоты сгорания.

10.7.5 Сжигание влажного газа с избытком влажного воздуха

Для того чтобы учесть влияние влажного воздуха используемого для сгорания необходимо переписать состав воздуха следующим образом:



где $\delta = \xi_{\text{air}} \cdot p_s/p_2$, в котором ξ_{air} – относительная влажность воздуха и

$$\alpha^+ = \alpha \cdot (1 - \xi_{\text{air}} \cdot p_s/p_2)$$

$$\beta^+ = \beta \cdot (1 - \xi_{\text{air}} \cdot p_s / p_2)$$

$$\gamma^+ = \gamma \cdot (1 - \xi_{\text{air}} \cdot p_s / p_2).$$

Уравнение для реакции горения следующее

$$\begin{aligned} & (1 - x_w) C_a H_b + x_w H_2O(\text{vap}) + \varepsilon(\text{air}) + \\ & = a \cdot (1 - x_w) CO_2 + [(b/2) \cdot (1 - x_w) + x_w + \varepsilon \cdot \delta] H_2O(\text{liq}) + [\varepsilon(\alpha^+ + \beta^+ + \gamma^+) - \theta \cdot (1 - x_w) O_2] \end{aligned} \quad (66)$$

может быть переписано в виде

$$\begin{aligned} & (1 - \xi_g \cdot p_s / p_2) C_a H_b + (\xi_g \cdot p_s / p_2) H_2O(\text{vap}) + \varepsilon(\text{air}) \cdot (1 - \xi_{\text{air}} \cdot p_s / p_2) + [\varepsilon \cdot \xi_{\text{air}} \cdot p_s / p_2] H_2O(\text{vap}) \\ & = a \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s / p_2) CO_2 + [(b/2) \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s / p_2) + \xi_g \cdot p_s / p_2 + \varepsilon \cdot \delta] H_2O(\text{liq}) \\ & + [\varepsilon(\text{air}) \cdot (1 - \xi_{\text{air}} \cdot p_s / p_2) - \theta \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s / p_2) O_2] \end{aligned} \quad (67)$$

Теплота, выделяемая на моль в результате этой реакции, определяется по формуле

$$\begin{aligned} (Q)_G &= (1 - \xi_g \cdot p_s / p_2) \cdot (H_c)_G(\text{dry}) + [(\xi_g \cdot p_s / p_2) + \varepsilon \cdot \delta] \cdot L^0 \\ &= (1 - \xi_g \cdot p_s / p_2) \cdot (H_c)_G(\text{dry}) + [(\xi_g \cdot p_s / p_2) + (\varepsilon \cdot \xi_{\text{air}} \cdot p_s / p_2)] \cdot L^0 \end{aligned} \quad (68)$$

Само собой разумеется, что вычислить $(Q)_G$ невозможно, если не известны значения ξ_g , ξ_{air} и ε . Последняя величина, в частности, вряд ли будет достоверно известна. Это, возможно, является недостатком, потому что даже вопрос о том, является ли $(Q)_G$ меньше или больше $(H_c)_G$ (сухого газа), в значительной степени зависит от величины ε .

Однако даже если все эти значения известны, это не является полным решением вопроса о том, что происходит на практике. Это происходит потому, что не вся вода, присутствующая после сгорания, конденсируется до жидкого состояния; часть неизбежно уносится в виде пара в выходящих газах.

Предположение о том, что выходящие газы полностью насыщены водяным паром при исходных условиях сгорания, позволяет объяснить это обстоятельство простой модификацией формулы (67) следующим образом.

Первый (диоксид углерода) и третий (избыток воздуха) члены в правой части формулы (67), как там написано, ненасыщенные. Общее молярное количество этих газов составляет

$$\varphi = a \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s / p_2) + [\varepsilon \cdot (1 - \xi_{\text{air}} \cdot p_s / p_2) - \theta \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s / p_2)] \quad (69)$$

Молярное количество водяного пара, которое эти газы способны унести при насыщении, затем определяется как $(p_s / p_2) \cdot \varphi$ и вместо формулы (67) теперь может

быть изложено в виде

$$\begin{aligned}
 & (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2) C_a H_b + (\xi_g \cdot p_s/p_2) H_2O(vap) + \varepsilon(air) \cdot (1 - \xi_{air} \cdot p_s/p_2) + [\varepsilon \cdot \xi_{air} \cdot p_s/p_2] H_2O(vap) \\
 & = a \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2) CO_2 + (p_s/p_2) \cdot \varphi H_2O(vap) \\
 & + [(b/2) \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2) + \xi_g \cdot p_s/p_2 + \varepsilon \cdot \delta - (p_s/p_2) \cdot \varphi] H_2O(liq) \\
 & + [\varepsilon(air) \cdot (1 - \xi_{air} \cdot p_s/p_2) - \theta \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2) O_2]
 \end{aligned} \tag{70}$$

Теплота, выделяемая в данной этой реакции, определяется как

$$\begin{aligned}
 (Q)_G &= (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2) \cdot (Hc)_G(dry) + [(\xi_g \cdot p_s/p_2) + \varepsilon \cdot \delta - (p_s/p_2) \cdot \varphi] \cdot L^o \\
 &= (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2) \cdot (Hc)_G(dry) + [(\xi_g \cdot p_s/p_2) + (\varepsilon \cdot \xi_{air} \cdot p_s/p_2) - (p_s/p_2) \cdot \varphi] \cdot L^o
 \end{aligned} \tag{71}$$

Эту величину, вероятно, будет сложно оценить при рутинных измерениях, но в принципе и при условии, главным образом, знания s , это представляется возможным.

Расширение такого рода анализа от обобщенного псевдо-углеводорода $C_a H_b$ до обобщенного псевдо-соединения $C_a H_b N_c O_d S_e$ является простым, но при этом трудоемким и бесполезным процессом.

Важно еще раз подчеркнуть, что ни один анализ, приведенный в настоящем пункте стандарта, никоим образом не изменяет и не расширяет интерпретацию теплоты сгорания, которая полностью и должным образом определена в стандарте ISO 6976:2016.

11 Резюме, обсуждение и выбор теплоты сгорания метана

11.1 Стандартная энтальпия сгорания

11.1.1 Предыстория

Теплота (энтальпия) сгорания метана, бесспорно, является единственным наиболее важным физическим свойством, используемым при определении теплоты сгорания природного газа. Метан не только является основным компонентом природного газа, но и метан сверхвысокой чистоты часто используется в качестве калибровочного газа для многих типов калориметров, обычно используемых для измерения теплоты сгорания природного газа.

Теплота сгорания метана была впервые определена в 1848 году, и в настоящее время сообщается о 11 исследованиях, которые были проведены в течение 160 с лишним лет. Однако шесть ранних исследований (1848-1932) могут быть оставлены без внимания для наших целей. В научной литературе имеются только пять полно-

стью независимых экспериментальных исследований стандартной молярной энтальпии сгорания при 25 °С для метана (предполагаемого) нормального изотопного состава, включающих измерения с заявленными уровнями правильности и прецизионности, соответствующими приведенным требованиям, для преобразования в величины, требующиеся для включения в стандарт ISO 6976:2016.

Эти пять исследований принадлежат Rossini F.D. (1931) [20], Pittam D.A., Pilcher G. (1972) [67], группе OFGEM (2002) [68], Alexandrov Y.I. (2002) [69] и, совсем недавно, совместной работе GERG-PTB (2010) [70].

Значения точек данных в хронологическом порядке этих пяти исследований приведены ниже в 11.1.2 (в кДж·моль⁻¹ со снятым отрицательным знаком).

11.1.2 Выбор данных

Данные, выбранные для включения в оценку, сделанную в пункте 11.1.4, перечислены ниже (SD = стандартное отклонение, SE = стандартная погрешность). Примечания 1-5 относятся к различным важным аспектам этих выборок. На рис. 4 представлена гистограмма, построенная с интервалом 0,2 кДж·моль⁻¹, всего набора из 48 точек данных.

	Rossini revised	Pittam- Pilcher	OFGEM Lythall	OFGEM Dale	Alexandrov	GERG-PTB
	891,823	890,36	890,60	890,34	889,63	890,639
	890,633	891,23	890,69	890,11	890,47	890,459
	890,013	890,62	890,87	890,49	890,85	890,443
	890,503	890,24	890,62	891,34	890,37	890,780
	890,340	890,61	890,81	890,36	890,44	890,568
	890,061	891,17	890,94	890,44	890,79	890,530
			890,71	890,47	890,66	890,597
			890,59	890,87	890,02	890,628
			890,64	890,31		890,562
				890,33		
Среднее	890,562	890,705	890,719	890,506	890,404	890,578
SD	0,663	0,411	0,126	0,351	0,408	0,102
SE	0,271	0,168	0,042	0,111	0,144	0,034

П р и м е ч а н и я

1 Значения Rossini приведены в соответствии с переработкой Armstrong G.T., Jobe T.L. [7]. Эта повторная работа объясняет изменения, которые произошли с 1931 года в Международной шкале температур и значениях молекулярной массы и т.д. Независимая и более подробная (неопубликованная) повторная работа дает то же самое конечное среднее значение, но отдельные значения различаются (см. 11.1.3).

2 Группа OFGEM сообщила о двух полунезависимых наборах измерений, один из которых был выполнен Lythall, а другой – Dale. Таким образом, существует шесть наборов данных, а не пять, приведенных выше.

3 Значения Alexandrov были рассчитаны по массовым значениям, приведенным в [69], с использованием $16,04246 \text{ кг}\cdot\text{кмоль}^{-1}$ в качестве молярной массы метана. Все полученные значения отличаются на $0,03 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ от приведенных в справочнике [71] (молярные значения, приведенные Alexandrov в справочнике [71], восстанавливаются, если в качестве молярной массы метана используется значение $16,043$).

4 Происхождение еще двух наборов значений, сообщенных Alexandrov и приписанных им GOMB (позже включенному в OFGEM) как серия GOMB 1 (9 баллов) и серия 2 (11 баллов), не установлено, и поэтому эти данные исключены из рассмотрения.

5 При анализе своих собственных данных Rossini отверг самое высокое (первое) значение как статистический выброс, который дает пересмотренное среднее и стандартное отклонение $-890,310 \pm 0,271 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ на основе оставшихся пяти точек данных.

6 См. 4.4 для разъяснения аббревиатур, используемых в этом пункте.

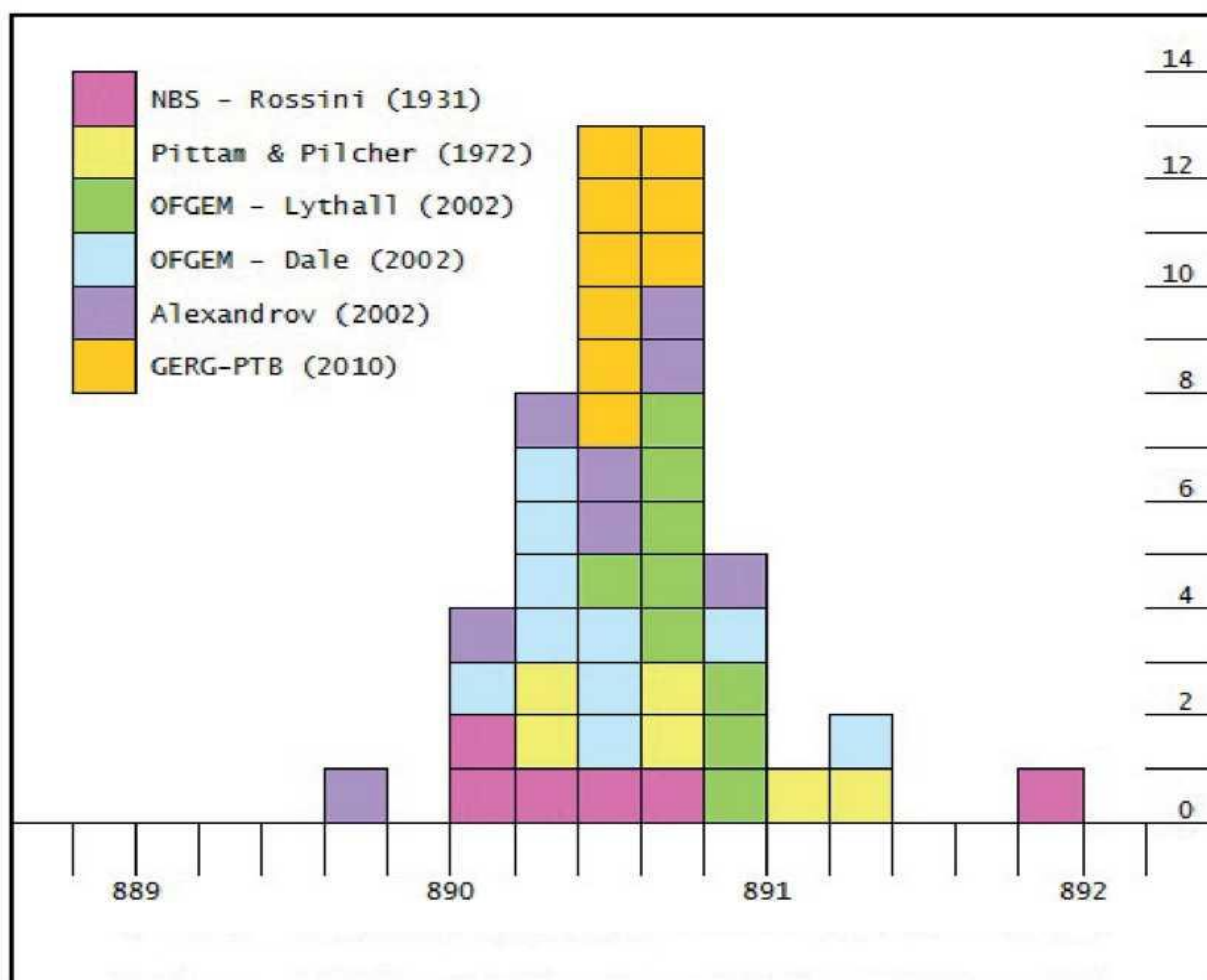


Рисунок 4 – Стандартная энтальпия сгорания метана, кДж/моль

11.1.3 Пересчет значений Rossini

В Примечании 1 к пункту 11.1.2 упоминается, что альтернативная (неопубликованная) трактовка значений стандартной энтальпии сгорания Rossini (H_c метана) приводит к набору значений, которые различаются индивидуально из приведенных Armstrong G.T., Jobe T.L. [7], но которые, что примечательно, приводят к тому же среднему значению. Ниже приведены результаты альтернативной трактовки (все цифры с отрицательным знаком).

а) Исходные сообщенные значения в международных кДж/моль при 30 °С, из J. Res. NBS volume 6 (1931) pp. 37-49 [20], в хронологическом порядке

891,210

890,020

889,400

889,890

889,727

889,448

среднее значение **889,949**

б) Значения, полученные после исключения неправомерной поправки на давление, как это было предложено самим Rossini в работе J. Res. NBS том 7 (1931) стр. 329 [20]

$891,210 - 0,013 = 891,197$

$890,20 - 0,007 = 890,013$

$889,400 + 0,007 = 889,407$

$889,890 + 0,047 = 889,937$

$889,727 + 0,067 = 889,794$

$889,448 - 0,007 = 889,441$

среднее значение **889,965**

с) Преобразование из международных кДж в кДж, используя коэффициент 1,000165, в соответствии с данными Rossini в Fundamental Measures and Constants for Science and Technology, CRC Press, Cleveland, Ohio (1974) [72], стр. 82

$891,197 \times (1,000165) = 891,344$

$890,013 \times (1,000165) = 890,160$

$889,407 \times (1,000165) = 889,554$

$889,937 \times (1,000165) = 890,084$

$889,794 \times (1,000165) = 889,941$

$889,441 \times (1,000165) = 889,588$

среднее значение **890,112**

d) Преобразование из устаревшего значения молекулярной массы воды в актуальное значение с использованием коэффициента $(18,0156) \div (18,01528) = 1,000018$ (масса сгоревшего метана определялась массой образовавшейся воды)

$$891,344 / (1,000018) = 891,328$$

$$890,160 / (1,000018) = 890,144$$

$$889,554 / (1,000018) = 889,538$$

$$890,084 / (1,000018) = 890,068$$

$$889,941 / (1,000018) = 889,925$$

$$889,588 / (1,000018) = 889,572$$

среднее значение **890,096**

е) Корректировка от 30 °C до 25 °C – наилучшая оценка $[h^{\circ}(25) - h^{\circ}(30)]$ для стехиометрической реакции сгорания с использованием значений C_p° , рассчитанных по формуле, приведенной в справочнике [12], равна минус 0,466 кДж/моль при смещении в 5 °C.

$$891,328 + 0,466 = 891,794$$

$$890,144 + 0,466 = 890,610$$

$$889,538 + 0,466 = 890,004$$

$$890,068 + 0,466 = 890,534$$

$$889,925 + 0,466 = 890,391$$

$$889,572 + 0,466 = 890,038$$

среднее значение (**890,562** $\pm$ 0,654) кДж·моль⁻¹

[см. Формулы (2) и (3) и пример 5.5 1 для аналогичного расчета].

f) Значения, приведенные в работе Armstrong G.T., Jobe T.L. [7], были получены путем добавления постоянного значения 0,613 кДж·моль⁻¹ к значениям, приведенным в первой работе Rossini [20]. Эта константа должна была учитывать все различные поправки, но никаких подробностей не приводится.

Значения Armstrong G.T., Jobe T.L. приведены ниже:

$$891,210 + 0,613 = 891,823$$

$$890,20 + 0,613 = 890,813$$

$$889,400 + 0,613 = 890,013$$

$$889,890 + 0,613 = 890,503$$

$$889,727 + 0,613 = 890,340$$

$$889,448 + 0,613 = 890,061$$

среднее значение (**890,562** $\pm$ 0,663) кДж·моль⁻¹

Несколько удивительно, что, несмотря на различные подходы, конечные средние значения идентичны (хотя стандартные отклонения не совсем одинаковы).

11.1.4 Оценка выбранных данных

При проведении своих измерений каждый из более поздних авторов, за исключением Alexandrov, использовал аналогичный аппарат, основанный на оригинальной модели Rossini. Каждый из них в свою очередь, конечно, заявляет об улучшении оборудования и метода, но, по-видимому, нет четких доказательств улучшения их результатов, за исключением, возможно, данных GERG-PTB. Таким образом, есть основания рассматривать результаты как в некотором роде равнозначные. Аппарат Alexandrov принципиально отличается от других, но также дает результаты, которые кажутся равнозначными.

Некоторые технические сравнения между калориметрическими методами, используемыми при создании различных наборов данных, кратко обсуждаются в разделе 11.3.

Однако, несмотря на обсуждение в 11.3, ни в одном источнике литературы по аппаратам типа Rossini не приводится достаточной информации, которая позволила бы оценить что-либо подобное детальному современному бюджету неопределенности. Наиболее близка группа OFGEM; они сообщают о комбинированной стандартной неопределенности $0,21 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, но стандартное отклонение их комбинированного набора результатов превышает это значение. Alexandrov [69] действительно делает довольно полный анализ неопределенности для своего аппарата; он предлагает комбинированную относительную стандартную неопределенность около 0,04 % ($0,36 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Совместная группа GERG-PTB поддержала проект по разработке полного и беспристрастного бюджета неопределенности для их инструмента, но результаты этого сложного исследования пока не опубликованы. Промежуточная оценка, сделанная группой [70], предполагает, что для каждого отдельного измерения была достигнута целевая неопределенность в 0,05 %.

В конце концов, однако, единственный разумный путь вперед, по-видимому, состоит в том, чтобы рассматривать весь набор результатов в некоторой статистической форме. Есть (по крайней мере) три варианта.

а) Статистически можно показать, что все измерения (включая возможный выброс Rossini) могут быть сведены воедино без взвешивания и рассматриваться как часть единой, однородной, хорошо распределенной выборки (т.е. распределение близко к нормальному – см. рис. 4) Это позволяет вычислить неопределенность типа A по GUM, соответствующую среднему значению генеральной совокупности.

Это, по существу, тот же вывод, к которому пришли ранее Armstrong G.T., Jobe T.L. [7], которые сами обсуждали несколько технических моментов, перечисленных в 11.3, для двух наборов доступных на тот момент данных.

Таким образом, все 48 точек данных могут быть сохранены и распределены с равным весом. Эта обработка приводит к стандартной энтальпии сгорания метана при 25 °С, равной (где неопределенность типа А записывается как одно стандартное отклонение)

$$(H_c)^0_G = (-890,574 \pm 0,360) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

с двумя точками данных, одной высокой (Rossini) и одной низкой (Alexandrov), не в пределах двух стандартных отклонений экспериментального среднего значения. Это самая простая возможная статистическая обработка имеющихся измерений. Соответствующее экспериментальное стандартное отклонение среднего (ранее известное как стандартная ошибка), полученное путем деления экспериментального стандартного отклонения на квадратный корень из числа точек данных, составляет $0,05 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Тот же результат, который дает эта простая обработка, может быть легко получен при применении более формальной методологии дисперсионного анализа (ANOVA) (см. GUM [62]) к случаю, когда все 48 точек данных принимаются равными по значимости.

б) Альтернативный подход заключается в том, чтобы вместо объединения всех данных в один большой (48-точечный) набор сохранить данные в их первоначальных меньших (от 6 до 10-точечных) наборах и принять во внимание «индивидуальность» этих наборов. Отсюда вытекает необходимость анализа, учитывающего вариации как «между множествами», так и «внутри множеств».

Модель, на которой основан этот подход, выглядит следующим образом.

