**Документация для разработанного модуля расчета трехфазного равновесия по уравнению состояния Пенга-Робинсона (+энтальпия, дроссель, фазовая кривая)**

**Назначение:** расчет трехфазного равновесия углеводородной смеси при заданных термобарических условиях с определением долей фаз, их составов и основных физико-химических свойств по уравнению состояния Пенга-Робинсона.

**Описание модуля:** модуль разработан на языке программирования Python 3.8 c использованием оригинальной методики расчета.

**Входные данные:**

1. Импортируемые библиотеки:
   1. matplotlib.pyplot
   2. math
   3. SQLite\_sub
   4. thermo
2. Импортируемые другие файлы:
   1. Components.py
   2. interaction\_parameters.py
   3. SQLite\_sub.py
   4. db
   5. pr.json
3. Исходные данные для расчета модуля:
   1. Названия компонентов из базы db из колонки «name»
   2. Температура потока,
   3. Давление потока, кПа
   4. Расход потока, кг/ч
   5. Указание полярных компонентов ‘+’ (вода, метанол…)
   6. Указание типа вводимой концентрации (мольная или массовая: ‘mol’, ‘mass’)
   7. Ввод концентраций компонентов (в долях или в %)
   8. Выбор типа сепаратора – двухфазный (‘2’) или трехфазный (‘3’).

**Перед началом работы:**

1. Поместить файл pr.json в папку C:\Programs\WPy64-3890\python-3.8.9.amd64\Lib\site-packages\thermo\Interaction Parameters\ChemSep
2. Поместить файл interaction\_parameters.py в папку C:\Programs\WPy64-3890\python-3.8.9.amd64\Lib\site-packages\thermo

**Описание методики расчета:**

1. Происходит инициализация «\_\_**init\_\_**» основных величин. Подгружаются введенные руками значения из пункта «с» входных данных (выше), а также вспомогательные списки и коэффициенты, которые будут использованы далее. Название величин отражено в пояснении справа.

В этом же пункте происходит добавление компонентов по имени из базы SQL «bd» путем работы модуля Components.py, который извлекает из базы основные константы указанных компонентов – молярные массы, критические температуры и давления, ацентрические факторы, коэффициенты полинома для расчета энтальпии, теплоемкости и ДНП по Антуану, CAS номера компонентов и энтальпия образования компонентов.

1. Происходит инициализация **бинарных коэффициентов** путем вызова функции IPDB.get\_ip\_asymmetric\_matrix из пакета thermo. В ней указывается пакет, для которого нужны бинарные коэффициенты – «ChemSep PR», список list CAS номеров компонентов, тип извлекаемой величины – «kij» и температура системы в Кельвинах. Температура здесь нужна не для того, чтобы изменять бинарные коэффициенты в зависимости от температуры системы, а для проверки, можно ли пользоваться бинарным коэффициентов при этой температуре – для некоторых пар компонентов есть ограничения по верхней и нижней температуре использования.

Мною был внесены изменения в файл pr.json, откуда берутся бинарные коэффициенты. В частности, я занес туда все бинарные коэффициенты из HYSYS для пар углеводородов от С1-С16 (включены изо-С4 и изо-С5 помимо нормальных), азот, углекислый газ, сероводород, аммиак, водород, вода, метанол.

В файл interaction\_parameters.py была добавлена проверка наличия бинарного коэффициента пары с учетом разного положения CAS номеров. В json файле экспорт пары осуществляется по совпадения строки str, например, ’74-82-8 74-84-0’. В оригинальном файле из пакета thermo искалось только такое совпадение, однако если str имеет название ’ 74-84-0 74-82-8’, то бинарник не находился, хотя пара та же, поэтому я внес проверку обратной строки, чтобы в этом случае коэффициент находился.

Если коэффициента между парой нет в базе, то автоматически поставится 0.

1. Основная методика начинается в функции «**Calculation**».

Во-первых, проверяется, внесены концентрации мольные или массовые. Так как расчет ведется в мольных, то автоматически будет сделан перевод на мольные, если были введены массовые.

