МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 34898— 2022 (ISO/TR 29922:2017)

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

Вспомогательная информация для вычисления физических свойств

(ISO/TR 29922:2017, Natural gas — Supporting information on the calculation of physical properties according to ISO 6976, MOD)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2022

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и 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 Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 052 «Природный и сжиженные газы» на основе официального перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 5 документа, который выполнен Федеральным государственным бюджетным учреждением «Российский институт стандартизации» (ФГБУ «РСТ»)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 052 «Природный и сжиженные газы»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 сентября 2022 г. № 154-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 октября 2022 г. № 1086-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 34898—2022 (ISO/TR 29922:2017) введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2023 г. с правом досрочного применения

5 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному документу ISO/TR 29922:2017 «Природный газ. Вспомогательная информация для вычисления физических свойств согласно ISO 6976» («Natural gas — Supporting information on the calculation of physical properties according to ISO 6976», MOD) путем изменения отдельных фраз (слов, ссылок), которые выделены в тексте курсивом, а также исключения рекламной и коммерческой информации, выходящей за рамки рассмотрения настоящего стандарта, и приведения в структурном элементе «Библиография» порядка нумерации документов в соответствие с порядком ссылок в тексте стандарта.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного документа для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6).

Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном документе, приведены в дополнительном приложении ДА

6 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»

© ISO, 2017
© Оформление. ФГБУ «РСТ», 2022



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

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Обозначения и сокращения 2
4.1 Величины 2
4.2 Нижние индексы 3
4.3 Верхние индексы 4
4.4 Сокращения 4
5 Энтальпия сгорания идеального газа и ее зависимость от температуры 4
5.1 Общие положения 4
5.2 Стандартная энтальпия сгорания при температуре 25 °С 5
5.3 Стандартная энтальпия сгорания при других температурах 5
5.4 Формула для энтальпии идеального газа 6
5.5 Поясняющие примеры 6
5.6 Неопределенность энтальпии сгорания 7
6 Неидеальность: зависимость энтальпии сгорания реального газа от давления 8
6.1 Общие положения 8
6.2 Формула для поправки на энтальпию 9
6.3 Оценка поправки на энтальпию 10
6.4 Вывод 11
7 Неидеальность: влияние коэффициента сжимаемости на объемную теплоту сгорания 11
7.1 Коэффициент сжимаемости 11
7.2 Вириальное уравнение состояния 12
7.3 Оценка коэффициента сжимаемости смеси 13
7.4 Ограничения модифицированного метода IGT-32 14
7.5 Неопределенность коэффициента сжимаемости 15
8 Количественное определение объемной неидеальности 15
8.1 Вторые вириальные коэффициенты чистых компонентов 15
8.2 Коэффициенты суммирования чистых компонентов 18
8.3 Коэффициенты сжимаемости постоянных газов 19
8.4 Неопределенности чистых компонентов 21
8.5 Неопределенность смеси 26
9 Другие данные 26
9.1 Атомные массы элементов 26
9.2 Состав и молекулярная масса сухого воздуха 29
10 Влияние водяного пара на теплоту сгорания 30
10.1 Общие положения 30
10.2 Исключенное влияние объема 31
10.3 Скрытый тепловой (энтальпийный) эффект 32
10.4 Влияние коэффициента сжимаемости 33
10.5 Сочетание влияний 33
10.6 Неизменная вода 34
10.7 Влияние влажного воздуха 34