Если $(H_c)_{kj}$ принято за j -е измерение H_c в k -й группе данных, где $j =$ от 1 до n_k (при $n_k = 6 - 10$) и $k =$ от 1 до m (при $m = 6$), тогда

$$(H_c)_{kj} = [H_c] + E_k + \lambda_{kj} \quad (72)$$

где $[H_c]$ – неизвестное (целевое) истинное значение H_c ;

E_k – неслучайное (систематическое) смещение $(H_c)_{kj}$ из $[H_c]$ для k -й группы;

λ_{kj} – это случайный вклад в измерение $(H_c)_{kj}$.

По определению, среднее (или общее) значение λ_k для k -й группы равно нулю. Следовательно, путем суммирования

$$\sum_{j=1}^{n_k} (Hc)_{kj} = n_k \cdot (Hc)_k = n_k \cdot ([Hc] + E_k) \quad (73)$$

где $(Hc)_k$ – среднее значение группы k измерений Hc .

Следовательно

$$(Hc)_k = [Hc] + E_k \quad (74)$$

где значение E_k различно для каждого массива или группы измерений.

Теперь, объединив m групп измерений,

$$\sum_{k=1}^m (Hc)_k = m \cdot [Hc] + \sum_{k=1}^m E_k \quad (75)$$

или

$$[Hc] = (1/m) \cdot \left(\sum_{k=1}^m [(Hc)_k - E_k] \right) \quad (76)$$

Конечно, значения E_k неизвестны (и в принципе непознаваемы), и поэтому, как и ожидалось, истинное значение $[Hc]$ невозможно оценить. Однако наилучшая оценка Hc , возможно (хотя и не обязательно), получена в предположении, что сумма m значений E_k равна нулю. Это, по сути, является предположением, сделанным здесь при оценке Hc (переименованного в $(Hc)^\circ_G$) для целей стандарта ISO 6976:2016 и подробно изложенным ниже, как среднее значение средних значений наборов данных $m = 6$.

Независимо от того, верен ли этот аргумент (есть, как также отмечается ниже, несколько других способов, с помощью которых можно было бы сделать обоснованную оценку Hc), могут быть сделаны некоторые дальнейшие выводы. В частности, можно отметить, что после того, как известно каждое значение $(Hc)_k$ и получено результирующее значение Hc (и идентифицировано как псевдо-истинное или наилучшее оценочное значение), это равносильно оценке (включая неопределенность) каждого значения E_k .

Что касается оценки общей неопределенности в Hc , то суть требуемого расчета можно резюмировать следующим образом. Для каждого массива или группы данных существует неопределенность, связанная со средним вычисленным значением $(Hc)_k$ (или, что эквивалентно, с групповым смещением E_k) этой группы, и при использовании этих средних значений существует дополнительная неопределенность, связанная со средним вычисленным значением Hc . Таким образом, существует два

типа вклада в неопределенность. Неопределенность, связанная с вычислением среднего значения, была обозначена здесь как вклад «между множествами», а средняя неопределенность, связанная с вычислением средних значений, как вклад «внутри множеств» (хотя лучшим обозначением для последнего может быть неопределенность «среднее множества средних»).

В любом случае, как было объяснено выше, если все наборы или группы данных (вместо всех точек данных) обрабатываются одинаково, то значение $(Hc)^\circ_G$ может быть получено просто как среднее из средних значений шести наборов. Это дает значение

$$(Hc)^\circ_G = (-890,579 \pm 0,120) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

где приведенное здесь значение неопределенности, рассчитанное как стандартное отклонение $(SD)_m$ шести средних значений, может быть интерпретировано как вклад «между множествами» в общую неопределенность, к которому должна быть добавлена неопределенность «внутри множеств».

С точки зрения своего практического результата этот подход существенно не отличается от простого принятия самого последнего значения $(Hc)^\circ_G$, то есть значения, определенного совместной группой GERG-PTB, в качестве «наилучшей доступной оценки».

Существует аргумент, что нецелесообразно рассматривать каждый из шести наборов данных как равнозначный. Однако любая попытка взвесить какой-либо набор либо по количеству точек в этом наборе, либо по обратной дисперсии $(1/(SD)_k^2)$ этого набора может вызвать возражения. В первом случае среднее значение просто возвращается к вычислению 48-точечного среднего значения (как было оценено выше в разделе а); второй случай обсуждается ниже в разделе с).

Вклад «внутри множеств», который должен быть добавлен (в квадратуре) к неопределенности «между множествами», может быть оценен следующим образом. В предположении, что неопределенности отдельных определений внутри конкретной группы равны и не коррелируют, тогда стандартная неопределенность среднего (стандартная ошибка) для этой группы задается в виде $(SE)_k = [(SD)_k / \sqrt{n_k}]$, где n_k – число точек данных в k -й группе ($n_k = 6-10$). Среднеквадратичное среднее значение по m различным массивам данных ($m = 6$) этой величины может быть затем интерпретировано как средний вклад «внутри наборов» в общую неопределенность. Величина этого количества составляет $0,151 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Таким образом, общая стандартная неопределенность, определяемая путем

объединения в квадратуре вкладов «между множествами» и «внутри множеств», может быть записана в виде

$$u\left((Hc)_G^o\right) = \sqrt{(SD)_m^2 + \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m (SE)_k^2} \quad (77)$$

$$= [(0,120)^2 + (0,151)^2]^{1/2} = 0,193 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Таким образом, окончательная наилучшая оценка истинного значения и стандартной неопределенности, определенной данным вторым методом, составляет

$$((Hc)_G^o = (-890,579 \pm 0,193) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

с) Третий метод выполнения требуемых вычислений во многом аналогичен варианту b) за исключением того, что вместо того, чтобы принимать каждый набор данных равным по весу, каждый набор взвешивается в соответствии с обратной дисперсией $(SD)_k^2$ этого набора. Среднее значение для $(Hc)_G^o$ затем представляется в виде

$$(Hc)_G^o = \sum_{k=1}^m (Hc)_k / (SD)_k^2 / \sum_{k=1}^m 1 / (SD)_k^2 \quad (78)$$

Значение $(Hc)_G^o$, полученное из этого расчета, составляет $890,62_2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а неопределенность «между группами», полученная как стандартное отклонение относительно этого среднего значения, составляет $0,12_9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Неопределенность «внутри групп» остается неизменной на уровне $0,15_1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Сочетание этих значений в квадратуре приводит к расчетной стандартной неопределенности $0,19_9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Таким образом, окончательная наилучшая оценка, полученная этим методом, составляет

$$((Hc)_G^o = (-890,622 \pm 0,199) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Из этих трех альтернативных схем метод b) был выбран как технически более совершенный. Кажется очевидным (путем простого наблюдения данных), что значение неопределенности, полученное методом а) слишком велико – другими словами, в настоящем применении неверно интерпретировать стандартное отклонение всей совокупности в 48 точек как разумную меру стандартной неопределенности. Что касается метода с), то легко видеть, что в результате большое внимание уделяется двум наборам данных с наименьшим разбросом точек данных (OFGEM-Lythall и GERG-PTB). Этот уровень акцентирования, однако, кажется необоснованным в том смысле, что он не подкрепляется какими-либо глубокими техническими рассуждениями; более того, средние значения этих двух наборов данных смещены друг от друга на величину, немного превышающую стандартное отклонение любого набора, и, следовательно, эти два набора лишь незначительно согласуются друг с другом.

Предположение, используемое в варианте б), что сумма m значений E_k равна нулю, конечно, может быть неверным. В этом случае это означает, что некоторые неслучайные вклады в неопределенность остаются неучтенными анализом, представленным выше. Однако тот факт, что распределение всех результатов кажется близким к нормальному, предполагает, что любые такие неслучайные компоненты должны быть примерно одинаково применимы ко всем наборам данных, что кажется маловероятным. Тем не менее нельзя быть уверенным в том, что никаких неслучайных эффектов не осталось, и действительно, авторы набора данных GERG-PTB неявно признают эту возможность, цитируя оценку их одноточечной неопределенности измерения, которая существенно превышает общий разброс собранных ими результатов. В этом смысле значение, принятое для $u(H_c)^\circ_G = 0,19 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, вероятно является недооценкой, но, поскольку, очевидно, нет никакого способа количественно оценить степень любой недооценки, это значение сохраняется в качестве наилучшей оценки для целей стандарта ISO 6976:2016.

11.1.5 Выбранное значение и неопределенность

Для целей стандарта ISO 6976:2016 значения, приведенные методом б), были округлены таким образом, чтобы получить конечное значение

$$H_c)^\circ_G = (-890,58 \pm 0,19) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

11.2 Производные теплоты сгорания

Для удобства, в таблицах 10-12, приведен самосогласованный набор значений теплоты сгорания метана для всех стандартных условий, рассмотренных в стандарте ISO 6976:2016. В этом наборе была применена мизерная энтальпийная поправка (остаточная энтальпия) $0,01 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для преобразования энтальпии сгорания идеального газа в энтальпию сгорания реального газа. Эта поправка настолько мала, что она оправданно игнорируется для целей расчетов, предписанных в стандарте ISO 6976:2016, но включена здесь для полноты в частный случай чистого метана. Дополнительные разъяснения см. в пункте 6.

Т а б л и ц а 10 – Молярная теплота сгорания метана (при доверительной вероятности 95 % приблизительно $\pm 0,40 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$)

идеальная высшая при 25 °C	890,58 кДж·моль ⁻¹
реальная высшая при 25 °C	890,59 кДж·моль ⁻¹
идеальная высшая при 20 °C	891,05 кДж·моль ⁻¹
реальная высшая при 20 °C	891,06 кДж·моль ⁻¹
идеальная высшая при 15 °C	891,51 кДж·моль ⁻¹
реальная высшая при 15 °C	891,52 кДж·моль ⁻¹

Продолжение таблицы 10

идеальная высшая при 0 °С	892,92 кДж·моль ⁻¹
реальная высшая при 0 °С	892,93 кДж·моль ⁻¹
идеальная высшая при 60 °F	891,46 кДж·моль ⁻¹ (383 259 БТЕ _{IT} ·фунт·моль ⁻¹)
реальная высшая при 60 °F	891,47 кДж·моль ⁻¹ (383 263 БТЕ _{IT} ·фунт·моль ⁻¹)
идеальная высшая при 25 °С	802,55 кДж·моль ⁻¹
реальная высшая при 25 °С	802,56 кДж·моль ⁻¹
идеальная высшая при 20 °С	802,61 кДж·моль ⁻¹
реальная высшая при 20 °С	802,62 кДж·моль ⁻¹
идеальная высшая при 15 °С	802,65 кДж·моль ⁻¹
реальная высшая при 15 °С	802,66 кДж·моль ⁻¹
идеальная высшая при 0 °С	802,79 кДж·моль ⁻¹
реальная высшая при 0 °С	802,80 кДж·моль ⁻¹
идеальная высшая при 60 °F	802,64 кДж·моль ⁻¹ (345 073 БТЕ _{IT} ·фунт·моль ⁻¹)
реальная высшая при 60 °F	802,65 кДж·моль ⁻¹ (345 077 БТЕ _{IT} ·фунт·моль ⁻¹)

Т а б л и ц а 11 – Массовая теплота сгорания метана (при доверительной вероятности 95 % приблизительно ±0,025 МДж·кг⁻¹)

идеальная высшая при 25 °С	55,514 МДж·кг ⁻¹
реальная высшая при 25 °С	55,515 МДж·кг ⁻¹
идеальная высшая при 20 °С	55,543 МДж·кг ⁻¹
реальная высшая при 20 °С	55,544 МДж·кг ⁻¹
идеальная высшая при 15 °С	55,572 МДж·кг ⁻¹
реальная высшая при 15 °С	55,573 МДж·кг ⁻¹
идеальная высшая при 0 °С	55,660 МДж·кг ⁻¹
реальная высшая при 0 °С	55,660 МДж·кг ⁻¹
идеальная высшая при 60 °F	55,569 МДж·кг ⁻¹ (23 890 БТЕ·фунт ⁻¹)
реальная высшая при 60 °F	55,569 МДж·кг ⁻¹ (23 890 БТЕ·фунт ⁻¹)
идеальная низшая при 25 °С	50,027 МДж·кг ⁻¹
реальная низшая при 25 °С	50,027 МДж·кг ⁻¹
идеальная низшая при 20 °С	50,030 МДж·кг ⁻¹
реальная низшая при 20 °С	50,031 МДж·кг ⁻¹
идеальная низшая при 15 °С	50,033 МДж·кг ⁻¹
реальная низшая при 15 °С	50,033 МДж·кг ⁻¹
идеальная низшая при 0 °С	50,042 МДж·кг ⁻¹
реальная низшая при 0 °С	50,042 МДж·кг ⁻¹
идеальная низшая при 60 °F	50,032 МДж·кг ⁻¹ (21 510 БТЕ·фунт ⁻¹)
реальная низшая при 60 °F	50,033 МДж·кг ⁻¹ (21 510 БТЕ·фунт ⁻¹)

Т а б л и ц а 12 – Объемная теплота сгорания метана при $p_0 = 101,325$ кПа (при доверительной вероятности 95 % приблизительно $\pm 0,018$ МДж·м⁻³)

идеальный газ, высшая, сжигание при 25 °С определение при 0 °С	39,733 МДж·м ⁻³
идеальный газ, высшая, сжигание при 15 °С определение при 0 °С	39,775 МДж·м ⁻³
идеальный газ, высшая, сжигание при 15 °С определение при 15 °С	37,704 МДж·м ⁻³
идеальный газ, высшая, сжигание при 0 °С определение при 0 °С	39,838 МДж·м ⁻³
идеальный газ, высшая, сжигание при 20 °С определение при 20 °С	37,042 МДж·м ⁻³
идеальный газ, высшая, сжигание при 25 °С определение при 20 °С	37,022 МДж·м ⁻³
идеальный газ, высшая, сжигание при 60 °F определение при 60 °F	37,630 МДж·м ⁻³ (1009,9 БТЕ _{IT} ·фут ⁻³)
идеальный газ, низшая, сжигание при 25 °С определение при 0 °С	35,806 МДж·м ⁻³
идеальный газ, низшая, сжигание при 15 °С определение при 0 °С	35,810 МДж·м ⁻³
идеальный газ, низшая, сжигание при 15 °С определение при 15 °С	33,946 МДж·м ⁻³
идеальный газ, низшая, сжигание при 0 °С определение при 0 °С	35,817 МДж·м ⁻³
идеальный газ, низшая, сжигание при 20 °С определение при 20 °С	33,365 МДж·м ⁻³
идеальный газ, низшая, сжигание при 25 °С определение при 20 °С	33,363 МДж·м ⁻³
идеальный газ, низшая, сжигание при 60 °F определение при 60 °F	33,881 МДж·м ⁻³ (909,3 БТЕ _{IT} ·фут ⁻³)
реальный газ, высшая, сжигание при 25 °С определение при 0 °С	39,829 МДж·м ⁻³
реальный газ, высшая, сжигание при 15 °С определение при 0 °С	39,870 МДж·м ⁻³
реальный газ, высшая, сжигание при 15 °С определение при 15 °С	37,780 МДж·м ⁻³
реальный газ, высшая, сжигание при 0 °С определение при 0 °С	39,933 МДж·м ⁻³
реальный газ, высшая, сжигание при 20 °С определение при 20 °С	37,112 МДж·м ⁻³
реальный газ, высшая, сжигание при 25 °С определение при 20 °С	37,092 МДж·м ⁻³
реальный газ, высшая, сжигание при 60 °F определение при 60 °F	37,704 МДж·м ⁻³ (1011,9 БТЕ _{IT} ·фут ⁻³)
реальный газ, низшая, сжигание при 25 °С определение при 0 °С	35,892 МДж·м ⁻³
реальный газ, низшая, сжигание при 15 °С определение при 0 °С	35,896 МДж·м ⁻³
реальный газ, низшая, сжигание при 15 °С определение при 15 °С	34,014 МДж·м ⁻³

Продолжение таблицы 12

реальный газ, низшая, сжигание при 0 °C определение при 0 °C	35,903 МДж·м ⁻³
реальный газ, низшая, сжигание при 20 °C определение при 20 °C	33,428 МДж·м ⁻³
реальный газ, низшая, сжигание при 25 °C определение при 20 °C	33,426 МДж·м ⁻³
реальный газ, низшая, сжигание при 60 °F определение при 60 °F	33,948 МДж·м ⁻³ (911,1 БТЕ _{IT} ·фут ⁻³)

11.3 Сравнение калориметрических методик

В этом подразделе обсуждаются, скорее в общих чертах, чем подробно, некоторые технические различия между оборудованием и методами, последовательно используемыми Rossini F.D. (1931), Pittam D.A., Pilcher G. (1972), группой OFGEM (2002), Alexandrov Y.I. (2002) и сотрудничеством GERG-PTB (2010), использованными ими при определениях стандартной энтальпии сгорания метана. Более подробное рассмотрение вопросов моделирования, связанных с разработкой такого рода инструментов, включая сложное (но предварительное) обсуждение вопросов неопределенности, см. в докладе Pramann A. [73].

П р и м е ч а н и е – в случае измерений групп OFGEM и GERG-PTB не все соответствующие детали экспериментов могут быть получены из их публикаций [68], [70]. Поэтому некоторые из этих подробностей были получены путем прямого частного контакта с авторами [110]. Конечно, это не означает, что в публикациях других групп исследователей все описано достаточно подробно, но в данных случаях было нелегко прибегнуть к частному контакту.

а) Примеси

Проба метана, использованная Rossini F.D., имела измеренный уровень примесей 1210 млн⁻¹ монооксида углерода, для которого была сделана поправка, в то время как Pittam D.A., Pilcher G. использовали пробу, содержащую менее 5 млн⁻¹ примесей. Группа OFGEM использовала современный коммерчески доступный метан сверхвысокой чистоты, который был проверен анализом на содержание примесей менее 5 млн⁻¹. Alexandrov не упоминает о чистоте и поэтому, по-видимому, использовал образцы достаточно высокой чистоты, чтобы рассматривалось это в качестве проблемы. В исследовании GERG-PTB использовался метан с примесями до 50 млн⁻¹, проверенный анализом в Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

б) Изотопное распределение

Ни один из авторов не утверждает, что проба метана, используемая в их измерениях, имеет нормальное изотопное распределение, хотя, по-видимому, можно сделать вывод, что это так. Также ни один автор не указывает метод, с помощью которого

их проба была подготовлена (возможно, коммерческим поставщиком) и очищена. Однако представляется возможным, что некоторые производственные процессы (например, любые, связанные с фракционированием) могут потенциально нарушить нормальное (природное) изотопное распределение продукта. Это может привести либо к истощению, либо к обогащению нормальной концентрации изотопа углерод-13 в 1,11 %. Любое такое изменение, несомненно, оказало бы прямое и предсказуемое влияние на молярную массу пробы, но неясно, какое еще влияние это могло бы оказать на измеренную теплоту сгорания.

в) Калибровка и прослеживаемость

Rossini F.D. откалибровал свой калориметр, используя метод электрического нагрева, с прослеживаемостью до стандартов измерений, поддерживаемых Национальным бюро стандартов США (NBS-Gaithersburg). Pittam D.A., Pilcher G. использовали стандартную энтальпию сгорания водорода для калибровки, прослеживаясь, таким образом, только до более ранних работ Rossini F.D. по горению водорода [18]. Группа OFGEM использовала метод электрической калибровки, при котором калибровка всего составного измерительного оборудования была прослежена в соответствии с национальными стандартами Великобритании. Национальная физическая лаборатория (NPL-Teddington), за исключением элемента синхронизации, который был получен из сигналов стандартного времени службы BBC и прослеживался до них. Аналогичным образом, группа GERG-PTB использовала метод электрической калибровки, при котором калибровка всего составного измерительного оборудования была прослежена до немецких национальных стандартов, проводимых на месте в Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB-Braunschweig), где в то время была установлена калориметрическая установка.

д) Измерение температуры

Rossini F.D. измерял температуру каждую минуту в наиболее важных частях калибровочных экспериментов и экспериментов по сжиганию; Pittam D.A., Pilcher G. – каждые 30 с; и группа OFGEM (первая, кто использовал компьютерный сбор данных) – каждые три секунды. В каждом случае измерения проводились с использованием платиновых термометров сопротивления, но только в работе Rossini F.D. в НБС удалось обеспечить внутреннюю прослеживаемость до национальных стандартов. Платиновые термометры сопротивления OFGEM были откалиброваны в NPL и время от времени проверялись внутри компании с помощью сертифицированной трехточечной водяной ячейки. Сотрудники GERG-PTB проводили измерения температуры каждые

две секунды с помощью термистора, откалиброванного на месте по прослеживаемому платиновому термометру сопротивления. Меньшее время отклика, достигнутое при использовании этой схемы, позволяет более внимательно следить за быстрыми изменениями температуры в теплообменной жидкости. Группа GERG-PTB также провела единственное (о котором сообщалось) исследование на сегодняшний день [74] динамического распределения температуры внутри теплообменной жидкости, в частности разницы в температурном профиле между калибровкой (где приток электрической тепловой энергии не локализован в пространстве) и экспериментами по горению (где приток тепловой энергии от пламени гораздо более локализован в пространстве).

е) Определение массы

Чтобы определить массу газа, сгоревшего в процессе сгорания, Rossini F.D. измерил количество образовавшейся воды, стандартным на то время методом, в то время как Pittam D.A., Pilcher G. измерили количество образовавшегося углекислого газа, методом, предпочтительным в более позднее время. Группа OFGEM определяла количество сжигаемого газа прямым взвешиванием пробирки до и после сжигания, используя эталоны массы, калиброванные аккредитованной UKAS-NAMAS лабораторией торговых стандартов. Группа GERG-PTB определила количество сжигаемого газа прямым взвешиванием с использованием полностью автоматизированной системы с прослеживаемостью к международному стандарту массы.