1. Далее проверятся, равна ли сумма введенных концентраций 1. Если нет, или если вводились проценты от 0 до 100, то состав пересчитается к долям 1.
2. На первом этапе необходимо рассчитать двухфазное равновесие газ – углеводородный конденсат, без воды. Поэтому вода на данном этапе убирается из потока, ее концентрация становится равной 0, состав потока снова пересчитывается к 1, а удаленная вода, кмоль/ч, записывается на будущее. При этом если воды нет в потоке или ее доля равна 1, то она само собой не удаляется. В обоих случаях рассчитывается мольный расход потока делением на молярную массу потока.
3. Для расчета погрешности определения констант равновесия для первого двухфазного равновесия углеводородов и последующих двухфазных с водой, необходимо использовать разные методики. Для первого двухфазного она считается путем складывания ошибки между разностью констант равновесия компонентов на предыдущем и текущем этапе, а для последующих с водой путем измерения суммы ошибки при отклонении отношения фугитивностей от 1 (функция «**calc\_pogr**»). Поэтому для разделения расчетов на первом этапе переменная self.step = '1', далее она станет равной ‘2’.
4. В модуле «**pred\_calculation»** осуществляется пересчет введенных температур и давлений в Па и К, рассчитываются приведенные температуры и давления и считается первое приближение констант равновесия по Вильсону:

,

где ацентрический фактор компонента.

1. В модуле «**PR\_calc»** непосредственно осуществляется расчет по уравнению Пенга-Робинсона первого двухфазного равновесия углеводородов при вызове функции **«\_calculation»**.
2. В функции «**calc\_x\_y()**» сначала рассчитывается количество фаз по функции «**FazeCalc**»:

,

.

В зависимости от рассчитанных значений, может быть несколько сценариев:

а) если , то в системе присутствует только жидкая углеводородная фаза и доля отгона равна 0, соответственно , ;

б) если , то в системе присутствует только газовая фаза и доля отгона равна 1, соответственно , ;

в) если и , то в системе присутствует две фазы – газовая и углеводородная жидкая и доля отгона находится между 0 и 1;

г) если , то система находится в состоянии кипения и доля отгона находится между 0 и 1;

д) если , то система находится в состоянии конденсации и доля отгона находится между 0 и 1.

Для сценариев в)-д) долю отгона можно рассчитать итерационно по уравнению Рэшфорда-Райса по формуле в функции «**Rashford\_Rice**»:

*.*

После рассчитанной доли отгона, рассчитывается первое приближение состава фаз по формулам:

,

.

После этого, у нас есть начальные составы фаз и доля отгона.

1. В функции «**calc\_Ab\_Bp**» рассчитываются вириальные коэффициенты по формулам:

,

,

где универсальная газовая постоянная, Дж/моль;

критическая температура соединения, К;

критическое давление соединения, Па.

Температурная зависимость приведена в формуле:

Параметр рассчитывается по формуле:

при

при

Для расчета кубической формы уравнения, необходимо рассчитать коэффициенты кубического уравнения по формулам:

,

.

При этом для смесей углеводородов, параметры и рассчитываются по правилам смешения в функциях «**calc\_Av\_Bv**» и «**calc\_Al\_Bl**», рассчитанным по формулам:

,

,

где мольная доля компонента;

коэффициент бинарного взаимодействия между двумя компонентами;

параметры уравнения состояния для индивидуальных компонентов,

число компонентов в системе.

1. После расчет коэффициентов Аv, Bv для паровой фазы и Al, Bl для жидкой фазы, можно приступать к расчету кубического уравнения Пенга-Робинсона, имеющего вид:

Кубическое уравнение решается формулой Виетта в функции «**calcCubeExp**»:

.

Для газовой фазы коэффициент фугитивности будет равен максимальному значению из трех корней – , а для жидкой фазы минимальному из трех корней – .

При этом если или в процессе итерационного расчета примут значение 1, то расчет прекращается и выводится в качестве результатов расчета двухфазного равновесия текущая доля отгона и составы фаз.

Для сравнения корней (больше/меньше), в случае расчета нужно найти максимальное из трех, поэтому все корни ‘null’ я превращаю в 0, в случае расчета нужно найти минимальное значение, поэтому все ‘null’ я превращаю в 1.