11 Описание, обсуждение и выбор теплоты сгорания метана 36
11.1 Стандартная энтальпия сгорания 36
11.2 Производные теплоты сгорания 41
11.3 Сравнение калориметрических методик 44
12 Массовая теплота сгорания 46
12.1 Массовая теплота сгорания компонентов природного газа 46
12.2 Альтернативный (нестандартизованный) метод вычисления массовой теплоты сгорания . . . 46
13 Объемная теплота сгорания 49
13.1 Объемная теплота сгорания компонентов природного газа 49
13.2 Альтернативный (нестандартизованный) метод вычисления объемной теплоты сгорания . . . 50
14 Приближенные пересчеты между стандартными условиями 53
14.1 Коэффициенты пересчетов между метрическими стандартными условиями 53
14.2 Уравнения для пересчета между метрическими стандартными условиями 54
14.3 Выражение стандартных (опорных) давлений, отличных от единиц измерения в системе СИ, в метрических единицах 55
15 Математические и методологические вопросы оценки неопределенности 56
15.1 Общие положения 56
15.2 Входные данные 57
15.3 Неопределенность метода вычислений 58
15.4 Оценка коэффициентов чувствительности 59
16 Детальный вывод уравнений неопределенности в ГОСТ 31369 (см. также [1]) 61
16.1 Общие положения и допущения 61
16.2 Общая формулировка 62
16.3 Эффекты корреляций 63
16.4 Формулы неопределенности для основных свойств 65
16.5 Формулы неопределенности для свойств соединений 66
16.6 Повторяемость и воспроизводимость 73
17 Компьютерная реализация рекомендуемых методов 74
17.1 Скомпилированная программа на языке BASIC 74
17.2 Реализация в электронных таблицах 75
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном документе 77
Библиография 78

Введение

Как при международной, так и при внутригосударственной передаче природного газа, как правило, требуется точное определение как количества, так и качества газа, подлежащего коммерческой реализации. В *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) установлены методы вычисления свойств природного газа, характеризующие некоторые показатели его качества, а именно: высшую и низшую теплоты сгорания, плотность, относительную плотность, высшее и низшее число Воббе. Указанные методы обеспечивают алгоритмы вычисления свойств (включая неопределенности) природного газа любого состава, искусственного природного газа или аналогичного горючего газообразного топлива определенного состава, используемого при обычных стандартных условиях.

Настоящий стандарт является сборником различной технической информации, которая обосновывает и поясняет методы, представленные в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), но не используемые при его повседневной рутинной реализации. Настоящий стандарт изложен в виде базы информации, обеспечивающей техническую аутентификацию в полном объеме *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

Поправка к ГОСТ 34898—2022 (ISO/TR 29922:2017) Газ природный. Вспомогательная информация для вычисления физических свойств

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан | AZ | Азстандарт

(ИУС № 9 2023 г.)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

Вспомогательная информация для вычисления физических свойств

Natural gas. Supporting information on the calculation of physical properties

Дата введения — 2023—07—01
с правом досрочного применения

1 Область применения

Настоящий стандарт содержит техническую информацию, которая обосновывает и поясняет методы, приведенные в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), не применяемые пользователями непосредственно при его повседневной рутинной работе.

Каждое из основных положений настоящего стандарта касается конкретного аспекта методов вычисления физико-химических свойств природного газа, описанных в *ГОСТ 31369 (см. также* [*1*]), 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 использована нормативная ссылка на следующий межгосударственный стандарт:

ГОСТ 31369—2021 (ISO 6976:2016) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяют термины и определения, приведенные в *ГОСТ 31369 (см. также* [*1*]).

Издание официальное

4 Обозначения и сокращения

В настоящем стандарте использованы нижеприведенные обозначения.

4.1 Величины

a — индекс числа атомов углерода в обобщенных формулах молекул $C_aH_bN_cO_dS_e$;

b — индекс числа атомов водорода в обобщенных формулах молекул $C_aH_bN_cO_dS_e$;

c — индекс числа атомов азота в обобщенных формулах молекул $C_aH_bN_cO_dS_e$;

d — индекс числа атомов кислорода в обобщенных формулах молекул $C_aH_bN_cO_dS_e$;

e — индекс числа атомов серы в обобщенных формулах молекул $C_aH_bN_cO_dS_e$;

g — коэффициенты в уравнении для *B*;