ф) Энергия зажигания

Rossini F.D. проводил отдельные «холостые» эксперименты, предназначенные для непосредственного определения количества энергии, поступающей от его источника искрового зажигания. Pittam D.A., Pilcher G., а также группа OFGEM делали длинные и короткие циклы сгорания, с помощью которых, путем вычитания, энергия искрового зажигания считалась исключенной из дальнейшего рассмотрения. Группа GERG-PTB провела прямое экспериментальное определение энергии воспламенения *in situ* и просто вычитала полученное значение из нескорректированных результатов.

г) Несгоревший газ

Группа GERG-PTB определяла небольшое количество газа, оставшегося несгоревшим (или не полностью сгоревшим) в начале (воспламенение) и/или в конце (угасание) цикла сгорания с помощью количественного инфракрасного детектирования. Все остальные группы, по-видимому, использовали метод «вычитания» длинных и коротких прогонов, чтобы исключить необходимость дальнейшего рассмотрения

этого вопроса.

h) Целостность и повторная сборка калориметра

Rossini F.D. заново собирал свой калориметр перед каждым экспериментом, каждый раз заполняя теплообменную водяную рубашку взвешенным количеством воды и используя масляные пленки для «герметизации» прибора для каждого отдельного эксперимента. Затем он перенес свою калибровку и сжигание на стандартную массу воды. Pittam D.A., Pilcher G. откалибровывали свой калориметр в серии экспериментов, а затем использовали этот энергетический эквивалент в своей работе. Они утверждают, что «запечатали» теплообменную воду в своем калориметре на время проведения серии испытаний, но на самом деле после каждого эксперимента снимали платиновый термометр сопротивления и заменяли его ртутным терморегулятором, что могло привести к возможной потере воды. Даже после того, как калориметр был разобран, модифицирован и вновь собран, они продолжали использовать тот же энергетический эквивалент, оправдывая это, по-видимому, той же массой воды, используемой для повторного заполнения водяной рубашки. Калориметр OFGEM был постоянно герметизирован в течение всей серии испытаний, причем энергетический эквивалент установки регулярно перемеряли для проверки отсутствия какого-либо дрейфа или других изменений. Для исследования GERG-PTB калориметр также был постоянно герметизирован, причем калибровки и измерения проводились в чередующейся последовательности во время серии испытаний.

i) Энтальпии образования в ряду алканов

Регулярное приращение энтальпий образования низших членов гомологического ряда n-алканов, каждый из которых добавляет дополнительное приращение CH_2 к предыдущему члену ряда, было заявлено [7] несколько в пользу энтальпии сгорания метана, полученной Pittam D.A., Pilcher G., по сравнению с энтальпией Rossini F.D., или, возможно, можно предположить значение где-то между этими двумя самыми ранними исследованиями. Поскольку, однако, метан находится в уникальном положении на крайнем нижнем конце ряда, такой аргумент, по-видимому, не является убедительным. Тем не менее, общее среднее значение шести доступных в настоящее время исследований действительно предполагает значение между значениями Rossini F.D. и Pittam D.A., Pilcher G., но гораздо ближе к значению Rossini.

12 Массовая теплота сгорания

12.1 Массовая теплота сгорания компонентов природного газа

В таблице 13 приведены высшие массовые теплоты сгорания идеального газа

для полного набора вероятных компонентов топливного газа для пяти стандартных температур сгорания: $t_1 = 25\text{ °C}$, 20 °C , $15,55\text{ °C}$ (60 °F), 15 °C и 0 °C . Каждое из значений было получено путем деления соответствующего значения $[(Hc)^o_G]_j(t_1)$ из ИСО 6976:2016, таблица 3 на соответствующую молярную массу M_j из ИСО 6976:2016, таблица 1 и округления до двух знаков после запятой (за исключением метана).

Подчеркивается, что таблица 13 представлена только на информативной основе, т.е. приведенные значения не могут быть использованы в нормативных приложениях стандарта ISO 6976:2016.

П р и м е ч а н и е – Ненулевая теплота сгорания водяного пара формально вытекает из определения высшей теплоты сгорания, которая требует конденсации до жидкого состояния всего водяного пара в продуктах сгорания. Таким образом, любой водяной пар, присутствующий в сухом газе, вносит свою скрытую теплоту испарения в высшую теплоту сгорания смеси. Более полное объяснение см. в пункте 10.

12.2 Альтернативный (нестандартизованный) метод расчета массовой теплоты сгорания

Использование формул (4) и (5) в ISO 6976:2016, пункт 8, представляет собой стандартизированный метод расчета $(Hm)^o_G(t_1)$. Альтернативным (нестандартизованным) методом является использование выражения

$$(Hm)^o_G(t_1) = \sum_{j=1}^N \left(x_j \cdot \frac{M_j}{M} \cdot [(Hm)^o_G]_j(t_1) \right) \quad (79)$$

где $[(Hm)^o_G]_j(t_1)$ – идеальная высшая массовая теплота сгорания компонента j с молярной массой M_j , приведенная в таблице 13:

x_j – молярная доля компонента j ;

N – количество компонентов в смеси;

M – молярная масса смеси, рассчитанная в соответствии с ISO 6976:2016, формула (5).

Численные значения, полученные с помощью этого метода, обычно согласуются с точностью до $0,01\text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ со значениями, рассчитанными по стандартизованному методу, приведенному в ISO 6976:2016, что находится в пределах неопределенности и значимости для современного уровня техники.

Распространение этого альтернативного нестандартного метода для расчета идеальной низшей массовой теплоты сгорания является простым и не будет здесь подробно рассмотрено.

Т а б л и ц а 13 – Идеальные высшие массовые теплоты сгорания компонентов природных газов при различных стандартных температурах сгорания

		Идеальная высшая массовая теплота сгорания (H_m) $^{\circ}\text{C}$ МДж·кг $^{-1}$ (БТЕ $_{\text{IT}}$ ·фунт $^{-1}$)				
j	Компонент	0 $^{\circ}\text{C}$	15 $^{\circ}\text{C}$	15,55 $^{\circ}\text{C}$ (60 $^{\circ}\text{F}$)	20 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$
1	метан	55,660	55,572	55,569 (23 890)	55,543	55,514
2	этан	52,03	51,95	51,95 (22 334)	51,93	51,90
3	пропан	50,44	50,37	50,37 (21 654)	50,35	50,33
4	<i>n</i> -бутан	49,61	49,55	49,54 (21 300)	49,53	49,51
5	2-метилпропан	49,45	49,39	49,39 (21 232)	49,37	49,35
6	<i>n</i> -пентан	49,11	49,05	49,04 (21 085)	49,03	49,01
7	2-метилбутан	49,01	48,95	48,95 (21 044)	48,93	48,91
8	2,2-диметилпропан	48,81	48,75	48,75 (20 959)	48,73	48,71
9	<i>n</i> -гексан	48,78	48,72	48,72 (20 944)	48,70	48,68
10	2-метилпентан	48,69	48,63	48,63 (20 906)	48,61	48,59
11	3- метилпентан	48,72	48,66	48,66 (20 919)	48,64	48,62
12	2,2-диметилбутан	48,57	48,52	48,51 (20 857)	48,50	48,48
13	2,3- диметилбутан	48,66	48,61	48,60 (20 896)	48,59	48,57
14	<i>n</i> -гептан	48,53	48,47	48,47 (20 839)	48,46	48,44
15	<i>n</i> -октан	48,35	48,29	48,29 (20 760)	48,27	48,25
16	<i>n</i> -нонан	48,21	48,15	48,15 (20 701)	48,13	48,12
17	<i>n</i> -декан	48,09	48,04	48,04 (20 652)	48,02	48,00
56	<i>n</i> -ундекан	48,00	47,94	47,94 (20 610)	47,92	47,91
57	<i>n</i> -додекан	47,92	47,87	47,86 (20 578)	47,85	47,83
58	<i>n</i> -тридекан	47,85	47,80	47,80 (20 548)	47,78	47,76
59	<i>n</i> -тетрадекан	47,79	47,74	47,74 (20 524)	47,72	47,71
60	<i>n</i> -пентадекан	47,74	47,69	47,69 (20 503)	47,67	47,66
18	этен	50,39	50,34	50,34 (21 640)	50,32	50,30

Продолжение таблицы 13

		Идеальная высшая массовая теплота сгорания (H_m) ^{°G} МДж·кг ⁻¹ (БТЕ _{IT} ·фунт ⁻¹)				
j	Компонент	0 °C	15 °C	15,55 °C (60 °F)	20 °C	25 °C
19	пропен	48,99	48,94	48,94 (21 040)	48,92	48,91
20	1-бутен	48,51	48,46	48,45 (20 832)	48,44	48,42
21	цис-2- бутен	48,39	48,34	48,33 (20 780)	48,32	48,30
22	транс-2- бутен	48,32	48,27	48,27 (20 752)	48,25	48,24
23	2-метилпропен	48,21	48,16	48,16 (20 704)	48,14	48,13
24	1-пентен	48,21	48,16	48,16 (20 705)	48,15	48,13
25	пропадиен	48,55	48,52	48,52 (20 860)	48,51	48,50
26	1,2-бутадиен	48,01	47,98	47,98 (20 626)	47,97	47,95
27	1,3- бутадиен	47,03	47,00	47,00 (20 205)	46,99	46,97
28	этин	50,00	49,98	49,98 (21 488)	49,97	49,97
29	циклопентан	47,43	47,37	47,37 (20 365)	47,35	47,33
30	метил-циклопен- тан	47,26	47,20	47,20 (20 292)	47,18	47,17
31	этил-циклопентан	47,23	47,18	47,17 (20 281)	47,16	47,14
32	циклогексан	47,06	47,01	47,00 (20 208)	46,99	46,97
33	метил-циклогексан	46,94	46,89	46,89 (20 159)	46,87	46,86
34	этил-циклогексан	46,99	46,94	46,93 (20 178)	46,92	46,90
35	бензол	42,31	42,28	42,28 (18 178)	42,27	42,27
36	толуол	42,90	42,87	42,87 (18 430)	42,86	42,85
37	этилбензол	43,45	43,42	43,42 (18 666)	43,41	43,40
38	о-ксилол	43,35	43,32	43,31 (18 622)	43,31	43,29
39	метанол	23,92	23,88	23,88 (10 265)	23,86	23,85
40	метантиол	25,81	25,78	25,78 (11 084)	25,77	25,76
41	водород	142,19	141,95	141,94 (61 022)	141,87	141,79
42	вода (см. приме- чание)	2,50	2,47	2,47 (1 060)	2,45	2,44

Продолжение таблицы 13

		Идеальная высшая массовая теплота сгорания (H_m) $^{\circ}\text{C}$ МДж·кг $^{-1}$ (БТЕ $_{\text{IT}}$ ·фунт $^{-1}$)				
j	Компонент	0 $^{\circ}\text{C}$	15 $^{\circ}\text{C}$	15,55 $^{\circ}\text{C}$ (60 $^{\circ}\text{F}$)	20 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$
43	сероводород	16,52	16,50	16,50 (7 094)	16,50	16,49
44	аммиак	22,58	22,52	22,52 (9 680)	22,50	22,48
45	цианистый водо- род	24,86	24,85	24,85 (10 685)	24,85	24,85
46	монооксид угле- рода	10,10	10,10	10,10 (4 342)	10,10	10,10
47	карбонил- сульфид	9,12	9,12	9,12 (3 923)	9,13	9,13
48	дисульфид угле- рода	14,50	14,50	14,50 (6 236)	14,50	14,51

13 Объемная теплота сгорания**13.1 Объемная теплота сгорания компонентов природного газа**

В таблице 13 приведены высшие объемные теплоты сгорания идеального газа для полного набора вероятных компонентов топливного газа для семи вариантов стандартных температур сгорания/температур определения: $t_1/t_2 = 15/15$ $^{\circ}\text{C}$, $0/0$ $^{\circ}\text{C}$, $15/0$ $^{\circ}\text{C}$, $25/0$ $^{\circ}\text{C}$, $20/20$ $^{\circ}\text{C}$, $25/20$ $^{\circ}\text{C}$ и $60/60$ $^{\circ}\text{F}$. Каждое из значений было получено путем умножения соответствующего значения $[(H_c)^{\circ}\text{C}]_j(t_1)$ из ИСО 6976:2016, таблица 3, на $p_2/R \cdot T_2$, где p_2 – стандартное давление определения и R ($=8,3144621$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$) – универсальная газовая постоянная, и округления до двух знаков после запятой (за исключением метана и водорода).

Подчеркивается, что таблица 13 представлена только на информативной основе, т.е. приведенные значения не могут быть использованы в нормативных приложениях стандарта ISO 6976:2016.

П р и м е ч а н и я

1 Стандартное давление при сгорании и определении составляет 101,325 кПа в обоих случаях.

2 Заголовки столбцов t_1/t_2 , $^{\circ}\text{C}$ относятся к стандартным температурам сгорания и определения, соответственно.

3 Ненулевая теплота сгорания водяного пара формально вытекает из определения высшей теплоты сгорания, которая требует конденсации до жидкого состояния всего водяного пара в продуктах сгорания. Таким образом, водяной пар, присутствующий в сухом газе, вносит свою скрытую теплоту испарения в высшую теплоту сгорания смеси. Более полное объяснение см. в пункте 10.

13.2 Альтернативный (нестандартизованный) метод расчета объемной

теплоты сгорания

Использование формул (7) и (8) в ISO 6976:2016, пункт 9, представляет собой стандартизированный метод расчета $(Hv)^{\circ}_G(t_1; t_2, p_2)$. Альтернативным (нестандартизованным) методом является использование выражения

$$(Hv)^{\circ}_G(t_1; t_2, p_2) = \sum_{j=1}^N x_j \left[(Hv)^{\circ}_G \right]_j(t_1; t_2, p_2) \quad (80)$$

где $[(Hv)^{\circ}_G]_j(t_1; t_2, p_2)$ – идеальная высшая объемная теплота сгорания компонента j , приведенная в таблице 14:

x_j – молярная доля компонента j ;

N – количество компонентов в смеси;

Численные значения, полученные с помощью этого метода, обычно согласуются с точностью до $0,01 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$ со значениями, рассчитанными по стандартизованному методу, приведенному в ISO 6976:2016, что находится в пределах неопределенности и значимости для современного уровня техники.

Распространение этого альтернативного нестандартного метода для расчета идеальной низшей объемной теплоты сгорания является простым и не будет здесь подробно рассмотрено.

Последующий расчет реальной объемной теплоты сгорания, как высшей, так и низшей, легко проводится путем деления соответствующего идеального значения на коэффициент сжимаемости смеси $Z(t_2, p_2)$, и точно так же не будет здесь подробно рассмотрен.

Т а б л и ц а 14 — Идеальные высшие объемные теплоты сгорания компонентов природных газов при различных стандартных температурах сгорания/стандартных температурах определения

		Идеальная высшая объемная теплота сгорания $[(Hv)^{\circ}_G]_j \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$ (БТЕ _{IT} ·фут ⁻³)						
j	Компонент	15/15 °C	0/0 °C	15/0 °C	25/0 °C	20/20 °C	25/20 °C	60/60 °F
1	метан	37,704	39,838	39,775	39,733	37,042	37,022	37,630 (1009,9)
2	этан	66,07	69,79	69,69	69,63	64,91	64,88	65,94 (1769,7)
3	пропан	93,94	99,23	99,09	99,01	92,29	95,25	93,75 (2516,2)
4	<i>n</i> -бутан	121,79	128,64	128,48	128,38	119,67	119,62	121,55 (3262,4)
5	2-метилпропан	121,40	128,23	128,07	127,96	119,28	119,23	121,16 (3252,0)

Продолжение таблицы 14

		Идеальная высшая объемная теплота сгорания $[(Hv)^{\circ}_G]_j$ МДж·м ⁻³ (БТЕ _{IT} ·фут ⁻³)						
<i>j</i>	Компо- нент	15/15 °C	0/0 °C	15/0 °C	25/0 °C	20/20 °C	25/20 °C	60/60 °F
6	<i>n</i> -пен- тан	149,66	158,07	157,87	157,75	147,04	146,99	149,36 (4008,8)
7	2-ме- тил-бу- тан	149,36	157,76	157,57	157,44	146,76	146,70	149,07 (4000,9)
8	2,2-ди- метил- пропан	148,76	157,12	156,93	156,80	146,16	146,11	148,47 (3984,8)
9	<i>n</i> -гек- сан	177,55	187,53	187,30	187,16	174,46	174,39	177,20 (4756,0)
10	2-ме- тил- пентан	177,23	187,19	186,96	186,82	174,14	174,07	176,88 (4747,4)
11	3-ме- тил- пентан	177,34	187,31	187,08	186,93	174,25	174,18	176,99 (4750,4)
12	2,2-ди- метил- бутан	176,82	186,75	186,53	186,38	173,73	173,66	176,47 (4736,3)
13	2,3- ди- метил- бутан	177,15	187,10	186,87	186,73	174,06	173,99	176,80 (4745,1)
14	<i>n</i> -геп- тан	205,42	216,96	216,70	216,54	201,84	201,76	205,02 (5502,5)
15	<i>n</i> -октан	233,29	246,38	246,10	245,91	229,22	229,13	232,83 (6248,9)
16	<i>n</i> -нонан	261,19	275,85	275,53	275,33	256,64	256,54	260,68 (6996,3)
17	<i>n</i> -декан	289,07	305,29	304,94	304,71	284,03	283,92	288,50 (7743,0)
56	<i>n</i> -унде- кан	316,93	334,71	334,33	334,08	311,41	311,29	316,31 (8489,4)
57	<i>n</i> -доде- кан	344,82	364,17	363,76	363,49	338,81	338,69	344,14 (9236,5)
58	<i>n</i> - триде- кан	372,68	393,59	393,15	392,86	366,19	366,05	371,95 (9982,8)
59	<i>n</i> - тетра- декан	400,56	423,03	422,55	422,24	393,58	393,44	399,77 (10729,5)
60	<i>n</i> - пента- декан	428,43	452,47	451,96	451,63	420,97	420,82	427,59 (11476,2)
18	этен	59,72	63,07	63,00	62,96	58,68	58,66	59,61 (1599,8)
19	пропен	87,10	91,98	91,88	91,82	85,58	85,55	86,93 (2333,1)
20	1-бутен	114,98	121,42	121,30	121,21	112,98	112,94	114,76 (3079,9)
21	цис-2- бутен	114,69	121,12	120,99	120,91	112,70	112,66	114,47 (3072,3)

Продолжение таблицы 14

		Идеальная высшая объемная теплота сгорания $[(Hv)^{\circ}_G]_j$ МДж·м ⁻³ (БТЕ _{IT} ·фут ⁻³)						
<i>j</i>	Компо- нент	15/15 °C	0/0 °C	15/0 °C	25/0 °C	20/20 °C	25/20 °C	60/60 °F
22	транс- 2-бу- тен	114,54	120,96	120,83	120,75	112,55	112,51	114,31 (3068,1)
23	2-ме- тил- пропен	114,28	120,68	120,55	120,47	112,29	112,25	114,05 (3061,1)
24	1-пен- тен	142,85	150,86	150,70	150,59	140,37	140,32	142,57 (3826,6)
25	пропа- диен	82,22	86,79	86,73	86,69	80,80	80,78	82,06 (2202,3)
26	1,2- бута- диен	109,75	115,87	115,78	115,72	107,85	107,83	109,54 (2940,0)
27	1,3- бута- диен	107,51	113,51	113,42	113,36	105,65	105,62	107,30 (2879,9)
28	этин	55,04	58,08	58,06	58,05	54,09	54,09	54,93 (1474,3)
29	цикло- пентан	140,50	148,40	148,22	148,10	138,05	138,00	140,23 (3763,6)
30	метил- цикло- пентан	168,01	177,44	177,23	177,10	165,08	165,01	167,67 (4500,3)
31	этил- цикло- пентан	195,90	206,89	206,65	206,50	192,48	192,41	195,51 (5247,4)
32	цикло- гексан	167,31	176,71	176,50	176,36	164,39	164,33	166,98 (4481,6)
33	метил- цикло- гексан	194,72	205,65	205,41	205,26	191,33	191,25	194,34 (5215,8)
34	этил- цикло- гексан	222,75	235,24	234,98	234,81	218,87	218,79	222,31 (5966,7)
35	бензол	139,69	147,46	147,36	147,29	137,27	137,24	139,42 (3741,8)
36	толуол	167,05	176,35	176,22	176,14	164,16	164,12	166,72 (4474,7)
30	метил- цикло- пентан	168,01	177,44	177,23	177,10	165,08	165,01	167,67 (4500,3)
31	этил- цикло- пентан	195,90	206,89	206,65	206,50	192,48	192,41	195,51 (5247,4)
32	цикло- гексан	167,31	176,71	176,50	176,36	164,39	164,33	166,98 (4481,6)
33	метил- цикло- гексан	194,72	205,65	205,41	205,26	191,33	191,25	194,34 (5215,8)
34	этил- цикло- гексан	222,75	235,24	234,98	234,81	218,87	218,79	222,31 (5966,7)

Продолжение таблицы 14

		Идеальная высшая объемная теплота сгорания $[(Hv)^{\circ}G]_J$ МДж·м ⁻³ (БТЕ _{IT} ·фут ⁻³)						
<i>j</i>	Компо- нент	15/15 °C	0/0 °C	15/0 °C	25/0 °C	20/20 °C	25/20 °C	60/60 °F
35	бензол	139,69	147,46	147,36	147,29	137,27	137,24	139,42 (3741,8)
36	толуол	167,05	176,35	176,22	176,14	164,16	164,12	166,72 (4474,7)
37	Этил- бензол	194,95	205,82	205,65	205,55	191,57	191,52	194,57 (5222,1)
38	о-кси- лол	194,49	205,33	205,17	205,06	191,12	191,07	194,11 (5 209,7)
39	мета- нол	32,36	34,20	34,13	34,09	31,78	31,76	32,29 (866,7)
40	метан- тиол	52,45	55,40	55,34	55,30	51,54	51,52	52,35 (1405,1)
41	водо- род	12,102	12,788	12,767	12,752	11,889	11,882	12,078 (324,2)
42	вода (см. приме- чание)	1,88	2,01	1,98	1,96	1,84	1,83	1,87 (50,3)
43	серово- дород	23,78	25,12	25,09	25,07	23,37	23,36	23,74 (637,1)
44	аммиак	16,22	17,16	17,11	17,08	15,93	15,91	16,19 (434,4)
45	Циа- нис-тый водо- род	28,41	29,98	29,97	29,96	27,92	27,91	28,35 (760,9)
46	моно- оксид углеро- да	11,96	12,62	12,62	12,63	11,76	11,76	11,94 (320,5)
47	карбо- нил- суль- фид	23,18	24,45	24,46	24,46	22,79	22,79	23,14 (621,0)
48	дисуль- фид уг- леро- да	46,70	49,26	49,27	49,28	45,91	45,91	46,61 (1251,1)

14 Приближенные пересчеты между стандартными условиями**14.1 Коэффициенты пересчетов между метрическими стандартными условиями**

В таблицах с 15 по 17 представлен набор коэффициентов пересчета, которые позволяют пересчитать любое свойство, для которого ISO 6976:2016 предписывает метод расчета, из одного метрического стандартного условия в любое другое из пе-

речня обычно используемых стандартных условий. Данные таблицы идентичны приведенным в ISO 13443:1996 «Природный газ – Стандартные условия [75] (за исключением добавления низшего числа Воббе), но повторенные здесь для удобства пользователя.