Стоит отметить, что значения Zv и ZL должны быть больше 0 и меньше 1. 1 говорит о том, что доля соответствующей фазы равна 1 и нет смысла считать равновесие и фугитивности – система однофазна. Если минимальный корень ZL равен 0, то я превращаю его в 1, чтобы расчет остановился.

1. Таким образом, если на 11 этапе , то далее приходим к расчету фугитивностей в функцию «**calc\_Fiv\_Fil**»:

,

,

,

.

Здесь выше в функции считается суммы , а потом снова, по аналогии как в пункте 10, считаются коэффициенты А и В кубического уравнения.

1. Наконец, считаются заново константы равновесия в функции «**calcK\_PR**» по формуле:

.

1. Расчет идет до тех пор, пока погрешность, рассчитываемая в функции «**calc\_pogr**», не станет меньше 0,0001.

Расчет погрешности на этапе расчета двухфазного первого равновесия идет именно по этой формуле выше, так как на данном этапе self.step = '1'.

Таким образом, на текущем этапе мы получили состав газовой и углеводородной конденсатной фазы, а также их доли.

1. Далее переходим к функции «**proverka\_phase**». Расчет погрешности констант здесь уже определяется по другой методике, поэтому self.step сразу принимает значение 2.

Для начала записываются вспомогательные величины для расчета энтальпии. Так как несколько раз далее будет рассчитываться двухфазное равновесие, надо зафиксировать текущие параметры уравнения для будущего расчета энтальпии, чтобы заново не пересчитывать по второму кругу.

Далее записываются в соответствующие словари основные параметры потоков по ключам. Так как, опять же, равновесие будет еще несколько раз пересчитываться, то необходимо запоминать, какой состав был рассчитан ранее, поэтому я записываю и переписываю каждый раз, когда посчитал новое равновесие и обновил состав потока.

Все основные величины рассчитываются очевидно и по аддитивности.

Плотность рассчитывается из соображений мольного объема по формулам:

,

*,*

где p – давление, Па,

мольный объем, моль/м3;

T – температура, К;

;

рассчитанная по уравнению сжимаемость (Zv и ZL).

Так как размерность мольного объема моль/м3, то необходимо делить его на 1000 для получения кмоль/м3, а далее умножать на молярную массу потока с размерностью кг/кмоль (г/моль).

*На данный момент, более-менее адекватно рассчитывается только плотность газа через расчет Zv и , плотность жидкой и водной фазы должна считаться также, однако цифры не совсем адекватные.*

*Считать плотность жидкой и водной фазы можно только аддитивностью при стандартной плотности компонентов при какой-то температуре, однако при рабочей температуре она будет другой + в составе есть компоненты, которые могут быть растворены в виде газовой фазы, поэтому я не реализовывал этот момент в текущей версии модуля.*

1. Далее проверяется, нулевое или нет значение расхода удаленной ранее воды, если нулевое, значит воды и не было в составе исходной смеси и мы уже посчитали двухфазное равновесие, расчет закончен, все основные параметры потоков газа и конденсата записаны в словари ранее.

Если вода есть, то начинается проверка, выпадает ли она в отдельную фазу.

Если в первом равновесии доля отгона не 0 и не 1, значит существует уже две фазы.

Для начала, переходим в функцию «**calculation\_gw**», смешиваем ту воду, которую мы удаляли, к расходу газа, пересчитываем составы потока с учетом добавления воды и увеличения расхода.

Далее, считается первое приближение констант равновесия, но уже не по Вильсону, а по формуле:

.

Для полярных компонентов, определяется сколько их (считается количество ‘+’ в списке polar) и на каком они месте в списке компонентов. Далее конкретно для этих позицией первое приближение констант равновесий считается по уравнению Антуану – по полиному рассчитывается ДНП компонента и делением на давление системы получается константа равновесия:

где константы уравнения Антуана для компонентов.

Далее, абсолютно по такому же принципу считается, как и первое равновесие, считается равновесие газ-вода, по пунктам 8)-13).

Как уже было сказано выше, погрешность здесь считается иначе, по формуле:

.

1. После расчета равновесия газ-вода может быть два варианта – доля отгона 1, значит воды было мало и она полностью растворилась в газе, поэтому состав газа просто пересчитывается с учетом добавленной воды и расчет окончен, в системе опять же две фазы.

Если доля отгона от 0 до 1, значит вода выпала в отдельную фазу, при этом забрав из газа часть полярных молекул (спирты и тд). Состав и расход газа актуализируется и больше не меняется, а выпавшая вода на следующем этапе смешивается с выпавшим при первом равновесии конденсатом и считается все тоже самое, что и для равновесия газ-вода, только в функции «**calculation\_nw**».

Если вода выпала и в этом случае, то в системе три фазы – газ записан ранее, в этом пункте актуализируются составы и расходы воды и конденсата. Стоит отметить, что все переменные с пометкой здесь относятся к конденсату, с пометкой к водной фазе.

1. Таким образом, в зависимости от долей отгона, считаются разные сценарии и составы фаз, все варианты равновесий отражены на рисунке 1 и прописаны в алгоритме в функции «**proverka\_phase**».

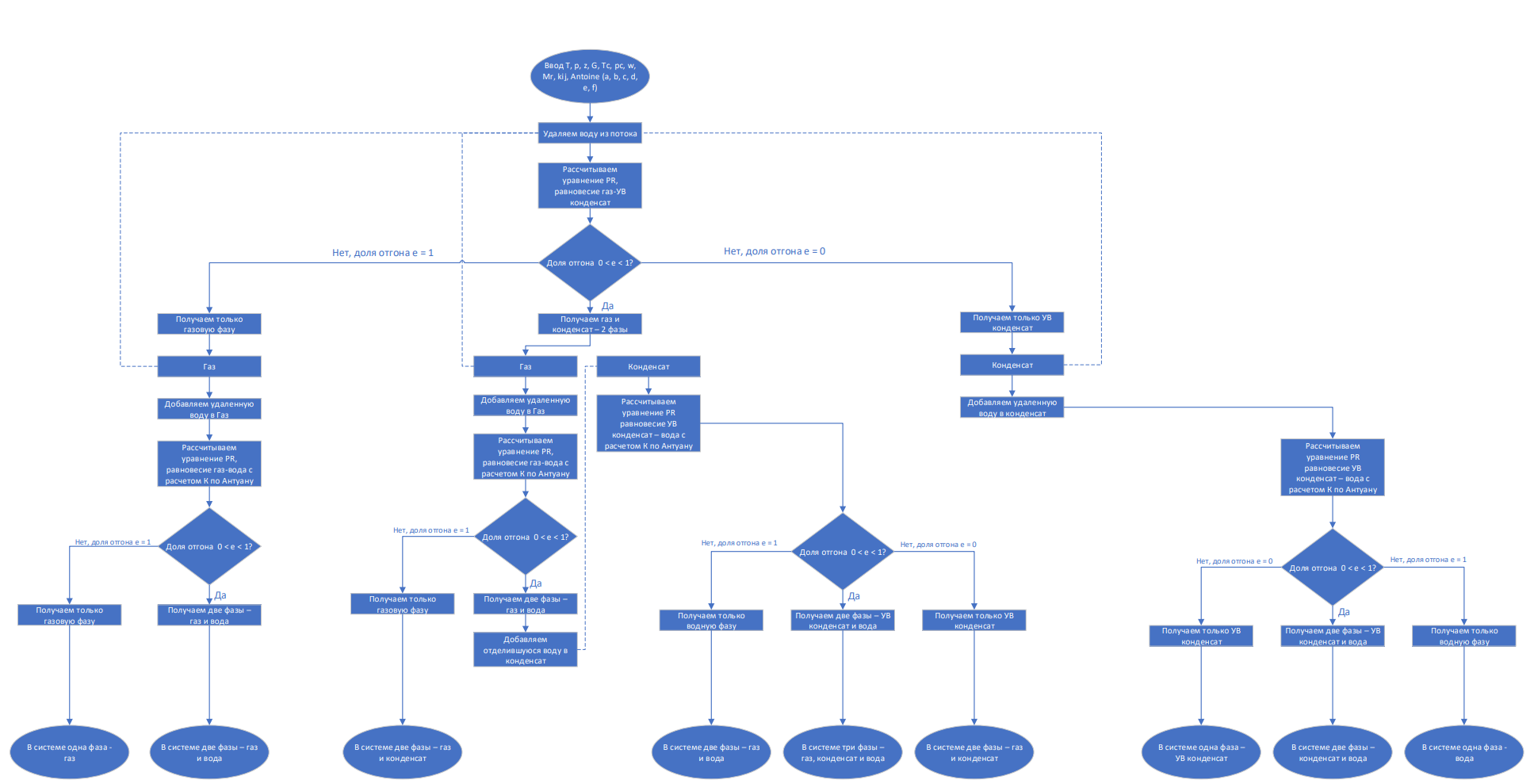


Рисунок 1 – Возможные варианты равновесий в пункте «**proverka\_phase**»

1. Таким образом, посчитаны составы фаз и их мольные и массовые расходы, плотности, молярные массы.
2. Далее мы пересчитываем мольные доли всех фаз по их мольным расходам. Если какой-то фазы нет, то ее расход зануляется, это проверяется выше, есть ли ключ «мольный расход» в словаре. Если его нет, значит расход этого потока не записывался, потому что его нет.

Такая же история ниже для массового расхода.

1. Далее, если был указан трехфазный сепаратор, то расчет равновесия окончен. Если двухфазный, то проверяется, что есть обе жидкие фазы. Если все три условия выполняются, то водная фаза просто добавляется к конденсату и по аддитивности пересчитываются все величины в зависимости от долей обеих фаз.

*Расчет трехфазного равновесия по ПР закончен, в самом низу, если доля фазы не нулевая, принтом выводится словарь с основными записанными значениями фазы.*

**Расчет энтальпии потока**

1. Энтальпия считается только после рассчитанного равновесия введенного потока с определением составов и количества фаз.

Энтальпия потока в HYSYS считается через три составляющих, приведенных в формуле:

,

где массовая энтальпия потока, кДж/кг;

энтальпия идеального газа, кДж/кг;