Кроме того, в примечаниях 1 и 2 представлена дополнительная информация, включая объяснение происхождения таблиц, отсутствующее в стандарте ISO 13443.

Чтобы получить значение свойства при стандартном условии, заданном в строке б), из известного значения в тех же единицах измерения при стандартном условии, заданном в строке а), его умножают на указанный коэффициент. Чтобы осуществить обратное преобразование, его делят на указанный коэффициент. Ожидается, что пересчеты свойств идеального газа будут точными в пределах $\pm 0,01\%$ для всех богатых метаном составов природного газа. Для реальных объемных свойств газа (коэффициент сжимаемости, плотность, относительная плотность) ожидаемая точность составляет $\pm 0,02\%$, а для реальных свойств сгорания газа (теплота сгорания, индекс Воббе) - $\pm 0,1\%$.

П р и м е ч а н и я

1 Перечисленные коэффициенты пересчета были рассчитаны на основе соответствующих значений свойств чистого метана. В результате они, по количеству приведенных десятичных цифр, по существу точны для чистого метана. Для других природных газов коэффициенты пересчета не являются точными, но ожидается, что они все еще будут точными в пределах указанных выше неопределенностей. Для очень точных или специфических (например, контрактных) приложений пользователям необходимо учитывать этот факт и использовать конкретные коэффициенты пересчета.

2 Пересчеты между стандартными условиями не может привести к значению свойства с большей точностью, чем значение, из которого она была рассчитана. Поэтому пересчетные значения не могут записаны с большим числом десятичных знаков, чем исходные значения.

Т а б л и ц а 15 — Коэффициенты пересчета для плотностей, относительных плотностей и коэффициентов сжимаемости

	Определение ($t_2/^\circ\text{C}$)		
	а) 20 в 15	20 в 0	15 в 0
Идеальная плотность	1,0174	1,0732	1,0549
Идеальная относительная плотность	1,0000	1,0000	1,0000
Коэффициент сжимаемости	0,9999	0,9995	0,9996
Реальная плотность	1,0175	1,0738	1,0553
Реальная относительная плотность	1,0001	1,0003	1,0002

Т а б л и ц а 16 — Коэффициенты пересчета для молярной и массовой теплот сгорания

	Сгорание ($t_1/^\circ\text{C}$)					
	25 В 20	25 В 15	25 В 0	20 В 15	20 В 0	15 В 0
а) b)						
высшая молярная теплота сгорания	1,0005	1,0010	1,0026	1,0005	1,0021	1,0016
низшая молярная теплота сгорания	1,0001	1,0001	1,0003	1,0000	1,0002	1,0002
высшая массовая теплота сгорания	1,0005	1,0010	1,0026	1,0005	1,0021	1,0016
низшая массовая теплота сгорания	1,0001	1,0001	1,0003	1,0000	1,0002	1,0002

Т а б л и ц а 17 — Коэффициенты пересчета для объемных теплот сгорания и чисел Воббе

	Сгорание ($t_1/^\circ\text{C}$)/Определение ($t_2/^\circ\text{C}$)									
	25/20 В 25/0	25/20 В 15/15	25/20 В 15/0	25/20 В 0/0	25/0 В 15/15	25/0 В 15/0	25/0 В 0/0	15/15 В 15/0	15/15 В 0/0	15/0 В 0/0
а) b)										
идеальная объемная высшая теплота сгорания	1,0732	1,0184	1,0743	1,0760	0,9489	1,0010	1,0026	1,0549	1,0566	1,0016
идеальная объемная низшая теплота сгорания	1,0732	1,0175	1,0733	1,0735	0,9481	1,0001	1,0003	1,0549	1,0551	1,0002
идеальное высшее число Воббе	1,0732	1,0184	1,0743	1,0760	0,9489	1,0010	1,0026	1,0549	1,0566	1,0016
идеальное низшее число Воббе	1,0732	1,0175	1,0733	1,0735	0,9481	1,0001	1,0003	1,0549	1,0551	1,0002
реальная объемная высшая теплота сгорания	1,0738	1,0185	1,0749	1,0766	0,9485	1,0010	1,0026	1,0553	1,0570	1,0016
реальная объемная низшая теплота сгорания	1,0738	1,0176	1,0739	1,0741	0,9477	1,0001	1,0003	1,0553	1,0555	1,0002
реальное высшее число Воббе	1,0736	1,0185	1,0747	1,0764	0,9487	1,0010	1,0026	1,0552	1,0569	1,0016
реальное низшее число Воббе	1,0736	1,0176	1,0737	1,0739	0,9478	1,0001	1,0003	1,0552	1,0554	1,0002

14.2 Уравнения для пересчета между метрическими стандартными условиями

В стандарте ISO 13443:1996 [75] приведены уравнения, позволяющие осуществлять пересчет между стандартными состояниями различных физических свойств, являющихся предметом как стандарта ISO 6976:2016, так и настоящего документа.

Эти уравнения первоначально предназначались специально для того, чтобы иметь простой способ пересчета значений свойств из различных наборов стандартных условий, используемых во всем мире, в соответствующие значения при стандартных условиях ISO ($T_1 = T_2 = 288,15 \text{ К}$, $p_1 = p_2 = 101,325 \text{ кПа}$, сухой газ). Однако

очевидно, что они могут быть использованы в обратном порядке для пересчета стандартных эталонных условий ИСО в любой другой набор условий в пределах диапазона применимости, т. е. $270 < T/K < 300$ и $95 < p/\text{kPa} < 105$.

Данные уравнения нестандартизованы и не обладают известной точностью. Они используют простые линейные функции, для которых значения требуемых числовых констант (коэффициентов чувствительности) приведены в стандарте ISO 13443:1996 [75] и служат для аппроксимации сложных комбинаций с температурой высшей и низшей молярных теплот сгорания $(Hc)^{\circ}_G$ и $(Hc)^{\circ}_N$ и коэффициента сжимаемости Z , из которых вытекают все остальные свойства с помощью процедур, полностью описанных в стандарте ISO 13443.

Константы, используемые в уравнениях, были определены пробными расчетами для широкого спектра природных газов. Несмотря на это, следует отметить, что уравнения, как и коэффициенты пересчета, приведенные в 14.1, применимы только к смесям, состоящим преимущественно из метана, содержащих незначительное количество высших углеводородных и инертных компонентов, в сумме не превышающее 10 % от состава. В общем случае можно ожидать, что уравнения имеют точность в пределах $\pm 0,05$ %. Тем не менее гарантированные значения точности у данных уравнений отсутствуют. За исключением метана, уравнения не могут быть использованы для других чистых компонентов.

Для использования уравнений удобно сначала рассчитать необходимое свойство смеси при стандартных условиях ИСО, а затем пересчитать полученное значение в требуемую стандартную температуру (и, если это необходимо, давление).

Для молярных теплот сгорания соответствующие уравнения имеют вид

$$(Hc)_G(T_1) = (Hc)^{\circ}_G(T_1) = \frac{(Hc)^{\circ}_G(\text{ISO})}{[1 + 0,000\ 10 \times (T_1 - 288,15)]} \quad (81)$$

и

$$(Hc)_N(T_1) = (Hc)^{\circ}_N(T_1) = \frac{(Hc)^{\circ}_N(\text{ISO})}{[1 + 0,000\ 01 \times (T_1 - 288,15)]} \quad (82)$$

где (ISO) относится к стандартным условиям ИСО, а $T_1 = t_1 + 273,15$ - стандартная температура сгорания в кельвинах.

Для коэффициента сжимаемости соответствующее уравнение имеет вид

$$Z(T_2, p_2) = Z(\text{ISO}) \times \frac{[1 + 0,000\ 025 \times (T_2 - 288,15)]}{[1 + 0,000\ 020 \times (p_2 - 101,325)]} \quad (83)$$

где $T_2 = t_2 + 273,15$ - стандартная температура определения, а p_2 - стандартное давление определения. Для получения дополнительной и более подробной информации

пользователю следует обратиться непосредственно к ISO 13443:1996 [75].

14.3 Выражение стандартных (опорных) давлений, отличных от СИ, в метрических единицах

Ряд стандартных давлений сгорания, отличных от СИ, p_1 и стандартных давлений определения p_2 (обычно с $p_1 = p_2$) используются или использовались в течение многих лет, как правило, в сочетании со стандартными температурами $t_1 = t_2 = 60\text{ }^{\circ}\text{F}$, соответственно. Можно выделить следующие предписания для данных давлений:

а) Стандартная атмосфера (метрическое стандартное давление). Давление, равное точно 101,325 кПа (1013,25 мбар) (исторически полученное из 760 мм ртутного столба при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в условиях стандартной гравитации), которое соответствует примерно 14,69595 psi, обычно округленному до 14,696 psi. Округленное значение принято в документации Ассоциации газовых переработчиков США (GPA).

б) 30 дюймов ртутного столба, где ртуть находится при $60\text{ }^{\circ}\text{F}$ в условиях гравитации, соответствующей 53 градусам северной широты (центральная Англия). Установленное таким образом давление равно приблизительно 101,374 кПа. Его иногда называют имперским стандартным давлением [76], [77].

П р и м е ч а н и е – Эта формулировка до метрификации была установлена Сектором газовых стандартов Департамента энергетики для использования при апробировании закона о газе Соединенного Королевства.

с) 30 дюймов ртутного столба, где ртуть находится при температуре $32\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) в условиях стандартной гравитации ($9,80665\text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$). Установленное таким образом давление равно приблизительно 101,592 кПа [76], [78].

П р и м е ч а н и е – Эта формулировка до метрификации использовалась компанией British Gas для контрактных целей.

д) Давление, принятое в США. Установлено равным 14,73 psi (по-видимому, исторически вышло из 762 мм ртутного столба), что соответствует примерно 101,560 кПа [7].

е) 14,504 psi. Это значение, иногда используемое в США, представляет собой приблизительное преобразование (с точностью до третьего десятичного знака) из точно 100 кПа; последнее значение было принято некоторое время назад IUPAC в качестве нового стандартного давления для использования в химической термодинамике и термохимии [79], [80].

ф) Отчет Американской газовой ассоциации № 5 (AGA-5) [81] перечисляет ряд других опорных давлений, иногда используемых в США, а именно 14,4 psi, 14,65 psi и 15,025 psi (приблизительно эквивалентно 99,285 кПа, 101,009 кПа и 103,594 кПа

соответственно), плюс 98,0665 кПа (равно 1 кгс·см⁻²), но их происхождение не раскрыто.

В таблице 18 просуммированы соответствия между различными опорными давлениями.

Т а б л и ц а 18 — Эквивалентные значения СИ для базовых давлений, отличных от СИ

дюйм рт. ст.	мм рт. ст.	psi	кПа
			98,0665
		14,4	99,285
		14,504	100,000
		14,65	101,009
	760 (при 0 °С)	14,696	101,325
30 (при 60 °F)			101,374
	762	14,73	101,560
30 (при 32 °F)			101,592
		15,025	103,594

15 Математические и методологические вопросы оценки неопределенности

15.1 Принципы

В стандарте ISO 6976:2016 неопределенность, связанная с любым свойством смеси природного газа, рассчитанным по составу, оценивается и устанавливается в соответствии с Руководством по выражению неопределенности при измерениях (GUM) [62].

П р и м е ч а н и е – В (GUM) [62] также приведены определения этих понятий (например, коэффициент охвата), показанные сначала курсивом мелким заглавным шрифтом при их последующем появлении в тексте вводятся в пунктах 15.1 и 15.2.

НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ каждого такого свойства природного газа Y выражается как **РАСШИРЕННАЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ** $U(Y)$, заданная произведением $U(Y) = k \cdot u(Y)$ (**СУММАРНОЙ**) **СТАНДАРТНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ** $u(Y)$ и **КОЭФФИЦИЕНТА ОХВАТА** k . По умолчанию коэффициент охвата обычно принимается равным $k = 2$, что соответствует уровню достоверности примерно 95 %.

(Суммарная) стандартная неопределенность вычисляется в соответствии с процедурами расширения неопределенности, представленными в (GUM). С этой целью рассматриваемое свойство Y выражается в виде функции F следующим образом

$$Y = F(y_1, y_2, y_3, \dots, y_n, q_1, q_2, q_3, \dots, q_m) \quad (84)$$

где $y_1, y_2, \dots, y_n$ – входные величины, которые имеют соответствующую неопределенность, а $q_1, q_2, \dots, q_m$ – другие параметры, которые заданы без неопределенности.

Функция F в принципе может быть задана либо математическим выражением в замкнутой форме, либо компьютерным алгоритмом. Формула (84) может быть задана либо в виде одного уравнения, либо как последовательность уравнений с заданной подстановкой.

Учитывая «математическую модель» по формуле (84), (суммарная) стандартная неопределенность $u(Y)$ вычисляется из

$$u^2(Y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial F}{\partial y_i} \right) \cdot u(y_i) \cdot r(y_i, y_j) \cdot u(y_j) \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial y_j} \right) \quad (85)$$

которая расширяется до

$$u^2(Y) = \sum_{i=1}^N \left(\left(\frac{\partial F}{\partial y_i} \right)^2 \times u^2(y_i) \right) + \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \left(\left(\frac{\partial F}{\partial y_j} \right) \times u(y_j) \times r(y_j, y_k) \times u(y_k) \times \left(\frac{\partial F}{\partial y_k} \right) \right) \quad (86)$$

или

$$u^2(Y) = \sum_{i=1}^N \left(\left(\frac{\partial F}{\partial y_i} \right)^2 \times u^2(y_i) \right) + 2 \times \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N \left(\left(\frac{\partial F}{\partial y_j} \right) \times u(y_j) \times r(y_j, y_k) \times u(y_k) \times \left(\frac{\partial F}{\partial y_k} \right) \right) \quad (87)$$

где N - число входных значений y ;

$u(y_i)$ – стандартная неопределенность входной величины y_i ;

$u^2(y_i)$ – ДИСПЕРСИЯ (квадрат стандартной неопределенности) входной величины y_i ;

$r(y_i, y_j)$ – КОЭФФИЦИЕНТ КОРРЕЛЯЦИИ между входными величинами y_i и y_j ;

$\left(\frac{\partial F}{\partial y_i} \right)$ является КОЭФФИЦИЕНТОМ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ (частной производной) F

(или Y) по отношению к входной величине y_i ;

Из этого (беря положительный квадратный корень)

$$u(Y) = \sqrt{u^2(Y)} \quad (88)$$

Для некоторых целей корреляции между входными величинами могут игнорироваться или ими пренебрегают. В этом случае формула (86) для (комбинированной) дисперсии сводится к

$$u^2(Y) = \sum_{i=1}^N \left(\left(\frac{\partial F}{\partial y_i} \right)^2 \times u^2(y_i) \right) \quad (89)$$

Даже формула (89) в целом не поддается легкой оценке, но она явно гораздо

проще, чем формула (86), и, если есть веские основания исключить корреляции, может применяться в качестве основной.

Формула (86), однако, остается полным и правильным математическим выражением для полного бюджета неопределенности для любого свойства Y , а методология его практической численной оценки для каждого из свойств, рассчитанных методами, описанными в ISO 6976:2016, является предметом остальной части раздела 15.

К сожалению, оценка соответствующих коэффициентов корреляции, для возможности включить все члены в правую часть формулы (86), никогда не является легкой задачей и из-за отсутствия достаточно подробной информации о том, как были определены входные данные, иногда может быть поддающейся только аппроксимации или, действительно, невозможной.

15.2 Входные данные

15.2.1 Преамбула

Для свойств смеси природного газа Y , рассчитанных по молярному составу, математическая модель, приведенная в формуле (84), сводится к последовательности уравнений, указанных в пунктах 7-10 стандарта ISO 6976:2016. Эти уравнения используют три различных вида входных данных, а именно

- а) стандартные условия
- б) данные о составе
- в) данные о физических свойствах.

Каждый из них теперь рассматривается по порядку.

15.2.2 Стандартные условия

Стандартные условия давления и температуры, при которых применяются расчеты в стандарте ISO 6976:2016, в явном виде указаны в уравнениях для расчета некоторых свойств. В контексте формулы (84) это параметры, заданные без неопределенности, то есть заданные точно.

15.2.3 Данные о составе

Данные о составе, необходимые в качестве входных данных для стандарта ISO 6976:2016, представляют собой полный набор молярных долей и связанных с ними неопределенностей.

Полный анализ состава методом газовой хроматографии неизбежно и неизбежно влечет за собой неявные корреляции между каждой молярной долей и всеми другими молярными долями. Это остается верным независимо от того, определяется ли состав при-

родного газа на основе измерения каждого компонента (короче говоря, «метан по анализу») или на основе измерения каждого компонента, кроме метана («метан по разности»).

П р и м е ч а н и е – В случае метана по анализу обычно исходные экспериментальные данные о содержании компонентов (псевдомолярные доли) x_i^* необходимо приводить к единице нормализацией, то есть применением операции $x_i = x_i^* / \sum x_i^*$ для всех компонентов. Этот процесс представляет собой корреляцию, но это не тот случай, когда предварительно нормализованные значения могут рассматриваться как некоррелированные.

Попытки учесть эти корреляции приводят к трактовкам, которые на уровне математических навыков, которых следует ожидать от типичных «повседневных» пользователей стандарта ISO 6976:2016, не совсем просты в обращении. Однако различным пользователям, например, тем, кто работает в технически продвинутых промышленных лабораториях или в органах по аккредитации, необходимо будет по возможности учитывать эти корреляции при оценке полного бюджета неопределенности.

Поэтому по соображениям практичности часто удобно и достаточно предположить, что входные данные, предоставляемые для ИСО 6976:2016 газохроматографическими аналитическими методами, как описано, например, в ИСО 6974-1:2012 [83] и ИСО 6974-2:2012 [84], состоят из полного анализа молярных долей, включая неопределенности, при которых отдельные значения молярной доли могут ложно приниматься за некоррелированные. Как показано [82], исключение корреляций почти всегда приводит к завышенной оценке неопределенности расчетного значения физического свойства для типичного природного газа. Пояснение этого указано в 16.3.1. В данном контексте завышенная оценка явно предпочтительнее заниженной.

Далее часто предполагается, что неопределенность, связанная с каждой молярной долей, некоррелирована с неопределенностью каждой другой молярной доли, хотя это тоже не совсем верно [85].

Возвращаясь к формуле (86), множество коэффициентов корреляции $r(x_i, x_j)$ можно выразить в виде матрицы, известной как **МАТРИЦА КОЭФФИЦИЕНТОВ КОРРЕЛЯЦИИ** [62] (или, не совсем корректно, как **ДИСПЕРСИОННО-КОВАРИАЦИОННАЯ МАТРИЦА**). Предположение о том, что значения аналитической композиции некоррелированы, эквивалентно установке диагональных элементов ($i = j$) на единицу и недиагональных элементов ($i \neq j$) на ноль (эта форма известна как матрица идентичности). Однако если данные могут быть оценены таким образом, чтобы обеспечить ненулевой набор недиагональных коэффициентов корреляции, то они могут и должны быть включены в матрицу.

15.2.4 Данные о физических свойствах

Данные о физических свойствах, необходимые в качестве исходных для ISO

6976:2016, следующие:

а) Данные компонентов

Для каждого из шестидесяти химических соединений, перечисленных в стандарте ISO 6976:2016 в качестве возможных компонентов природного газа или аналогичной смеси, требуются значения следующих свойств, включая (в принципе) связанные с ними неопределенности:

- стандартная энтальпия сгорания H_c° при 25 °C, 20 °C, 60 °F, 15 °C, 0 °C;
- коэффициент суммирования s при 20 °C, 60 °F, 15 °C, 0 °C;
- молярная масса M .

В действительности неопределенность для тех компонентов, которые никогда не присутствуют в природном газе или аналогичных смесях при молярных долях более 0,01, с точки зрения их влияния на общую неопределенность может быть без последствий проигнорирована. Это уменьшает набор компонентов, для которых требуется неопределенность, с 60 до 12, а именно метан, этан, пропан, *n*-бутан, 2-метилпропан, *n*-пентан, 2-метилбутан, 2,2-диметилпропан, азот, диоксид углерода, водород и монооксид углерода. Однако для строгости и полноты таблицы в стандарте ISO 6976:2016 включают оценки неопределенности для всех свойств всех компонентов.