энтальпия функции передачи, кДж/моль.

энтальпия образования вещества при 298,15 К и 1 атм, кДж/моль;

молярная масса потока, кг/кмоль.

1. находится по полиному для расчета энтальпии газа по формуле:

,

,

где изобарная теплоемкость идеального газа, кДж/кг;

коэффициенты полинома для расчета теплоемкости идеального газа, взяты ранее из базы SQL.

1. берется из базы SQL для каждого вещества.
2. рассчитывается через уравнение состояния по формуле [29]:

.

Расчет энтальпии смеси углеводородов проводится по следующему алгоритму в функции «**H\_calc**»:

1. Состав исходной смеси обнуляется и последовательно каждый компонент принимает долю в исходной смеси, равную 1. Рассчитывается уравнение Пенга Робинсона для каждого отдельного компонента и считается его энтальпия по формулам, приведенным выше. То есть для каждого компонента мы находим ;
2. После того, как мы получим энтальпии для каждого компонента, мы заново рассчитываем уравнение Пенга-Робинсона с исходным составом (записан в словарь «ishod\_sm['zi']») и по правилу аддитивности находим энтальпию каждой фазы путем умножения доли компонента в фазе на его энтальпию, рассчитанную в первом пункте ;
3. Наконец, у нас есть энтальпии трех фаз, по правилу аддитивности умножаем энтальпию фазы на ее *массовую* долю в смеси и получаем энтальпию потока, которой можно пользоваться для расчетов вспомогательного оборудования. Массовые доли находятся делением массового расхода фазы на сумму массовых расходов всех трех фаз.

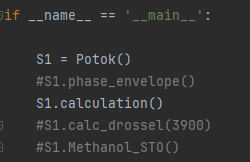
**Расчет дросселя**

1. После расчета фазового равновесия считается энтальпия потока.
2. Далее, мы снижаем давление системы до необходимого и заново рассчитываем равновесие и энтальпию. При такой же температуре и сниженном давлении значение энтальпии потока увеличится.

Соответственно, нам нужно итерационно понижать температуру\* и на каждом шаге пересчитывать равновесие и энтальпию до тех пор, пока мы не дойдем до температуры, при которой энтальпия не станет равной изначальной до снижения давления, так как процесс изоэнтальпийный и энтальпия не должна меняться.

\*При понижении температуры энтальпия уменьшается.