б) Вспомогательные данные

Необходимые вспомогательные данные (включая неопределенности) включают

- стандартную энтальпию испарения воды при 25 °C, 20 °C, 60 °F, 15 °C, 0 °C и
- коэффициент сжимаемости сухого воздуха при 20 °C, 60 °F, 15 °C, 0 °C.

Значения универсальной газовой постоянной R и молярной массы воздуха M_{air} также могут быть отнесены к вспомогательным данным, но оба имеют стандартные неопределенности менее 10^{-5} относительных, которые для большинства применений, возможно, могут рассматриваться как пренебрежимо малые (но, опять же, для строгости и полноты, не исключаются).

15.3 Неопределенность расчетного метода

Когда модельная формула (84) не является точной, то есть когда она основана на аппроксимации, и когда неопределенность, связанная с этой аппроксимацией, вероятно, внесет значительный вклад в объединенную стандартную неопределенность, то модельное уравнение должно быть изменено для учета ошибки аппроксимации. Простыми процедурами для этой цели являются

- добавление поправочного члена $\zeta = 0$ с $u(\zeta) > 0$ и
- умножение на поправочный коэффициент $\eta = 1$ с $u(\eta) > 0$.

В данном контексте существуют два источника потенциальной неопределенности

расчетного метода.

Во-первых, предположение о том, что для всех природных газов остаточная энтальпия сгорания $[H_c - H_c^o]$ (энтальпийная поправка) пренебрежимо мала, может быть идентифицировано как аппроксимация. Это приближение упоминается (и отклоняется без дальнейшего рассмотрения) в пункте 5 стандарта ISO 6976:2016. Обоснование игнорирования эффекта этого приближения полностью обсуждается в пункте 6, где оценивается, что типичное значение энтальпийной поправки составляет примерно $0,01 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, или около $0,001 \%$ энтальпии сгорания.

Хотя пренебрежение этим фактором вносит в метод смещение (а не случайную ошибку), его можно смело игнорировать при сравнении с другими источниками неопределенности. Если рассматривать энтальпийную поправку в перспективе, то ее величина составляет примерно одну двадцатую погрешности измерения энтальпии сгорания метана.

Более значительный источник неопределенности в расчетном методе может исходить из ISO 6976:2016, формула (3) [Формула (34) настоящего стандарта] для коэффициента сжимаемости смеси природного газа. Причины, по которым это так, рассматриваются в 7.4 и не будут повторяться здесь. Достаточно сказать, что по мере увеличения количества неметановых компонентов в смеси природного газа и по мере увеличения количества каждого такого компонента также возрастает неопределенность коэффициента сжимаемости.

Этот вопрос может быть решен путем включения в формулу (34), как указано выше, либо поправочного члена $\zeta = 0$, либо поправочного коэффициента $\eta = 1$, для которого $u(\zeta) > 0$ или $u(\eta) > 0$ соответственно. Тогда возникает проблема, как оценить $u(\zeta)$ или $u(\eta)$.

Однако, как более подробно обсуждалось в 7.5 и 8.5, необходимость принятия любой из этих стратегий была устранена путем включения дополнительных неопределенностей в значения коэффициента суммирования $s_i(t_2, p_0)$, которые приведены в таблице ISO 6976:2016.

15.4 Оценка коэффициентов чувствительности

15.4.1 Преамбула

Для получения значений многочисленных коэффициентов чувствительности $\partial F / \partial y_i$, необходимых для использования в формулах (86) или (87), для каждого из вычисленных свойств Y доступны по крайней мере три жизнеспособных метода, а именно

- а) аналитический метод,
- б) метод конечных разностей и
- в) метод моделирования методом Монте-Карло.

Каждый из них теперь рассматривается по очереди.

15.4.2 Аналитический метод

В контексте стандарта ISO 6976:2016 функция F , для которой требуется оценить неопределенность, всегда является физическим свойством (например, теплотой сгорания), которое задается математическим выражением замкнутой формы. Следовательно, коэффициенты чувствительности $\partial F/\partial y_i$ всегда могут быть определены аналитически как частные производные.

Уравнения, полученные в результате применения этого метода, приведены для каждого свойства в ISO 6976:2016, Приложение В. Подробные преобразования, необходимые для перехода от формулы (86) к уравнениям, приведенным в Приложении В стандарта ISO 6976:2016, представлены в пункте 16. Использование этих уравнений является нормативным методом расчета неопределенности.

Выражения, приведенные в ISO 6976:2016, Приложение В, могут показаться несколько сложными и (для некоторых), возможно, несоразмерными поставленной задаче, но их реализация в рамках компьютерной программы на самом деле достаточно проста.

Обратите внимание, что ни в одном из уравнений для $u(Y)$, приведенных в ISO 6976:2016, Приложение В, коэффициенты чувствительности не фигурируют явно в виде частных производных ни в одном из уравнений для $u(Y)$, приведенных в Приложении В. Как оказалось, все они могут быть полностью записаны в терминах состава (включая неопределенности) смеси и физических свойств (включая неопределенности) компонентов смеси.

Обратите внимание также на коэффициенты корреляции, которые появляются в уравнениях неопределенности. Как и ожидалось, элементы $r(x_i, x_j)$ корреляционной матрицы для молярных долей появляются в каждом уравнении в ISO 6976:2016, Приложение В, но, кроме того, элементы $r(M_i, M_j)$ корреляционной матрицы для молярных масс также появляются в некоторых уравнениях. Недиagonальные элементы этой матрицы в основном ненулевые, так как каждое значение M_i использует в своем определении одни и те же значения атомной массы. Нормативный метод расчета требуемых значений $r(M_i, M_j)$ приведен в виде формулы (108) и воспроизведен в стандарте ISO 6976:2016, Формула (24). Вывод этого уравнения подробно описан в разделе 16.3.2.

П р и м е ч а н и е – В таблице 19 приведены значения коэффициентов корреляции $r(M_i, M_j)$ для 11 наиболее распространенных компонентов типичного природного газа, рассчитанные в соответствии с формулой (108). Таблица не стандартизована и предназначена только для удобства пользователя.

Наконец, следует отметить, что, хотя дополнительные коэффициенты корреляции явно не фигурируют в уравнениях, приведенных в Приложении В стандарта

ISO 6976:2016, необходимо было учитывать неявную корреляцию между, например, молярной теплотой сгорания и молярной массой при выводе уравнения неопределенности для массовой теплоты сгорания, а также между молярной теплотой сгорания и коэффициентом сжимаемости при выводе для объемной теплоты сгорания. В каждом случае (и в других) два входных свойства, конечно, сильно коррелируют в силу использования одного и того же исходного состава (см. также 16.3.3).

Т а б л и ц а 19 – Коэффициенты корреляции $r(M_i, M_j)$ для молярных масс основных компонентов природного газа

	i = CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	neo-C ₅ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄	N ₂	CO ₂
j = CH ₄	1,000000	0,996804	0,994234	0,992650	0,992650	0,991603	0,991603	0,991603	0,990864	0,000000	0,755087
C ₂ H ₆	0,996804	1,000000	0,999622	0,999145	0,999145	0,998764	0,998764	0,998764	0,998471	0,000000	0,773785
C ₃ H ₈	0,994234	0,999623	1,000000	0,999903	0,999903	0,999753	0,999753	0,999753	0,999613	0,000000	0,779073
n-C ₄ H ₁₀	0,992650	0,999145	0,999903	1,000000	1,000000	0,999965	0,999965	0,999965	0,999903	0,000000	0,781520
i-C ₄ H ₁₀	0,992650	0,999145	0,999903	1,000000	1,000000	0,999965	0,999965	0,999965	0,999903	0,000000	0,781520
n-C ₅ H ₁₂	0,991603	0,998764	0,999753	0,999965	0,999965	1,000000	1,000000	1,000000	0,999985	0,000000	0,782923
i-C ₅ H ₁₂	0,991603	0,998764	0,999753	0,999965	0,999965	1,000000	1,000000	1,000000	0,999985	0,000000	0,782923
neo-C ₅ H ₁₂	0,991603	0,998764	0,999753	0,999965	0,999965	1,000000	1,000000	1,000000	0,999985	0,000000	0,782923
n-C ₆ H ₁₄	0,990864	0,998471	0,999613	0,999903	0,999903	0,999985	0,999985	0,999985	1,000000	0,000000	0,783830
N ₂	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000	0,000000
CO ₂	0,755087	0,773785	0,779073	0,781520	0,781520	0,782923	0,782923	0,782923	0,783830	0,000000	1,000000

П р и м е ч а н и е – Значения, приведенные в данной таблице, были рассчитаны с использованием стандарта ISO 6976:2016. формула (24) [Формула (108)] со значениями $u(A) = 0,0004$ для C, 0,000035 для H, 0,0001 для N и 0,00015 для O, как указано в ISO 6976:2016. A.2 (уполовиненные значения $u(A)$ приведены в таблице 6). и округленными до шести знаков после запятой. Подчеркивается, что эта таблица предназначена только для руководства пользователем при проверке собственной реализации соответствующих уравнений и является нестандартизированной.

15.4.3 Метод конечных разностей

Коэффициенты чувствительности $\partial F / \partial y_i$ для использования в формуле (86) также могут быть оценены с помощью метода конечных разностей. Общее уравнение для этой процедуры таково

$$\frac{\partial F}{\partial y_i} \approx \frac{F\left(y_i + \frac{u(y_i)}{2}\right) - F\left(y_i - \frac{u(y_i)}{2}\right)}{u(y_i)} \quad (90)$$

Этот метод не особо применяем в отношении стандарта ISO 6976:2016, и поэтому далее здесь не рассматривается.

15.4.4 Метод Монте-Карло

Метод моделирования Монте-Карло - это управляемый компьютером метод, который может обеспечить вполне приемлемую альтернативу аналитическим или конечно-

разностным методам для оценки либо индивидуальных коэффициентов чувствительности, либо, что более обычно и более полезно, полной неопределенности. Некоторые приверженцы канонам могут рассматривать этот метод как избыточное применение вычислительной мощности, но тем не менее он признан на международном уровне как точный и жизнеспособный метод. Принципы и методология метода Монте-Карло были официально опубликованы ИСО и другими авторитетными органами [86].

Методология Монте-Карло была реализована в ряде коммерчески доступных компьютерных пакетов, включая надстройку GasTools® Excel® к GasVLe®³⁾.

В сущности, метод прост. Пользователь должен предоставить все входные данные, необходимые для расчета выбранного свойства в соответствии с установленным алгоритмом. Для каждой из входных величин пользователь также должен предоставить функцию плотности вероятности (распределения) (например, гауссовскую) и меру (например, стандартное отклонение), которые вместе обеспечивают математическое описание неопределенности, связанной с входной величиной.

Когда каждая из этих величин была правильно определена, компьютерный пакет Монте-Карло устанавливается таким образом, чтобы выполнить большое количество (возможно, 100000) вычислений целевого свойства с использованием соответствующего алгоритма. Для каждого отдельного расчета каждый входной параметр одновременно выбирается как взвешенная по вероятности случайная величина из своей собственной функции плотности вероятности. Более подробно об общих процедурах моделирования методом Монте-Карло говорится в другом источнике [86].

Результатом этой процедуры является большой набор выходных данных свойств, отдельные значения которых разбросаны вокруг среднего значения в соответствии с общей схемой распределения, которая является точным отражением различных входных неопределенностей.

Среднее значение может быть истолковано как «наилучшая оценка» определенного свойства, а характер распределения может быть истолкован как мера, обычно выражаемая в виде стандартного отклонения, общей стандартной неопределенности расчета.

Метод Монте-Карло должным образом применим к расчету неопределенности для целей стандарта ISO 6976:2016, но не является стандартизованным методом.

³⁾ GasVLe® является примером подходящего коммерчески доступного программного продукта. Эта информация приведена для удобства пользователей данного документа и не является одобрением ИСО данного продукта.

16 Детальный вывод уравнений неопределенности в стандарте ISO 6976:2016

16.1 Принципы и допущения

Целью настоящего пункта является вывод уравнений, приведенных в Приложении В стандарта ISO 6976:2016, для оценки неопределенностей теплофизических свойств, к которым применяется стандарт. Принцип превышения заключается в том, что эти неопределенности должны быть рассчитаны в соответствии с правилами, перечисленными в Руководстве по выражению неопределенности в измерениях (GUM) [62]. Некоторые общие вводные материалы по этому вопросу были даны в пункте 15.

В отношении входных данных делаются следующие конкретные допущения (символы полностью перечислены в разделе 4):

a) значения постоянных величин R (универсальная газовая постоянная) и M_{air} (молярная масса воздуха) приведены в соответствии со стандартом,

b) значения температурно-зависимых величин Z_{air} (коэффициент сжимаемости воздуха) и L^o (стандартная энтальпия парообразования воды) приведены для каждой из соответствующих стандартных температур, установленных в стандарте,

c) значения постоянных величин M_i (молярная масса) и b_i (атомный индекс водорода) доступны для каждого из шестидесяти соединений, рассматриваемых в ISO 6976:2016 (представленных в стандарте),

d) значения температурно-зависимых величин s_i (коэффициентов суммирования) и $[(Hc)^o_G]_i$ (стандартная энтальпия сгорания) доступны для каждого из шестидесяти компонентов при каждой из соответствующих стандартных температур (представленных в стандарте),

e) значения стандартных неопределенностей $u(R)$, $u(M_{air})$, $u(Z_{air})$, $u(L^o)$, $u(M_i)$, $u(s_i)$ и $u[(Hc)^o_G]_i$, которые соответствуют каждой из величин, перечисленных в пунктах a) - d) (за исключением b_i , которая имеет нулевую неопределенность), доступны (представлены в стандарте или, в случае $u(M_i)$ становятся доступными путем указанного расчета из значений неопределенности атомной массы $u(A)$ для C, H, N, O, S и т. д.),

f) наличие полного набора молярных долей компонентов x_i (предоставляются пользователем),

g) имеется соответствующий полный набор неопределенностей молярной доли компонента $u(x_i)$ (предоставляется пользователем),

h) набор (матрица) коэффициентов корреляции $r(x_i, x_j)$ для составляющих молярных долей либо доступен (предоставляется пользователем), либо, при отсутствии лучшей информации, принимается за элементы матрицы идентичности (см. 15.2.3),

и) нет корреляций (ковариации) между любым физическим свойством Y_i компонента i (как указано в а) - д)) и тем же физическим свойством Y_j любого другого компонента j (за исключением молярных масс M_i , относительно которых см. 16.3.2),

ж) что нет корреляций (ковариации) между любым физическим свойством $(Y_A)_i$ компонента i (как указано в а) - д)) и любой другой физической величиной $(Y_B)_i$ того же компонента при той же температуре, и

к) что нет корреляций (ковариации) между любым из физических свойств Y_i и любой из молярных долей компонента x_i ;

16.2 Общая формулировка

Общее выражение для вычисления физического свойства Y из полного состава, соответствующих физических свойств компонента и других входных данных приведены в виде формулы (84), для удобства повторенной здесь

$$Y = F(y_1, y_2, y_3, \dots, y_n, q_1, q_2, q_3, \dots, q_m) \quad (91)$$

где $y_1, y_2, \dots, y_n$ – входные величины, имеющие неопределенность;

$q_1, q_2, \dots, q_m$ – другие параметры, заданные без неопределенности.

В соответствии с GUM [62] дисперсия (квадрат стандартной неопределенности) может быть записана в виде формулы (85), также повторенной здесь.

$$u^2(Y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial F}{\partial y_i} \right) \cdot u(y_i) \cdot r(y_i, y_j) \cdot u(y_j) \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial y_j} \right) \quad (92)$$

Для частного случая, когда свойство является «базовым» в том смысле, что оно формируется как среднее значение свойств компонентов, исходя из их молярной доли, формула (91) сводится к

$$Y = \sum_{i=1}^N x_i \cdot Y_i \quad (93)$$

И если допущения 16.1 ж) и 16.1 к) справедливы, то формула (92) сводится к

$$u^2(Y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{\partial Y}{\partial x_j} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial Y}{\partial Y_i} \right) \cdot u(Y_i) \cdot r(Y_i, Y_j) \cdot u(Y_j) \cdot \left(\frac{\partial Y}{\partial Y_j} \right) \quad (94)$$

где элементы $r(x_i, x_j)$ матрицы коэффициентов корреляции молярной доли задаются в виде

$$r(x_i, x_j) = u(x_i, x_j) / u(x_i) \cdot u(x_j) \quad (95)$$

где $u(x_i, x_j)$ – ковариация между x_i и x_j (с аналогичным соотношением, применимым к $r(Y_i, Y_j)$).

Путем частичного дифференцирования формулы (93) коэффициенты чувствительности в формуле (94) могут быть изменены следующим образом

$$u^2(Y) = \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N Y_i \cdot Y_j \cdot u(x_i) \cdot u(x_j) \cdot r(x_i, x_j) \right) + \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot u(Y_i) \cdot u(Y_j) \cdot r(Y_i, Y_j) \right) \quad (96)$$

что также можно изложить в виде

$$u^2(Y) = \left(\sum_{i=1}^N Y_i \cdot u(x_i) \times \sum_{j=1}^N r(x_i, x_j) \cdot Y_j \cdot u(x_j) \right) + \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot u(Y_i) \times \sum_{j=1}^N r(Y_i, Y_j) \cdot x_j \cdot u(Y_j) \right) \quad (97)$$

Если Y_i и Y_j некоррелированы [предположение 16.1 i)], то все недиагональные элементы корреляционной матрицы $r(Y_i, Y_j)$ равны нулю, и формула (97) записывается в виде

$$u^2(Y) = \left(\sum_{i=1}^N Y_i \cdot u(x_i) \times \sum_{j=1}^N r(x_i, x_j) \cdot Y_j \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(Y_i) \quad (98)$$

16.3 Эффекты корреляций

16.3.1 Корреляция между молярными долями

Неустраняемые и неизбежные существенные корреляции между молярными долями, определяемыми методом газовой хроматографии, довольно подробно обсуждаются в 15.2.3, и это обсуждение не нуждается в повторении или дальнейшем развитии в данном разделе.

На практике маловероятно, что элементы $r(x_i, x_j)$ матрицы коэффициентов корреляции для молярных долей часто будут в наличии для использования в уравнениях, приведенных в Приложении В стандарта ISO 6976:2016, которые целиком получены, как показано ниже в 16.4 и 16.5, из формулы (92). В этой ситуации совет, приведенный в ISO 6976:2016, заключается в замене истинной (неизвестной) матрицы коэффициентов корреляции на единичную матрицу, то есть матрицу, для которой диагональные ($i = j$) элементы равны единице, а недиагональные ($i \neq j$) элементы равны нулю. Утверждение, основанное частично на работе Хассельбарта и Бремсера [22], состоит в том, что это приближение (почти) всегда приводит к (безопасной) переоценке неопределенности для рассматриваемого свойства. Цель этого пункта состоит в том, чтобы объяснить и расширить обоснование этого утверждения.

Ограничение на то, что суммы всех молярных долей равны единице, может быть записано в виде

$$S = \sum_{i=1}^N x_i \quad (99)$$

где $S = 1$ и $u(S) = 0$.

Применение формулы (92) к формуле (99) приводит непосредственно к

$$u^2(S) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial x_j} \right) \quad (100)$$

из чего следует

$$u^2(S) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \quad (101)$$

так как [из формулы (99)] все

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \right) = 1.$$

Кроме того, поскольку $u^2(S) = 0$, формула (101) может быть изложена в виде

$$\sum_{i=1}^N u^2(x_i) + 2 \times \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) = 0 \quad (102)$$

Теперь, поскольку $u^2(x_i) > 0$, вторая сумма формулы (102) обязательно отрицательна. Поскольку также $u(x_i)$ и $u(x_j) > 0$, из этого следует, что обязательно существует достаточное количество отрицательных недиагональных коэффициентов корреляции, чтобы гарантировать, что нулевая сумма уравнения удовлетворяется.

Легко видеть, например, из формулы (94), что любой отрицательный недиагональный элемент корреляционной матрицы уменьшает неопределенность ниже полученного результата, принимая его за ноль. Следовательно, существует тенденция к переоценке полной неопределенности, принимая все недиагональные элементы за ноль.

Это действительно общее наблюдение, которое было сделано на практике и которое, по-видимому, в основном справедливо. Однако следует признать, что это в принципе не является жестким правилом. Причина заключается в том, что не все коэффициенты недиагональной корреляции обязательно должны быть отрицательными для выполнения формулы (102), и влияние на формулу (94) каждого члена, положительного или отрицательного, зависит также от величины и знака соответствующих коэффициентов чувствительности.

16.3.2 Корреляция между молярными массами

Если какие-либо два компонента смеси включают в себя по крайней мере один общий вид атома, то молярные массы (молекулярные массы) двух данных соединений коррелируют (ковариантны). Например, молярные массы метана и углекислого газа коррелируют в силу того, что оба содержат атом углерода, молярные массы метана и этана сильно коррелируют в силу того, что оба содержат атомы углерода и водорода, тогда как

молярные массы метана и азота некоррелированы, потому что у них нет общих видов атомов. Неопределенности в молярных массах также (соответственно) коррелированы или некоррелированы в этих соответствующих примерах.

Важно учитывать корреляции такого рода при оценке неопределенности некоторых физических величин, рассматриваемых в стандарте ISO 6976:2016. Уравнения, приведенные в пунктах 16.4 и 16.5, а также в Приложении В стандарта ISO 6976:2016, включают эти корреляции там, где это уместно. Уравнение, используемое для расчета требуемых коэффициентов корреляции, приведено в формуле (24) стандарта ISO 6976:2016. Цель этого подраздела состоит в том, чтобы обосновать вывод этого уравнения.