Новое давление задается в скобках при активации этого расчетного модуля внизу, либо во вкладке с расчетом метанола.





**Расчет фазовой кривой**

1. Выставляется давление системы 201 кПа и температура минус 150 (можно и ниже, но расчет дольше)
2. Создаются основные списки для записи координат фазовой кривой и критической точки
3. Удаляются из исходного потока полярные компоненты в функции «**polar\_delete**» – находится позиция полярных компонентов и их число. Их расходы вычитаются из расхода исходного потока. Составы пересчитываются под новый расход. Добавлено исключение, чтобы не выкинуть азот и углекислый газ, если они будут указаны как полярные.
4. Далее, начиная с давления 201 кПа, с шагом 500 кПа до 6000 кПа и с шагом 100 кПа после 6000 кПа, до 12000 кПа считается равновесие по Пенгу Робинсону (без проверки на третью фазу, так как их максимум две) путем итерационного увеличения температуры от минус 150 до плюс 50 с шагом +1 градус на каждом шаге давления.

Суть в том, чтобы найти такой интервал, внутри которого доля отгона будет не равна 0 и 1, то есть существует двухфазная зона. Если доля отгона не 0 и не 1, то записываются в списки пары температур и давлений. Далее, так как при одном давлении есть две температуры – одна соответствует линии кипения, другая линии конденсации, надо из большого числа точек при определенном давлении вытащить минимальную и максимальную температуру, то есть границы фазовой кривой, и на каждом шаге давления помещать новые точки по температуре и давлению в начало и конец списка, чтобы далее python правильно построил кривую от начало до конца, а не соединял при каждом давлении две точки температуры прямой линией. Для этого тут операции insert, которые заполняют список для графика в виде:

p = [201, 701…701, 201]

T = [-120, -118…-56, -58]

Без этой операции заполнение будет идти следующим образом:

p = [201, 201, 701, 701]

T = [-120, -58, -118, -56]

И график будет представлять собой набор прямых линий внутри фазовой кривой, без ее границы.

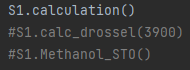
1. Далее, идет немного обратный процесс для поиска критической точки. Мы на каждом шаге температуры повышаем давление и ищем ту точку, при которой впервые доля отгона становится 1, то есть термобарические условия, соответствующие критической точке. Как только появится первая пара давлений при определенной температуре, расчет остановится. Давления будет два, так как сначала мы пересечем низ фазовой кривой, где она начинает загибаться, а потом верх. Нам нужен именно верх, поэтому берем максимальные значения температуры и давления из полученного списка.

Найденная точка окажется выше фазовой кривой по давлению, поэтому далее мы найдем, какому давлению на фазовой кривой соответствует эта температура критической точки и поместим ее на фазовую кривую (то есть просто сделаем проекцию точки на кривую).

Таким образом, будет найдена критическая точка.

**Расчет подачи метанола по СТО Газпром 3.1-3-010-2008**

* + 1. Расчет подачи метанола запускается при активации вкладки внизу «**Methanol\_STO**»:



Формула из СТО для расчета подачи метанола (точка защиты ниже – точка после дросселя/ТДА/теплообменника, где предполагается выпадение гидратов):

,

где расход метанола для ингибирования гидратообразования, кг/1000 м3 газа;

концентрация метанола в ВМР до точки защиты и необходимая концентрация метанола в точке защиты для ингибирования гидратообразования соответственно, %масс.;

концентрация подаваемого метанола, %масс.;

влагосодержание газа до точки защиты и после охлаждения, соответственно, кг/1000 м3 газа;

содержание метанола в газовой фазе до и после точки защиты, кг/1000 м3 газа;

содержание метанола в жидкой углеводородной фазе до и после точки защиты, кг/1000 м3 газа.