Для компонента i , имеющего молекулярную формулу $(CaHbNcOdSe)_i$ молярная масса M_i задается формулой

$$M_i = a_i \cdot A_C + b_i \cdot A_H + c_i \cdot A_N + d_i \cdot A_O + e_i \cdot A_S \quad (103)$$

где A_C – атомная масса углерода и т.д.

Неопределенность M_i тогда рассчитывается по формуле

$$u^2(M_i) = a_i^2 \cdot u^2(A_C) + b_i^2 \cdot u^2(A_H) + c_i^2 \cdot u^2(A_N) + d_i^2 \cdot u^2(A_O) + e_i^2 \cdot u^2(A_S) \quad (104)$$

Ковариация между M_i и молярной массой M_j второго компонента j задается формулой

$$\begin{aligned} u(M_i, M_j) = & \left(\frac{\partial M_i}{\partial A_C} \right) \cdot \left(\frac{\partial M_j}{\partial A_C} \right) \cdot u^2(A_C) + \left(\frac{\partial M_i}{\partial A_H} \right) \cdot \left(\frac{\partial M_j}{\partial A_H} \right) \cdot u^2(A_H) + \left(\frac{\partial M_i}{\partial A_N} \right) \cdot \left(\frac{\partial M_j}{\partial A_N} \right) \cdot u^2(A_N) \\ & + \left(\frac{\partial M_i}{\partial A_O} \right) \cdot \left(\frac{\partial M_j}{\partial A_O} \right) \cdot u^2(A_O) + \left(\frac{\partial M_i}{\partial A_S} \right) \cdot \left(\frac{\partial M_j}{\partial A_S} \right) \cdot u^2(A_S) \end{aligned} \quad (105)$$

которая путем прямого частичного дифференцирования сводится к

$$\begin{aligned} u(M_i, M_j) = & a_i \cdot a_j \cdot u^2(A_C) + b_i \cdot b_j \cdot u^2(A_H) + c_i \cdot c_j \cdot u^2(A_N) + \\ & d_i \cdot d_j \cdot u^2(A_O) + e_i \cdot e_j \cdot u^2(A_S) \end{aligned} \quad (106)$$

Затем коэффициенты корреляции определяются следующим образом

$$r(M_i, M_j) = u(M_i, M_j) / u(M_i) \cdot u(M_j) \quad (107)$$

из чего следует выражение

$$r(M_i, M_j) = \left(\frac{a_i \cdot a_j \cdot u^2(A_C) + b_i \cdot b_j \cdot u^2(A_H) + c_i \cdot c_j \cdot u^2(A_N) + d_i \cdot d_j \cdot u^2(A_O) + e_i \cdot e_j \cdot u^2(A_S)}{u(M_i) \cdot u(M_j)} \right) \quad (108)$$

которое, в общем случае, явно не равно нулю и при $i = j$ равно единице. Это уравнение приведено в виде ISO 6976:2016, формула (24).

В таблице 19 приведены значения коэффициентов корреляции $r(M_i, M_j)$, полученных с помощью этого уравнения для одиннадцати наиболее распространенных компонентов типичного природного газа. Обратите внимание, что для молярных масс, в отличие от случая для молярных долей, те коэффициенты корреляции $r(M_i, M_j)$, которые не равны ни нулю, ни единице, все являются положительными. Это означает, что эффект правильного учета этих корреляций всегда приводит к увеличению неопределенности в молярной массе газовой смеси (см. 16.4.1) и, следовательно, к увеличению неопределенности любого другого свойства, которое использует молярную массу в своем расчете, или, точнее, эффект неучета этих корреляций заключается в недооценке неопределенности.

Для нормативного соответствия стандарту ISO 6976:2016 пользователь должен всегда использовать указанную выше формулу (108) формулу (24) ISO 6976:2016, а не таблицу 19, для определения значений $r(M_i, M_j)$. Таблица, конечно, является лишь частичным представлением полной матрицы 60 x 60 компонентов.

П р и м е ч а н и е – В принципе существует также незначительная корреляция между молярной массой M_{air} воздуха и молярной массой M любой смеси, содержащей любой из компонентов воздуха, но это игнорируется в уравнениях, разработанных в 16.5 для неопределенности относительной плотности и индексов Воббе.

16.3.3 Корреляция между физическими свойствами

Хотя можно с полной уверенностью утверждать, в соответствии с предположением 16.1 j, что нет никакой корреляции между тремя основными входными свойствами M_i , $[(Hc)^{\circ}_G]_i$ и s_i для любого компонента i , некорректно предполагать, что не существует корреляции между теми же свойствами M , $[(Hc)^{\circ}_G]$ и s газовой смеси.

Эти свойства действительно сильно коррелируют в силу совместного использования одного и того же набора входных значений молярной доли. Следовательно, любое другое свойство смеси, которое формируется как комбинация этих свойств, имеет неявные корреляции, которые необходимо учитывать при выводе уравнений для выражения неопределенности таких сложных свойств.

Например, для массовой высшей теплоты сгорания, рассчитанной по формуле

$$(Hm)_G = (Hc)_G / M \quad (109)$$

не следует, что относительные неопределенности $[(Hc)_G]$ и M могут быть объединены, как

обычно, в квадратичной форме, для получения относительной неопределенности $(Hm)_G$, то есть

$$u^2 \left((Hm)_G \right) / (Hm)_G^2 \neq u^2 \left((Hc)_G \right) / (Hc)_G^2 + u^2 (M) / M^2 \quad (110)$$

потому что $(Hc)_G$ и M значительно коррелируют.

Другими примерами свойств, для которых необходимо учитывать корреляции такого рода, являются объемная теплота сгорания $((Hc)_G$ и s), плотность и относительная плотность (M и s) и индексы Воббе $((Hc)_G$, M и s). Уравнения неопределенности для данных свойств соединений получены в 16.5.

16.4 Уравнения неопределенности для основных свойств

16.4.1 Молярная масса

Для расчета средней молярной массы M смеси формула (93) превращается в

$$M = \sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \quad (111)$$

а неопределенность $u(M)$ этой величины получается заменой Y в формуле (96) на M следующим образом

$$u^2(M) = \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N M_i \cdot M_j \cdot u(x_i) \cdot u(x_j) \cdot r(x_i, x_j) \right) + \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot u(M_i) \cdot u(M_j) \cdot r(M_i, M_j) \right) \quad (112)$$

Это уравнение не может быть упрощено далее, потому что в общем случае недиагональные элементы $r(M_i, M_j)$ корреляционной матрицы не равны нулю. Подробнее о том, как оценить элементы $r(M_i, M_j)$, изложено в 16.3.2. Это уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 1).

16.4.2 Молярная высшая теплота сгорания

Для расчета молярной высшей теплоты сгорания $(Hc)_G^o$ смеси, формула (93) представляют в виде

$$(Hc)_G^o = \sum_{i=1}^N x_i \cdot [(Hc)_G^o]_i \quad (113)$$

В этом случае разумно (хотя и не бесспорно) предположить, что значения $[(Hc)_G^o]_i$ некоррелированы. Для целей стандарта ISO 6976:2016 далее предполагается (и обосновывается в 6.3), что реальная молярная высшая теплота сгорания $(Hc)_G$ по существу идентична

$$u^2(Hc)_G = \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[(Hc)_G^o \right]_i \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left[(Hc)_G^o \right]_j \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2 \left(\left[(Hc)_G^o \right]_i \right) \quad (114)$$

Данное уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 4).

16.4.2 Молярная низшая теплота сгорания

В данном случае формула (93) представляют в виде

$$(Hc)_N^o = \sum_{i=1}^N x_i \times \left(\left[(Hc)_G^o \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i \right) \quad (115)$$

где L^o -стандартная энтальпия испарения воды, а b_i -атомный индекс водорода (последний известен точно и без неопределенности) компонента i .

Поскольку $\left[(Hc)_G^o \right]_i$, L^o и b_i не коррелированы между собой, неопределенность $u(Hc)_N$ может быть записана как аналог формулы (114) следующим образом

$$u^2(Hc)_N = \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\left[(Hc)_G^o \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left(\left[(Hc)_G^o \right]_j - \frac{L^o}{2} \cdot b_j \right) \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2 \left(\left[(Hc)_G^o \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i \right) \quad (116)$$

А после разделения и объединения в квадратичной форме независимых неопределенностей $\left[(Hc)_G^o \right]_i$ и L^o в последнем суммировании, оно превращается в

$$u^2(Hc)_N = \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\left[(Hc)_G^o \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left(\left[(Hc)_G^o \right]_j - \frac{L^o}{2} \cdot b_j \right) \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2 \left(\left[(Hc)_G^o \right]_i \right) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i \cdot b_i}{2} \right)^2 \cdot u^2(L^o) \quad (117)$$

Данное уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 8).

Учитывая, что $(Hc)_G^o$ и $\left[(Hc)_G^o \right]$ взяты как тождественно равные, надстрочный индекс $(^o)$ для этой величины не является строго необходимым в формулах (114) и (117) и, для удобства и ясности, поэтому опущен в последующих уравнениях.

16.4.4 Коэффициент суммирования

Для расчета коэффициентов суммирования смеси формулу (93) излагают в виде

$$s = \sum_{i=1}^N x_i \cdot s_i \quad (118)$$

Как и в случае с молярной высшей теплотой сгорания $\left[(Hc)_G^o \right]_i$, разумно предположить, что значения s_i являются некоррелированными. Таким образом, неопределенность

$u(s)$ может быть получена из точного аналога формулы (114) следующим образом

$$u^2(s) = \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N s_i \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot s_j \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i) \quad (119)$$

Данное уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 2).

16.4.5 Коэффициент сжимаемости

По определению, коэффициент сжимаемости Z смеси связан с коэффициентами суммирования при той же температуре и давлении уравнением

$$Z = 1 - s^2 \quad (120)$$

из чего следует, что

$$u(Z) = 2 \cdot s \cdot u(s) \quad (121)$$

Следовательно, комбинируя формулы (119) и (121), стандартная неопределенность Z может быть получена по формуле

$$u^2(Z) = 4 \cdot s^2 \times \left(\left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N s_i \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot s_j \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i) \right) \quad (122)$$

Данное уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 3).

16.5 Уравнения неопределенности для свойств соединений

16.5.1 Массовая высшая теплота сгорания

Массовую высшую теплоту сгорания $(Hm)_G$ рассчитывают по формуле

$$(Hm)_G = (Hc)_G / M \quad (123)$$

или, в терминах основных входных переменных x_i , M_i и $[(Hc)_G]_i$

$$(Hm)_G = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot [(Hc)_G]_i}{\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i} \quad (124)$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из трех основных входных переменных могут быть легко получены путем частичного дифференцирования следующим образом

$$\left(\frac{\partial (Hm)_G}{\partial x_i} \right) = (Hm)_G \cdot \left(\frac{[(Hc)_G]_i}{(Hc)_G} - \frac{M_i}{M} \right) \quad (125)$$

$$\left(\frac{\partial (Hm)_G}{\partial [(Hc)_G]_i} \right) = (Hm)_G \cdot \frac{x_i}{(Hc)_G} \quad (126)$$

$$\left(\frac{\partial (Hm)_G}{\partial M_i} \right) = -(Hm)_G \cdot \frac{x_i}{M} \quad (127)$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92), предполагая, как и раньше, что значения $[(Hc)_G]_i$ некоррелированы, для получения (после некоторых простых алгебраических манипуляций) следующего выражения

$$\begin{aligned} \left(\frac{u(Hm)_G}{(Hm)_G} \right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{[(Hc)_G]_i}{(Hc)_G} - \frac{M_i}{M} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{[(Hc)_G]_j}{(Hc)_G} - \frac{M_j}{M} \right) \\ &\quad + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2[(Hc)_G]_i}{(Hc)_G^2} + \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot x_j \cdot u(M_j)}{M^2} \end{aligned} \quad (128)$$

Данное уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 5).

16.5.2 Массовая низшая теплота сгорания

Массовую высшую теплоту сгорания $(Hm)_N$ определяют по формуле

$$(Hm)_N = (Hc)_N / M \quad (129)$$

или, в терминах основных входных переменных x_i , M_i и $[(Hc)_G]_i$ по формуле

$$(Hm)_N = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot \left([(Hc)_G]_i - \frac{L^0}{2} \cdot b_i \right)}{\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i} \quad (130)$$

в которой (как и ранее) b_i известны точно и без неопределенности. Коэффициенты чувствительности для каждой из трех основных входных переменных и стандартной энтальпии испарения L^0 воды могут быть получены путем частичного дифференцирования следующим образом

$$\left(\frac{\partial (Hm)_N}{\partial x_i} \right) = (Hm)_N \cdot \left(\frac{\left[(Hc)_G \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i}{(Hc)_N} - \frac{M_i}{M} \right) \quad (131)$$

$$\left(\frac{\partial (Hm)_N}{\partial \left[(Hc)_G \right]_i} \right) = (Hm)_N \cdot \frac{x_i}{(Hc)_N} \quad (132)$$

$$\left(\frac{\partial (Hm)_N}{\partial M_i} \right) = -(Hm)_N \cdot \frac{x_i}{M} \quad (133)$$

$$\left(\frac{\partial (Hm)_N}{\partial L^o} \right) = -(Hm)_N \cdot \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N} \quad (134)$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательного уравнения

$$\begin{aligned} \left(\frac{u(Hm)_N}{(Hm)_N} \right)^2 = & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \cdot \left(\frac{\left[(Hc)_G \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i}{(Hc)_N} - \frac{M_i}{M} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{\left[(Hc)_G \right]_j - \frac{L^o}{2} \cdot b_j}{(Hc)_N} - \frac{M_j}{M} \right) \\ & + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2 \left[(Hc)_G \right]_i}{(Hc)_N^2} + \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{M^2} + \left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N} \right)^2 \cdot u^2(L^o) \end{aligned} \quad (135)$$

Данное уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 9).

16.5.3 Объемная высшая теплота сгорания

Объемную высшую теплоту сгорания $(Hv)_G$ определяют по формуле

$$(Hv)_G = (Hc)_G \cdot (p / R \cdot T \cdot Z) \quad (136)$$

или, в терминах основных входных переменных x_i , s_i и $[(Hc)_G]_i$ по формуле

$$(Hv)_G = \frac{p}{R \cdot T} \times \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot \left[(Hc)_G \right]_i}{1 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot s_i \right)^2} \quad (137)$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из трех основных входных перемен-

ных и для газовой постоянной R могут быть получены путем частичного дифференцирования следующим образом

$$\left(\frac{\partial (Hv)_G}{\partial x_i} \right) = (Hv)_G \cdot \left(\frac{[(Hc)_G]_i}{(Hc)_G} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \quad (138)$$

$$\left(\frac{\partial (Hv)_G}{\partial [(Hc)_G]_i} \right) = (Hv)_G \cdot \frac{x_i}{(Hc)_G} \quad (139)$$

$$\left(\frac{\partial (Hv)_G}{\partial s_i} \right) = (Hv)_G \cdot \frac{2 \cdot s \cdot x_i}{Z} \quad (140)$$

$$\left(\frac{\partial (Hv)_G}{\partial R} \right) = - \frac{(Hv)_G}{R} \quad (141)$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательного уравнения

$$\begin{aligned} \left(\frac{u(Hv)_G}{(Hv)_G} \right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{[(Hc)_G]_i}{(Hc)_G} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{[(Hc)_G]_j}{(Hc)_G} + \frac{2 \cdot s_j \cdot s}{Z} \right) \\ &+ \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2[(Hc)_G]_i}{(Hc)_G^2} + \frac{4 \cdot s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(R)}{R} \right)^2 \end{aligned} \quad (142)$$

Данное уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 6).

16.5.4 Объемная низшая теплота сгорания

Объемную низшую теплоту сгорания $(Hv)_N$ определяют по формуле

$$(Hv)_N = (Hc)_N \cdot p / R \cdot T \cdot Z \quad (143)$$

или, в терминах основных входных переменных x_i , s_i и $[(Hc)_G]_i$ по формуле

$$(Hv)_N = \frac{p}{R \cdot T} \times \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot \left([(Hc)_G]_i - \frac{L^0}{2} \cdot b_i \right)}{1 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot s_i \right)^2} \quad (144)$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из трех основных входных переменных, стандартной энтальпии испарения воды L^o и газовой постоянной R (причем с b_i , известной точно и без неопределенности) могут быть получены путем частичного дифференцирования следующим образом

$$\left(\frac{\partial (Hv)_N}{\partial x_i} \right) = (Hv)_N \cdot \left(\frac{\left[(Hc)_G \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i}{(Hc)_N} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \quad (145)$$

$$\left(\frac{\partial (Hv)_N}{\partial \left[(Hc)_G \right]_i} \right) = (Hv)_N \cdot \frac{x_i}{(Hc)_N} \quad (146)$$

$$\left(\frac{\partial (Hv)_N}{\partial s_i} \right) = (Hv)_N \cdot \frac{2 \cdot s \cdot x_i}{Z} \quad (147)$$

$$\left(\frac{\partial (Hv)_N}{\partial R} \right) = - \frac{(Hv)_N}{R} \quad (148)$$

$$\left(\frac{\partial (Hv)_N}{\partial L^o} \right) = - (Hv)_N \cdot \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N} \quad (149)$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательного уравнения

$$\begin{aligned}
\left(\frac{u(Hv)_N}{(Hv)_N} \right)^2 = & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\left(\left[(Hc)_G \right]_i - \frac{L^0}{2} \cdot b_i \right)}{(Hc)_N} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \\
& \left(\frac{\left(\left[(Hc)_G \right]_j - \frac{L^0}{2} \cdot b_j \right)}{(Hc)_N} + \frac{2 \cdot s_j \cdot s}{Z} \right) + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2 \left[(Hc)_G \right]_i}{(Hc)_N^2} + \frac{4 \cdot s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} \\
& + \left(\frac{U(R)}{R} \right)^2 + \left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N} \right)^2 \cdot u^2(L^0)
\end{aligned} \quad (150)$$

Данное уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 10).

16.5.5 Плотность

(Массовую) плотность D определяют по формуле

$$D = p \cdot M / R \cdot T \cdot Z \quad (151)$$

или, в терминах основных входных переменных x_i , M_i и s_i по формуле

$$D = \frac{p}{R \cdot T} \times \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i}{1 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot s_i \right)^2} \quad (152)$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из трех основных входных переменных и газовой постоянной R могут быть получены путем частичного дифференцирования следующим образом

$$\left(\frac{\partial D}{\partial x_i} \right) = D \cdot \left(\frac{M_i}{M} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \quad (153)$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial M_i} \right) = D \cdot \frac{x_i}{M} \quad (154)$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial s_i} \right) = D \cdot \frac{2 \cdot s \cdot x_i}{Z} \quad (155)$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial R} \right) = -\frac{D}{R} \quad (156)$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательного уравнения

$$\begin{aligned}
\left(\frac{u(D)}{D}\right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{M_i}{M} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{M_j}{M} + \frac{2 \cdot s_j \cdot s}{Z} \right) + \\
&\quad \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{M^2} + \\
&\quad \frac{4 \cdot s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(R)}{R} \right)^2
\end{aligned} \tag{157}$$

Данное уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 11).

16.5.6 Относительная плотность

Относительную плотность G определяют по формуле

$$G = D / D_{\text{air}} \tag{158}$$

или с точки зрения коэффициента сжимаемости

$$G = M \cdot Z_{\text{air}} / M_{\text{air}} \cdot Z \tag{159}$$

и в терминах основных входных переменных x_i , M_i и s_i по формуле

$$G = \frac{Z_{\text{air}}}{M_{\text{air}}} \times \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i}{1 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot s_i \right)^2} \tag{160}$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из трех основных входных переменных, молярной массы M_{air} и коэффициента сжимаемости Z_{air} могут быть получены путем частичного дифференцирования следующим образом

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right) = G \cdot \left(\frac{M_i}{M} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \tag{161}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial M_i} \right) = G \cdot \frac{x_i}{M} \tag{162}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial s_i} \right) = G \cdot \frac{2 \cdot s \cdot x_i}{Z} \tag{163}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial Z_{\text{air}}} \right) = \frac{G}{Z_{\text{air}}} \tag{164}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial M_{\text{air}}} \right) = - \frac{G}{M_{\text{air}}} \tag{165}$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательного уравнения

$$\begin{aligned} \left(\frac{u(G)}{G} \right)^2 = & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{M_i}{M} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{M_j}{M} + \frac{2 \cdot s_j \cdot s}{Z} \right) + \\ & \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{M^2} + \\ & \frac{4 \cdot s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(Z_{\text{air}})}{Z_{\text{air}}} \right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{air}})}{M_{\text{air}}} \right)^2 \end{aligned} \quad (166)$$

Данное уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 12).

16.5.7 Высшее число Воббе

Высшее число Воббе W_G определяют по формуле

$$W_G = \frac{(Hv)_G}{\sqrt{G}} \quad (167)$$

или после несложных алгебраических действий, в терминах основных входных переменных x_i , M_i , s_i и $[(Hc)_G]_i$ по формуле

$$W_G = \frac{p}{R \cdot T} \times \left(\frac{M_{\text{air}}}{Z_{\text{air}}} \right)^{0,5} \times \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot [(Hc)_G]_i}{\left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \right)^{0,5} \times \left\{ 1 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot s_i \right)^2 \right\}^{0,5}} \quad (168)$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из четырех основных входных переменных, газовой постоянной R , молярной массы M_{air} и коэффициента сжимаемости Z_{air} могут быть получены путем частичного дифференцирования следующим образом

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial x_i} \right) = W_G \cdot \left(\frac{[(Hc)_G]_i}{(Hc)_G} + \frac{s_i \cdot s}{Z} - \frac{M_i}{2 \cdot M} \right) \quad (169)$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial [(Hc)_G]_i} \right) = W_G \cdot \frac{x_i}{(Hc)_G} \quad (170)$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial s_i} \right) = W_G \cdot \frac{s \cdot x_i}{Z} \quad (171)$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial M_i} \right) = -W_G \cdot \frac{x_i}{2 \cdot M} \quad (172)$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial R} \right) = - \frac{W_G}{R} \quad (173)$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial M_{\text{air}}} \right) = \frac{W_G}{2 \cdot M_{\text{air}}} \quad (174)$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial Z_{\text{air}}} \right) = - \frac{W_G}{2 \cdot Z_{\text{air}}} \quad (175)$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательного уравнения

$$\begin{aligned} \left(\frac{u(W_G)}{W_G} \right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{[(Hc)_G]_i}{(Hc)_G} + \frac{s_i \cdot s}{Z} - \frac{M_i}{2 \cdot M} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{[(Hc)_G]_j}{(Hc)_G} + \frac{s_j \cdot s}{Z} - \frac{M_j}{2 \cdot M} \right) \\ &+ \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2[(Hc)_G]_i}{(Hc)_G^2} + \frac{s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{4 \cdot M^2} \\ &+ \left(\frac{u(R)}{R} \right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{air}})}{2 \cdot M_{\text{air}}} \right)^2 + \left(\frac{u(Z_{\text{air}})}{2 \cdot Z_{\text{air}}} \right)^2 \end{aligned} \quad (176)$$

Данное уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 13).

16.5.8 Низшее число Воббе

Низшее число Воббе W_N определяют по формуле

$$W_N = \frac{(Hv)_N}{\sqrt{G}} \quad (177)$$

или после несложных алгебраических действий, в терминах основных входных переменных x_i , M_i , s_i и $[(Hc)_G]_i$ по формуле

$$W_N = \frac{p}{R \cdot T} \times \left(\frac{M_{\text{air}}}{Z_{\text{air}}} \right)^{0,5} \times \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot \left([(Hc)_G]_i - \frac{L^0}{2} \cdot b_i \right)}{\left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \right)^{0,5} \times \left\{ 1 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \cdot s_i \right)^2 \right\}^{0,5}} \quad (178)$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из четырех основных входных переменных, стандартной энтальпии испарения воды L^0 , газовой постоянной R , молярной массы M_{air} и коэффициента сжимаемости Z_{air} могут быть получены путем частичного дифференцирования следующим образом

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial x_i} \right) = W_N \cdot \left(\frac{\left[(Hc)_G \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i}{(Hc)_N} + \frac{s_i \cdot s}{Z} - \frac{M_i}{2 \cdot M} \right) \quad (179)$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial \left[(Hc)_G \right]_i} \right) = W_N \cdot \frac{x_i}{(Hc)_N} \quad (180)$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial s_i} \right) = W_N \cdot \frac{s \cdot x_i}{Z} \quad (181)$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial M_i} \right) = -W_N \cdot \frac{x_i}{2 \cdot M} \quad (182)$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial R} \right) = -\frac{W_N}{R} \quad (183)$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial M_{\text{air}}} \right) = \frac{W_N}{2 \cdot M_{\text{air}}} \quad (184)$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial Z_{\text{air}}} \right) = -\frac{W_N}{2 \cdot Z_{\text{air}}} \quad (185)$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial L^o} \right) = -W_N \cdot \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N} \quad (186)$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательного уравнения

$$\begin{aligned} \left(\frac{u(W_N)}{W_N} \right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\left[(Hc)_G \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i}{(Hc)_N} + \frac{s_i \cdot s}{Z} - \frac{M_i}{2 \cdot M} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \\ &\cdot \left(\frac{\left[(Hc)_G \right]_j - \frac{L^o}{2} \cdot b_j}{(Hc)_N} + \frac{s_j \cdot s}{Z} - \frac{M_j}{2 \cdot M} \right) + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2 \left[(Hc)_G \right]_i}{(Hc)_N^2} \\ &+ \frac{s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{4 \cdot M^2} \end{aligned} \quad (187)$$

$$+ \left(\frac{u(R)}{R} \right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{air}})}{2 \cdot M_{\text{air}}} \right)^2 + \left(\frac{u(Z_{\text{air}})}{2 \cdot Z_{\text{air}}} \right)^2 + \left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N} \right)^2 \cdot u^2(L^o)$$

Данное уравнение приведено в ISO 6976:2016, формула (B. 14).

16.6 Повторяемость и воспроизводимость

В некоторых случаях вместо полного бюджета неопределенности пользователю требуется знать только *прецизионность* расчета физического свойства Y , то есть ту составляющую полной неопределенности, которая возникает исключительно из неопределенностей $u(x_i)$ входного состава. Такой расчет может быть легко выполнен с помощью соответствующего уравнения из числа выведенных в 16.5 и обобщенных в ISO 6976:2016, Приложение B, но со всеми неопределенностями $u(y_i)$ входных данных физических свойств, равными нулю.

Прецизионность вычисленного физического свойства Y , являющаяся результатом исключительно случайных ошибок в аналитических процедурах, может быть выражена в виде повторяемости и/или воспроизводимости $w(Y)$, при этом их понятия, определенные более формально в GUM [62], могут быть интерпретированы следующим образом:

- повторяемость: значение, ниже которого абсолютная разность между парой последовательных результатов испытаний, полученных одним и тем же методом, на одном и том же испытательном материале, одним и тем же оператором, одним и тем же прибором, в одной и той же лаборатории в течение короткого промежутка времени, будет лежать с определенной вероятностью. При отсутствии других указаний вероятность составляет 95 %.

- воспроизводимость: значение, ниже которого абсолютная разность между двумя единичными результатами испытаний, полученными одним и тем же методом на одном и том же испытательном материале разными операторами, использующими разные приборы, в разных лабораториях, будет лежать с определенной вероятностью. При отсутствии других указаний вероятность составляет 95 %.

Последнее значение обычно значительно больше первого. В данном контексте каждая такая мера точности зависит только от точности аналитических данных, т. е. от множества неопределенностей молярной доли $u(x_i)$.

Обычно повторяемость либо воспроизводимость выражают в виде дисперсии ряда результатов, полученных в условиях повторяемости или воспроизводимости;

наиболее частым и удобным является вариант, когда дисперсия получается в виде стандартного отклонения нормального распределения.

Если набор значений $u(x_i)$ действительно получен как экспериментальное стандартное отклонение, то производное значение $u(Y)$ также может быть интерпретировано как экспериментальное стандартное отклонение свойства Y . В этом случае можно математически показать [87], что повторяемость или воспроизводимость w задается выражением

$$w(Y) = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot u(Y) \quad (188)$$

где, в зависимости от условий испытания, w - либо повторяемость либо воспроизводимость с вероятностью 95 %.

17 Компьютерная реализация рекомендуемых методов

17.1 Скомпилированная условно-бесплатная программа на языке BASIC

В информационном приложении к стандарту ISO 6976:1995 был дан вводный обзор программы *combust*, скомпилированной на языке BASIC и созданной для обеспечения простой валидированной реализации методов, описанных в стандарте.

С публикацией стандарта ISO 6976:2016 версия *combust* 2.07 (и ниже) официально устарела. Тем не менее, *combust* остается технически обоснованной, как в методологии, так и в структуре, за исключением того, что новая редакция ISO 6976 требует нескольких незначительных (но существенных) изменений в данных, используемых программой. По этой причине, несмотря на ее устаревший интерфейс, было сочтено целесообразным подготовить обновление для *combust*.

Новая версия 3.02 *combust* доступна только в качестве условно-бесплатной программы только на сайте tonyhumphreys@gasdata.freemove.co.uk. Первоначально программа была написана (начиная с 1986 года и с периодическими разработками и обновлениями с того времени) как приложение MS-DOS ® (см. примечание 1), но может быть успешно запущена (по крайней мере) в Microsoft ® Windows ® 3.1, Windows 95, Windows 98, Windows NT, Windows XP и 32-разрядной Windows 7. При этом пользовательская поддержка отсутствует. Программа не работает под 64-разрядными операционными системами Windows 7 или Windows 10. На самом деле версия *combust* в виде электронной таблицы, описанная в 17.2, безусловно, является гораздо лучшим вариантом для большинства приложений.

П р и м е ч а н и е 1 – Ниже приводятся следующие подробности. Программа была

написана в основном для использования с IBM-совместимыми персональными компьютерами. Оригинальное (историческое) программирование осуществлялось на IBM-совместимом ПК, работающем под управлением MS-DOS 3.10 версии 3.13. Язык программирования -- GW-BASIC 3.21 версии 3.25. Для combust.302 потребовались незначительные изменения интерфейса по сравнению с combust.207, поскольку 32-разрядная Windows 7 не поддерживает полноэкранный режим в DOS. Полученный исходный код combust.302 был преобразован в исполняемый код с помощью компилятора Microsoft Quickbasic 2.02 версии 1.20.

П р и м е ч а н и е 2 – Также доступна вторая скомпилированная версия программы, которая сохраняет предыдущий полноэкранный дизайн интерфейса программы, созданный из исходного кода, обозначенная как combust.303. Эта версия специально предназначена для использования с операционными системами Windows XP и ниже и не будет работать под Windows 7 и выше.

П р и м е ч а н и е 3 – Информация, приведенная в пункте 17.1, предназначена для удобства пользователей стандарта ISO 6976:2016 и не является рекламой программ combust.302 или combust.303.

Ниже приводится краткое описание программы *combust* версии 3.02. Программа реализует процедуры и рекомендации стандарта ISO 6976:2016. Рассчитанные величины отображаются на мониторе и (опционально) выводятся на печать (см. ниже), следующим образом. Значение в скобках после единицы измерения – это количество отображаемых десятичных знаков, но следует обратить внимание, что это, в общем случае, не то же самое, что количество цифр, рекомендованных в стандарте ISO 6976:2016 для использования с методом для особых случаев для выражения неопределенности.

Высшая молярная теплота сгорания	кДж·моль ⁻¹	(2)
Низшая молярная теплота сгорания	кДж·моль ⁻¹	(2)
Высшая массовая теплота сгорания	МДж·кг ⁻¹	(3)
Низшая массовая теплота сгорания	МДж·кг ⁻¹	(3)
Высшая объемная теплота сгорания	МДж·м ⁻³	(3)
Низшая объемная теплота сгорания	МДж·м ⁻³	(3)
Средняя молекулярная масса		(5)
Коэффициент сжимаемости		(5)
Относительная плотность (удельный вес)		(5)
Плотность	кг·м ⁻³	(5)
Высшее число Воббе	МДж·м ⁻³	(2)
Низшее число Воббе	МДж·м ⁻³	(2)

Пользователь может выбрать расчет вышеуказанных свойств либо для идеального, либо для реального газа, а также для «анализируемого» (сухого) или водонасыщенного газа для любого из следующих наборов стандартных условий:

- сгорание при 25 °C и определение при 0 °C (25/0) - варианты А и Б
- сгорание при 25 °C и определение при 20 °C (25/20) - варианты С и D
- сгорание и определение при 15 °C (15/15) - варианты Е и F
- сгорание и определение при 20 °C (20/20) - опции G и H
- сгорание и определение при 0 °C (0/0) - варианты I и J

где во всех случаях стандартное давление составляет 101,325 кПа (1 стандартная атмосфера). В рамках программы можно получить консультацию по соответствующему выбору стандартных условий.

Единственное, в чем программа *combust* версий 3.02 и 3.03 не соответствует стандарту ISO 6976:2016, заключается в том, что они не включают расчеты неопределенности. Кроме того, программа не является полной реализацией стандарта ISO 6976:2016 в том смысле, что (редко используемые) стандартные условия 15/0 °C и (неметрические) 60/60 °F не включены (см., однако, примечание 4). Однако, программа при этом имеет ряд дополнительных возможностей (см. примечание 5).

П р и м е ч а н и е 4 – Объемные теплоты сгорания в БТЕ·фут³ при 60/60 °F также могут быть рассчитаны в рамках программы по значениям в МДж·м³ при 15/15 °C для различных стандартных давлений, но метод, используемый для этих расчетов, является приближенным и не входит в стандарт ISO 6976:2016.

П р и м е ч а н и е 5 – Программа также вычисляет следующие свойства, но, хотя используемые методы описаны в описании, прилагаемом к программе, эти вычисления не прописаны в стандарте ISO 6976:2016.

Нижний предел воспламеняемости в воздухе при 25 °C – в объемных %;

Верхний предел воспламеняемости в воздухе при 25 °C – в объемных %;

Требуемое количество воздуха для полного сгорания газа v/v .

После загрузки *combust* вся входная информация запрашивается удобным для пользователя способом; кроме выбора опций, все, что пользователь должен предоставить – это состав, выраженный в молярных процентах или молярной доле, и идентификационный код пробы. Существует несколько встроенных фильтров ошибок, которые без сбоя программы идентифицируют некорректные исходные данные, например:

- сумма молярных долей не равна единице;
- молярная доля метана ниже нижнего допустимого предела, равного 0,5.

Также выдается сигнал о недопустимых исходных данных для выбора опций.

Одной из полезных опций является возможность прямого вывода результатов на принтер (см. примечание 6). С данной опцией печатного копирования (без индикации на дисплее) появляется дополнительная опция распечатки состава пробы вместе с численными значениями. Эта возможность подчеркивает важный технический момент, касающийся расчетов для водонасыщенных газов. Такие расчеты проводятся в соответствии с принципом, согласно которому при выборе «насыщенного» варианта расчета, состав пробы газа (после проверки достоверности) перенормируется в новый состав, отражающий наличие водяного пара (при соответствующем давлении насыщенного пара) в качестве дополнительного компонента смеси, присутствующего в определенном количестве. Затем программа вычисляет свойства насыщенной смеси для этого пересмотренного состава; следовательно, состав, указанный на бумажном носителе для насыщенного газа, не совпадает с исходным «сухим» входным составом, и расчетная высшая теплота сгорания учитывает тепло, выделяемое при конденсации как водяного пара, образующегося при горении, так и присутствующего в насыщенной смеси (в этом контексте см. 10.3).

П р и м е ч а н и е 6 – Опция вывода на печать может не работать с некоторыми принтерами. В частности, она не работает с принтерами, сконфигурированными с подключением USB.

П р и м е ч а н и е 7 – Хотя программа *combust.exe* и связанные с ней файлы *species.dat*, *molwt.dat*, *ss-00.dat*, *ss-15.dat*, *ss-20.dat*, *cv-00.dat*, *cv-15.dat*, *cv-20.dat*, *cv-25.dat*, *water.dat*, *stoic.dat*, *lower.dat*, *upper.dat* и *refcons.doc* предоставляется в полном объеме, нет никаких юридических оснований для ее использования в контрактных или других коммерческих отношениях, а также нет гарантии, что она не содержит ошибок; однако она прошла тщательное тестирование и не содержит известных авторам ошибок на момент публикации.

17.2 Реализация в электронных таблицах

Удобная электронная таблица, частично реализующая 3-е издание ISO 6976 (2016) также может быть получена по запросу в качестве условно-бесплатного программного обеспечения с сайта tonyhumphreys@gasdata.freeseve.co.uk. Электронная таблица *combust300.xls* была написана с использованием Microsoft®Excel® 2000 и позволяет вычислять как для идеального, так и для реального газа следующие величины:

высшую молярную теплоту сгорания	$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	(2)
----------------------------------	-------------------------------------	-----

высшую массовую теплоту сгорания	$\text{МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$	(3)
----------------------------------	-----------------------------------	-----

высшую объемную теплоту сгорания	$\text{МДж} \cdot \text{м}^{-3}$	(3)
----------------------------------	----------------------------------	-----

низшую молярную теплоту сгорания	$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	(2)
----------------------------------	-------------------------------------	-----

низшую массовую теплоту сгорания	$\text{МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$	(3)
----------------------------------	-----------------------------------	-----

низшую объемную теплоту сгорания	МДж·м ⁻³	(3)
среднюю молекулярную массу		(5)
коэффициент сжимаемости		(5)
относительную плотность (удельный вес)		(5)
плотность	кг·м ⁻³	(5)
высшее число Воббе	МДж·м ⁻³	(2)
низшее число Воббе	МДж·м ⁻³	(2)

Пользователь может выбрать расчет вышеуказанных свойств для любого из следующих наборов стандартных условий:

- сгорание и определение при 15 °С (15/15) – рабочий лист А
- сгорание при 25 °С и определение при 0 °С (25/0) – рабочий лист В
- сгорание при 15 °С и определение при 0 °С (15/0) – рабочий лист С
- сгорание и определение при 0 °С (0/0) – рабочий лист D
- сгорание при 25 °С и определение при 20 °С (25/20) – рабочий лист Е
- сгорание и определение при 20 °С (20/20) – рабочий лист F

где во всех случаях стандартное давление составляет 101,325 кПа (1 стандартная атмосфера). В электронной таблице (на рабочем листе с именем *iso6976*) можно получить рекомендации по соответствующему выбору стандартных условий.

Пользователь также может выбрать расчет в соответствии с методами, предписанными в стандарте ISO 6976:2016, обычного полного набора свойств при стандартной температуре как сгорания, так и определения, равной 15,55 °С (60 °F). В этих расчетах стандартное давление в кПа может быть выбрано. Отчетными единицами являются БТЕ_{IT}·фунт⁻¹ для массовой теплоты сгорания и БТЕ_{IT}·фут⁻³ для объемной теплоты сгорания и числа Воббе (60/60) – рабочий лист G. Этот рабочий лист также предоставляет множество псевдокомпонентных опций, таких как «неконденсирующаяся вода» ($H_c = 0$) и определяемые фракции C₆₊ (C₆-C₇-C₈).

Единственное отличие электронной таблицы *combust300.xls* от стандарта ISO 6976:2016 состоит в том, что она не включает в себя расчеты неопределенности.

П р и м е ч а н и е 1 – Информация, приведенная в 17.2, предназначена для удобства пользователей стандарта ISO 6976:2016 и не является одобрением ИСО программы *combust300.xls*.

П р и м е ч а н и е 2 – В дополнение к реализации положений стандарта ISO 6976:2016 электронная таблица *combust300.xls* включает в себя дополнительные рабочие листы, позволяющие вычислять другие физические свойства, а именно:

а) лист *flames* – этот рабочий лист позволяет выполнить расчет нижнего и верхнего концентрационных пределов воспламеняемости в воздухе при температуре 25 °С (по объему

в %), в соответствии с модифицированным методом Ле-Шателье (средним гармоническим) [88], [89], требуемого количества воздуха для полного сгорания газа v/v , и (для ограниченного круга компонентов) максимальной адиабатической температуры пламени [90],

b) лист *z-sgerg* – этот рабочий лист позволяет вычислять коэффициент сжимаемости по теплоте сгорания и относительной плотности с использованием стандартного вириального уравнения GERG (метод SGERG) [91] [92],

c) лист *ngvgas* – этот рабочий лист позволяет вычислять моторное октановое число и метановое число природного газа [81] [93] [94] и

d) лист *coalcv* – этот рабочий лист позволяет рассчитывать теплоту сгорания угля с использованием предельного (элементного) анализа различными методами [95].

Отметим также, что рабочий лист A (15/15), в дополнение к обычному набору свойств, установленному в стандарте ISO 6976:2016, включает методологию расчета коэффициента выбросов диоксида углерода на основе молярной, массовой, объемной, как высшей, так и низшей, теплоты сгорания [96].

Ни один из данных расчетов, описанных в настоящем примечании, не является частью положений стандарта ISO 6976:2016.

Чтобы использовать любой из рабочих листов программы *combust300.xls* в Excel пользователю нужно только ввести соответствующий состав в молярных процентах по каждому компоненту в соответствующий числовой столбец (помеченный синим цветом). Нормализованные (пересчитанные) молярные проценты показаны в следующем столбце, помеченном зеленым цветом. В верхней части столбца вводных данных находится текущая сумма введенных процентов (отмечена пурпурным цветом). Пользователь должен убедиться, что это число равно 100.00, прежде чем принимать результаты расчета, которые показаны красным цветом, а предупреждение (также отмечено пурпурным цветом) показывает, что сумма молярных процентов не равна 100, при этом отсутствует фильтр ошибок для предотвращения ошибочного расчета. В том случае, если сумма молярных процентов не равна 100, записанные результаты применяются к нормализованным (отмеченными зеленым цветом) процентам. Для вводимого состава есть и другие предупреждения о выходе за пределы диапазона. Все заблокированные ячейки (названия чистых компонентов и перечни свойств) выделены черным цветом.

П р и м е ч а н и е 3 – Хотя электронная таблица *combust300.xls* предоставляется в полном объеме, нет никаких юридических оснований для ее использования в контрактных или других коммерческих отношениях, а также нет гарантии, что она не содержит ошибок; однако она прошла тщательное тестирование и не содержит известных авторам ошибок на момент публикации.