* + 1. Расчет подачи осуществляется точь-в-точь по алгоритму СТО Газпром 3.1-3-010-2008. Единственное исключение – там в качестве входных данных по концентрации ВМР на входе и доле конденсата на входе и выходе предполагается ввод лабораторных данных, здесь же количество и составы ВМР и конденсата считаются по уравнению Пенга Робинсона из равновесия газа до и после узла охлаждения.
    2. После расчета равновесия газа, записывается его состав, коэффициент сжимаемости и, температура, С, и давление, кПа, до точки защиты.
    3. Рассчитывается стандартный расход газа, ст. м3/ч (при 25 и 101,3 кПа) через мольный объем газа при стандартных условиях, равный 24,465 л/моль. Соответственно кмоль/ч переводится в моль/ч, считается количество л/ч и делится на 1000 для получения м3/ч.
    4. Если в исходной смеси есть конденсат (его доля не равна 0), то импортируется из потока молярная масса и рассчитывается конденсатосодержание в потоке, кг/1000 ст. м3. Если его нет, то принимается равным 0.
    5. Если в исходной смеси есть ВМР (его доля не равна 0), то импортируется из потока его расход, кг/ч, и считается массовая концентрация метанола в воде.
    6. Далее определяется средняя плотность газа по алгоритму, представленному в пункте А. 2.1, но с модификацией методики по алгоритму Калашникова (приложен в файлах). Модификация методики, приведенная в этой статье, ближе бьется с HYSYS. Эти плотности приведены в таблице 3 статьи для компонентов.
    7. Далее, собственно, считается дросселирование газа и определяется конечная температура газа после дросселя. В процессе дросселирования как раз пересчитывается уравнение ПР и получается набор данных в точке защиты, а именно выше доля конденсата и другой коэффициент сжимаемости.
    8. Вводим концентрацию подаваемого метанола перед точкой защиты (95-100 % масс.)
    9. По аналогии с выше пересчитываем расход газа и его конденсатосодержание.

Таким образом, на данном этапе у нас есть набор переменных и набора вспомогательных величин для определения влагосодержания и растворимости метанола в газе и конденсате.

* + 1. Рассчитываем температуру гидратообразования по методике А.2.1 СТО Газпром с модификациями, приведенными в статье Калашникова. Для начала в зависимости от средней плотности находим коэффициенты k и, по его модификации является постоянной величиной. После этого рассчитываем уравнение (3) статьи и находим 2 корня, наибольший из них будет равен температуре гидратообразования.
    2. Далее, определяем необходимый перепад температуры, который нужно создать для ингибирования гидратообразования. То есть разность между текущей температурой и температурой гидратообразования. Если перепад больше 0, значит гидраты выпадут и нужно считать расход ингибитора, если меньше 0, значит температура газа выше температуры гидратообразования и гидраты не выпадут.
    3. По формулам (7.6 – 7.9) СТО Газпром итеррационно находится концентрация метанола в точке защиты, %масс.
    4. По формулам (7.10-7.20) СТО Газпром рассчитываются коэффициенты активности, активности и влагосодержания газа до и после точки защиты .
    5. По формулам (7.21-7.25) СТО Газпром рассчитывается растворимость метанола в газе до и после точки защиты .
    6. По формулам (7.26-7.29) СТО Газпром рассчитывается растворимость метанола в конденсате до и после точки защиты .
    7. Собственно, все найденные ранее величины подставляются в формулу и считается расход метанола G. Если расход получился меньше 0, то значит подавать его не требуется (такое может произойти по причине: конц-я метанола до точки защиты больше, чем его надо в точке защиты, т.е. ; различные сценарии, при которых после охлаждения влагосодержание газа станет больше (если воды изначально было мало и подаваемый раствор метанола ее добавил в систему), если растворимость метанола в газе станет меньше в точки защиты – все это приведет к появлению отрицательных множителей в уравнении расчета расхода метанола и появлению отрицательной концентрации.

**Примечание:** описанные в пункте 17 замечания достаточно актуальны. По моему опыту, растворимость метанола в конденсате может играть огромную роль в определении конечного расхода метанола и быть сильно больше той, что насчитал хайсис. Второй момент, как я описывал выше, отрицательные множители могут появляться достаточно часто, брать модуль от этих величин не считаю целесообразным, так как физически это уравнение показывает мат. баланс по метанолу в системе и в этих случаях он как бы убывает из газа за счет фазовых переходов. Авторы СТО Газпром никак не комментируют эти моменты, поэтому с определением расхода здесь надо следить внимательно и проверять на адекватность получаемые числа (экспертным мнением или сравнением с HYSYS).