Библиография

- [1] ISO 6976:2016, Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition
- [2] ISO 6976:1995, Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition
- [3] Wagner W., Pruss A. The IAPWS Formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, J. Phys. Chem. Ref. Data 2002, 31 (2) pp. 387-535
- [4] Humphreys A.E. Some Thermophysical Constants of Components of Natural Gas and Cognate Fluids, Groupe Européen de Recherches Gazières, Tech. Monograph No. GERG TPC/1 (1986), 43 p.
- [5] Garvin D., Domalski E.S., Wilhoit R.C., Somayajulu G.R., Marsh K.N. Physical Properties of Pure Components of Natural Gas, Proc. 1st Int. Congress on Natural Gas Quality, Groningen (April 1986), Elsevier Sci. Pub. b.v., Amsterdam (1986), (ed. G.J. van Rossum), pp. 59-73
- [6] TRC Thermodynamic Tables (Hydrocarbons), Thermodynamics Research Center, Texas A&M Univ., College Station, Texas (n-tables extant 1985).
- [7] Armstrong G.T., Jobe T.L. jr. Heating Values of Natural Gas and its Components, U.S. Dept. of Commerce, NBSIR 82-2401 (May 1982), 164 p.
- [8] Garvin D., Domalski E.S., Wilhoit R.C., Somayajulu G.R., Marsh K.N. Heating Values of Components of Natural Gas, Proc. IGT Symposia on Natural Gas Energy Measurement, Chicago (Aug. 1985 and April-May 1986), Elsevier Appl. Sci. Pub. (London, 1987), (eds. A. Attari and D.L. Klass), pp. 19-28
- [9] Passut C.A., Danner R.P. Correlation of ideal gas enthalpy, heat capacity and entropy, Ind. Eng. Chem. ProcessDes. Dev. 1972, 11 (4) pp. 543-546
- [10] Wilhoit R.C. Ideal Gas Thermodynamic Functions, TRC Current Data News 1975, 3 (2) pp. 2-4
- [11] Harmens A. Wilhoit's Formulae for ideal gas state thermodynamic properties, in Proc. NPL Conf., Chemical Thermodynamic Data on Fluids and Fluid Mixtures: Their Estimation, Correlation and Use (Sep. 1978), IPC Sci. Technol. Press (1979), pp. 112-120
- [12] Laughton A.P., Humphreys A.E. Improvements in the Formulation of Ideal Gas Thermodynamic Properties for Natural Gas Applications, Proc. 4th Int. Gas Res. Conf., Tokyo (Nov. 1989), Government Institutes Inc (Rockville, 1990),(editor T.L. Cramer), pp. 1769-1778

- [13] Aly F.A., Lee L.L. Self-consistent equations for calculating the ideal gas heat capacity, enthalpy and entropy, *Fluid Phase Equilib.* 1981, 6 (3-4) pp. 169-179
- [14] Fakeeha A., Kache A., Rehman Z.U., Shoup Y., Lee L.L. Self-consistent equations for calculating the ideal gas heat capacity, enthalpy and entropy II. Additional results, *Fluid Phase Equilib.* 1983, 11 (3) pp. 225-232
- [15] Rehman Z.U., Lee L.L. Self-consistent equations for calculating ideal gas heat capacity, enthalpy and entropy III. Coal chemicals, *Fluid Phase Equilib.* 1985, 22 (1) pp. 21-31
- [16] Jaeschke M., Schley P. Ideal-gas thermodynamic properties for natural-gas applications, *Int. J. Thermophys.* 1995, 16 (6) pp. 1381-1392
- [17] ISO 20765-1:2005, Natural gas – Calculation of thermodynamic properties – Part 1: Gas phase properties for transmission and distribution applications
- [18] ISO 20765-2:2015, Natural gas – Calculation of thermodynamic properties – Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application
- [19] Rossini F.D. The Heat of Formation of Water, *J. Res. NBS* 6 (1931), pp.1-35 (RP259).
- [20] The Heats of Combustion of Methane and Carbon Monoxide, *J. Res. NBS* 6 (1931) pp.37-49 (RP260)⁴⁾
- [21] Cox J.D., Pilcher G. *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press inc. (London and New York), 643 p. (1970), pp.140 et seq.
- [22] NIST chemistry web-book, United States National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [23] Chase M. W. jr, *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, Part 1 Al-Co*, *J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph* 9 (1998), 1963 p.
- [24] Stull D.R., Westrum E.F.jr., Sinke G.C. *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley inc. (New York etc), 865 p. (1969).
- [25] Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M. *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties - Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11 (1982) supplement 2, 407 p.
- [26] Humphreys A.E. Calculation of the heat of combustion and calorific value at metric standard conditions from the standard heat of combustion at 25 °C, *British Gas London Research Station Technical Report T417* (Nov. 1980), 11 p.
- [27] Mason D. A., Eakin B.E. Calculation of Heating Value and Specific Gravity of Fuel

4) See also The Heat of Formation of Water and the Heats of Combustion of Methane and Carbon Monoxide. A Correction, *ibid* 7 (1931) pp.329-330 (RP343).

Gases, Institute of Gas Technology Res. Bull. No.32 (Dec. 1961), 18 p.

[28] Dymond J.H., Marsh K.N., Wilhoit R.C., Wong K.C. In: Landoit-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series/Physical Chemistry group IV volume 21A, Virial Coefficients of Pure Gases. (Frenkel M., & Marsh K.N. eds.). Springer Verlag, 2002, 335 p.

[29] Dymond J.H., & Smith E.B. The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. Clarendon Press, Oxford, Second Edition, 1980

[30] Tsonopoulos C. An empirical correlation of second virial coefficients, AIChE J. 1974, 20 (2) pp. 263-272

[31] Pitzer K.F., Curl R.F. jr. The volumetric and thermodynamic properties of fluids, III. Empirical equation for the second virial coefficient. J. Am. Chem. Soc. 1957, 79 pp. 2369-2370

[32] Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill inc., 5th edition (2001), appendix A

[33] Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill inc., 4th edition (1987), appendix A

[34] Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O. Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, program NIST RefProp version 9.1

[35] Jaeschke M., Audibert S., Van Caneghem P., Humphreys A.E., Janssen-Van Rosmalen R., Pellei Q., Michels J.P.J., Schouten J.A., Ten Seldam C.A. High Accuracy Compressibility Factor Calculation for Natural Gases and Similar Mixtures by Use of a Truncated Virial Equation, Groupe Europeen de Recherches Gazieres, Tech. Monograph No. GERG TM2 (1988), 163+v p., also printed as Fortschritt-Berichte 6 no.231 (1989)

[36] Setzmann U., Wagner W. A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 635 K at pressures up to 1000 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data 1991, 20 (6) pp. 1061-1151

[37] Bucker D., Wagner W. A reference equation of state for the thermodynamic properties of ethane for temperatures from the melting line to 675 K and pressures up to 900 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data 2006, 35 (1) pp. 205-266

[38] Lemmon E.W., McLinden M.O., Wagner W. Thermodynamic properties of propane III. A reference equation of state for temperatures from the melting line to 650 K and pressures up to 1000 MPa, J. Chem. Eng. Data 2009, 54 pp. 3141-3180

[39] Span R., Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Wagner W., Yokozeki A. A reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1000 K and pressures to 2200 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data 2000, 29 (6) pp. 1361-1433

- [40] Span R., Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data 1996, 25 (6) pp. 1509-1596
- [41] Lemmon E.W., Span R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids, J. Chem. Eng. Data 2006, 51 pp. 785-850
- [42] ISO 12213-2:2006, Natural gas — Calculation of compression factor — Part 2: Calculation using molar-composition analysis
- [43] Kunz O., Klimeck R., Wagner W., Jaeschke M. The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures, Groupe Europeen de Recherches Gazieres, Tech. Monograph No. GERG TM15 (2007), 535 p., also printed as Fortschritt-Berichte 6 no. 557 (2007)
- [44] Wagner W., De Reuck K.M. International Thermodynamic Tables of the Fluid State - 13, Methane, IUPAC Commission on Thermodynamics. Blackwell Science, Oxford, 1996
- [45] Younglove B.A., Ely J.F. Thermophysical properties of fluids II. Methane, ethane, propane, isobutane and normal butane, J. Phys. Chem. Ref. Data 1987, 16 (4) pp. 577-582
- [46] Glos S., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement of the (p,p,T) Relation of Propane, Propylene, n-Butane and iso-Butane in the Temperature Range from 95 K to 340 K at Pressures up to 12 MPa, J. Chem. Thermodynamics 36 (12) (2004), pp.1037-1059, with corrigendum ibid 38 (2) (2006), p.209.
- [47] Bucker D., Wagner W. Reference equations of state for the thermodynamic properties of fluid phase n-Butane and iso-Butane, J. Phys. Chem. Ref. Data 2006, 35 pp. 929-1019
- [48] Smukala J., Span R., Wagner W. A new equation of state for ethylene covering the fluid region for temperatures from the melting line to 450 K at pressures up to 300 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data 2000, 29 (5) pp. 1053-1122
- [49] Katti R.S., Jacobsen R.T., Steward R.B., Jahangiri M. Thermodynamic properties of neon for temperatures from the triple point to 700 K at pressures to 700 MPa, Adv. Cryog. Eng. 1986, 31 pp. 1189-1197
- [50] Tegeler Ch., Span R., Wagner W. A new equation of state for argon covering the fluid region from the melting line to 700 K at pressures up to 1000 MPa, J. Phys. Chem. Ref. Data 1999, 28 pp. 779-850
- [51] Richter M., Kleinrahm R., Glos S., Wagner W., Span R., Schley P. A two-sinker densimeter for accurate measurements of the density of natural gases at standard conditions, Int. J. Thermophys. 2010, 31 (4-5) pp. 680-697
- [52] Lemmon E.W., Overhoff U., McLinden M.O., Wagner W. A reference equation of

state for the thermodynamic properties of propene for temperatures from the melting line to 575 K and pressures up to 1000 MPa. Submitted to J. Phys. Chem. Ref. Data

[53] Tillner-Roth R., Harms-Watzenberg F., Baehr H.D. Eine neue Fundamentalgleichung für Ammoniak, DKV-Tagungsberichte 1993, 20 pp. 167-181

[54] Orbey H., Vera J.H. Correlation for the Third Virial Coefficient using T_c , p_c and ω as Parameters, AIChE J. 1983, 29 (1) pp. 107-113

[55] Starling K.E. A Simple Water Content Correction to the Natural Gas Summation Factors Method Second Virial Coefficient, Proc. Gas Processors Assoc. Convention (2014), 11 p.

[56] Rigby M., Prausnitz J.M. Solubility of water in compressed nitrogen, argon and methane, J. Phys. Chem. 1968, 72 pp. 330-334

[57] Wieser M.E., Berglund M. Atomic weights of the elements 2007, Pure Appl. Chem. 2009, 81 (11) pp. 2131-2156

[58] Coplen T.B., Peiser H.S. History of the Recommended Atomic-Weight Values from 1882 to 1997: A Comparison of Differences from Current Values to the Estimated Uncertainties of Earlier Values (Technical Report), Pure Appl. Chem. 1998, 70 (1) pp. 237-257

[59] Picard A., Davis R.S., Glaser M., Fujii K. Revised formula for the density of moist air (CIPM- 2007), Metrologia 2008, 45 pp. 149-155

[60] Wieser M.E., Coplen T.B. Atomic weights of the elements 2009, Pure Appl. Chem. 2011, 83 (2) pp. 359-396

[61] Wieser M.E., Holden N., Coplen T.B., Böhlke J.K., Berglund M., Brand W.A. Atomic weights of the elements 2011, Pure Appl. Chem. 2013, 85 (5) pp. 1047-1078

[62] Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995 with minor corrections), Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 100:2008 (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML), 120+viii p.

[63] Van Der Veen A.M.H., Hafner K. Atomic weights in gas analysis, Metrologia 2014, 51 pp. 80-86

[64] ISO 15971:2008, Natural gas – Measurement of properties – Calorific value and Wobbe index

[65] ASTM D 3588-98:2003, Standard Practice for Calculating Heat Value, Compressibility Factor and Relative Density of Gaseous Fuels, 9 p.

[66] GPA Standard 2172-09 (2009) and API Manual of Petroleum Measurement Standards chapter 14.5, Calculation of Gross Heating Value, Relative Density, Compressibility and Theoretical Hydrocarbon Liquid Content for Natural Gas Mixtures for Custody Transfer, 48 p.

- [67] Pittam D.A., Pilcher G. Measurements of Heats of Combustion by Flame Calorimetry, Part 8 - Methane, Ethane, Propane, n-Butane and 2-Methylpropane, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 68 (1972), pp.2224-2229; see also Pittam D.A., M.Sc. thesis, The Measurement of Heats of Combustion by Flame Calorimetry, University of Manchester (1971).
- [68] Dale A., Lythall C., Aucott J., Sayer C.F. High precision calorimetry to determine the enthalpy of combustion of methane, Thermochim. Acta 2002, 382 (1-2) pp. 47-54
- [69] Alexandrov Y.I. Estimation of the Uncertainty for an Isothermal Precision Gas Calorimeter, Thermochim. Acta 2002, 382 (1-2) pp. 55-64
- [70] Schley P., Beck M., Uhrig M., Sarge S.M., Rauch J., Haloua F. Measurements of the calorific value of methane with the new GERG reference calorimeter, Int. J. Thermophys. 2010, 31 (4-5) pp. 665-679
- [71] Alexandrov Y.I., Chunovkina A.G., Korchagina E.N. Revised Value of the Heat of Combustion for High Purity Methane, Proc. Conf. Exhib. Natural Gas Quality, Loughborough (U.K.) (Nov. 2002), session 4, 10 p.
- [72] Rossini F.D. Fundamental Measures and Constants for Science and Technology. CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974
- [73] Pramann A. Development of a Reference Gas Calorimeter, PTB Final Internal Report (Braunschweig, Germany, Mar. 2005), 181+19 p.
- [74] Jaeschke M., Schmucker A., Pramann A., Ulbig P. GERG Project: Development and setup of a new combustion reference calorimeter for natural gases, Int. J. Thermophys. 2007, 28 (1) pp. 220-244
- [75] ISO 13443:1996, Natural gas — Standard reference conditions
- [76] Wrobel J., Wright P. Calorific Values and Specific Gravities: Calculation from Composition, British Gas London Research Station Technical Report (Aug. 1973), 21 pp.
- [77] The use of S.I. units in the gas industry. International Gas Union (Units Subcommittee), pamphlet (1976), 11 pp.
- [78] Wrobel J., Wright P. Calorific Values and Relative Densities: Calculation from Composition, Institution of Gas Engineers Tech. Monograph IGE/TM/1 Comm. 1080 (1978), 13 p.
- [79] Cox J.D. Notation for states and processes, significance of the word “standard” in chemical thermodynamics, and remarks on commonly tabulated forms of thermodynamic functions, A Report of IUPAC Commission 1.2 on Thermodynamics, (a) Pure Appl. Chem. 54 (6) (1982) pp. 1239-1250, (b). J. Chem. Thermodyn. 1982, 14 pp. 805-815
- [80] Ewing M.B., Lilley T.H., Olofsson G.M., Ratzsch M.T., Somsen G. Standard quantities in chemical thermodynamics: fugacities, activities and equilibrium constants for pure and mixed phases (IUPAC Recommendations), Pure Appl. Chem. 1994, 66 (3) pp. 533-552

- [81] American Gas Association. Natural Gas Energy Measurement - Transmission Measurement Committee Report No 5 (Mar. 2009), 50+vii p.
- [82] Hasselbarth W., Bremser W. Correlation in natural gas composition data, Proc. 8th Int. Gas Res. Conf., Amsterdam (Nov. 2001), 15 p.
- [83] ISO 6974-1:2012, Natural gas – Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography – Part 1: General guidelines and calculation of composition
- [84] ISO 6974-2:2012, Natural gas – Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography – Part 2: Uncertainty calculations
- [85] Brown A.S., Milton M.J.T., Cowper C.J., Squire G.D., Bremser W., Branch R.W. Analysis of natural gas by gas chromatography – reduction of correlated uncertainties by normalisation, J. Chromatogr. A. 2004, 1040 pp. 215-225
- [86] Evaluation of measurement data - Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” - Propagation of distributions using a Monte Carlo method, Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 101:2008 (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML), 82+viii p.
- [87] Mullins E. Statistics for the Quality Control Chemistry Laboratory, Royal Society of Chemistry (Cambridge, U.K.), 456 p.(2003), Chapter 1 - Variability in Analytical Measurements pp. 19-20
- [88] Humphreys A.E. ed. British Gas Data Book volume 2 - Substitute Natural Gas, section 9.2.3, Limits of Flammability in Air (Jul. 1976), 6 p.
- [89] Silver L. The Purging of Gas Plant and Holders. Gas J, 1947, pp. 317-9
- [90] Spiers H.M. Calculation of the Maximum Temperature of Gas Flames, in Technical Data on Fuel (6th edition 1961), pp.96-97
- [91] Jaeschke M., Humphreys A.E. Standard GERG Virial Equation for Field Use, Groupe Europeen de Recherches Gazieres, Tech. Monograph No. GERG tM5 (1991), 173+xi p., also printed as Fortschritt-Berichte 6 no.266 (1992)
- [92] ISO 12213-3:2006, Natural gas – Calculation of compression factor – Part 3: Calculation using physical properties
- [93] ISO 15403-1:2006, Natural gas – Natural gas for use as a compressed fuel for vehicles – Part 1: Designation of the quality
- [94] ISO/TR 22302:2014, Natural gas – Calculation of methane number
- [95] Humphreys A.E. Calculation of the calorific value of coal, British Gas London Research Station Technical Report T627 (Dec. 1983), 4 p.
- [96] BS 8609:2014, Natural gas – Calculation of carbon dioxide emission factors from composition

- [97] Span R., Wagner W. Equations of state for technical applications. II. Results for non-polar fluids, *Int. J. Thermophys.* 2003, 24 (1) pp. 41-109
- [98] Aleksandrov I.S., Gerasimov A. A., Grigor'ev B.A. Using fundamental equations of state for calculating the thermodynamic properties of normal undecane, *Therm. Eng.* 2011, 58 (8) pp. 691-698
- [99] Lemmon E.W., Huber M.L. Thermodynamic properties of n-Dodecane, *Energy Fuels* 2004, 18 pp. 960-967
- [100] Lemmon E.W., Ihmels E.C. Thermodynamic properties of the butenes. Part II. Short fundamental equations of state, *Fluid Phase Equilib.* 2005, 228-229 pp. 173-187
- [101] Gedanitz H., Davila M.J., Lemmon E.W. Speed of sound measurements and a fundamental equation of state for cyclopentane, *J. Chem. Eng. Data* 2015, 60 (5) pp. 1331-1337
- [102] Zhou Y., Liu J., Penoncello S.G., Lemmon E.W. An equation of state for the thermodynamic properties of cyclohexane, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2014, 43 (4) 043105
- [103] Thol M., Lemmon E.W., Span R. Equation of state for benzene for temperatures from the melting line up to 725 K with pressures up to 500 MPa, *High Temp. High Press.* 2012, 41 (6) pp. 467-486
- [104] Zhou Y., W u J., Lemmon E.W. Thermodynamic properties of o-xylene, m-xylene, p-xylene and ethylbenzene, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2012, 41 (2) pp. 1-26
- [105] De Reuck K.M., Craven R.J.B. *International Thermodynamic Tables of the Fluid State - 12, Methanol*, IUPAC Commission on Thermodynamics, Blackwell Scientific Publications, London, 1993
- [106] Span R., Wagner W. Equations of state for technical applications. III. Results for polar fluids. *Int. J. Thermophys.* 2003, 24 (1) pp. 111-162
- [107] Wagner W., De Reuck K.M. *International Thermodynamic Tables of the Fluid State - 9, Oxygen*, IUPAC Commission on Thermodynamics, Blackwell Scientific Publications, London, 1987
- [108] Schmidt R., Wagner W. A new form of the equation of state for pure substances and its application to oxygen, *Fluid Phase Equilib.* 1985, 19 pp. 175-200
- [109] Boys C.V., Hyde C.G., Jones M.W. *Gas Calorimetry - The Determination of the Calorific Value of Gaseous Fuels*, Ernest Benn Ltd, London, First Edition, 1932
- [110] Sayer C.F., Schley P. personal contacts within ISO TC 193/SC1/WG18
- [111] Armstrong G.T. Calculation of the Heating Value of a Sample of High Purity Methane for Use as a Reference Material, U.S. Dept of Commerce, NBS Tech. Note 299 (Dec. 1966), 19 p.

- [112] Armstrong G.T., Domalski E.S., Minor J.I.jr. Standard Combustion Data for the Fuel Gas Industry, Proc. AGA Oper. Sec., paper number 72-D-76 (1972), pp. D74-87
- [113] Armstrong G.T., Jobe T.L. jr. Heating Values of Natural Gas and its Components: Conversion of Values to Measurement Bases and Calculation of Mixtures, ASTM Special Tech. Pub. STP 809 (Philadelphia, 1983, eds. J.S. Clark and S.M. DeCorso), pp. 314-334
- [114] Hall K.R. Natural Gas Properties Calculations from Composition, Proc. IGT Symposia on Natural Gas Energy Measurement, Chicago (Aug. 1985 and April-May 1986), Elsevier Appl. Sci. Pub. (London, 1987, eds. A. Attari and D.L. Klass), pp. 9-17
- [115] Hall K.R., Yarborough L., Lindsay R., Kilmer J., Fling W. Calculation of Gross Heating Value for a Saturated Gas from Compositional Analysis, Proc. 1st Int. Congress on Natural Gas Quality, Groningen (April 1986), Elsevier Sci. Pub. b.v., (Amsterdam, 1986, ed. G.J. van Rossum), pp. 95-100
- [116] LNG Measurement – A User's Manual for Custody Transfer. (D. Mann, General Editor), 1st edition (1985), U.S. Dept. of Commerce, NBSIR 85-3028, sections 1.2-1.4
- [117] GIIGNL LNG Custody Transfer Handbook. Third Edition, 2011
- [118] ESDU Data Item 82030, Fire Hazard Properties: Flash Points. Flammability Limits and Ignition Temperatures, Engineering Sciences Data Unit, 1982

УДК 662.767:544.031:006.354

МКС 75.060

Ключевые слова: природный газ, вспомогательная информация, вычисление, физические свойства, молярная доля, молекулярный вес, теплота сгорания, плотность, относительная плотность, число Воббе, коэффициент сжимаемости