h — молярная энтальпия, кДж · моль$^{-1}$;

k — коэффициент охвата;

m — количество наборов значений;

n — число определений в наборе значений;

p — давление (абсолютное), кПа;

q — точное вводное значение для вычисления *Y*;

r — коэффициент корреляции;

s — коэффициент суммирования;

t — температура по Цельсию, °С;

u(*Y*) — стандартная неопределенность *Y*;

u(*Y, Y'*) — ковариация *Y* и *Y'*;

w — повторяемость или воспроизводимость;

x — молярная доля;

y — неточная вводная величина для вычисления *Y*;

A — атомная масса, кг · кмоль$^{-1}$;

B — второй вириальный коэффициент, м^3 · моль$^{-1}$;

C — третий вириальный коэффициент, М^6 · моль$^{-2}$;

Cp — молярная изобарная теплоемкость, кДж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$;

D — плотность, кг · м$^{-3}$;

Đ — молярная плотность, моль · м$^{-3}$;

E — неслучайное (систематическое) смещение от истинного значения *Hc*, кДж · моль$^{-1}$;

F — функция, определяющая показатель *Y*;

G — относительная плотность;

Hc — молярная теплота сгорания (отрицательная энтальпия сгорания), кДж · моль$^{-1}$;

Hf — энтальпия образования, кДж · моль$^{-1}$;

Hm — массовая теплота сгорания, МДж · кг$^{-1}$;

Hv — 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, кг · кмоль$^{-1}$;

N — число компонентов в смеси, число входных значений для *y*;

Q — количество выделяемого тепла, кДж · моль$^{-1}$;

R — молярная (*универсальная*) газовая постоянная, кДж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$;

S — сумма молярных долей (равна 1);

T — термодинамическая (абсолютная) температура, К;

$U(Y)$ — расширенная неопределенность свойства Y;

V — молярный объем, м^3·моль$^{-1}$;

W — число Воббе (индекс Воббе), МДж·м$^{-3}$;

Y — обобщенный физико-химический показатель (свойство);

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 компонента;

ζ — нулевой параметр, имеющий ненулевую неопределенность;

η — единичный коэффициент, имеющий ненулевую неопределенность;

θ — $a + b/4$;

λ — случайный вклад в смещение от истинного значения Hc, кДж·моль$^{-1}$;

μ — дипольный момент, дебай;

ν — стехиометрический коэффициент;

ξ — относительная влажность;

τ — 100 К/T;

φ — молярное количество насыщенных продуктов сгорания на моль компонента;

ω — ацентрический фактор;

Λ_{1-9} — константы для Cp^o в формуле Aly-Lee;

Φ — функция, генерирующая третий член вириального разложения.

4.2 Нижние индексы

c — свойство в критической точке «газ—жидкость»;

g — значение для газа;

i — номер компонента, последовательный индекс (идентификатор компонента);

j — *номер компонента в матрице*, последовательный индекс (идентификатор компонента);

k — идентификатор компонента;

m — идентификатор компонента;

n — число измерений;

r — безразмерное значение с использованием значений критических свойств «газ—жидкость»;

s — значение в точке насыщения «пар—жидкость»;

w — значение для водяного пара;

G — высшая теплота сгорания или число Воббе;

N — низшая теплота сгорания или число Воббе;

air — воздух;

0 — стандартное (базовое) значение давления или температуры;

1 — стандартное состояние/условия сгорания;

2 — стандартное состояние/условия измерения.

4.3 Верхние индексы

^{o} — индекс для состояния идеального газа;
* — ненормализованное значение;
$^{+}$ — измененное значение.

4.4 Сокращения

В настоящем стандарте использованы следующие сокращения:

dry — сухой;
liq — жидкость;
ppm — количество частей на миллион (моль на миллион молей), млн$^{-1}$;
sat — насыщенный водяным паром;
vap — пар;
wet — влажный;
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);
UKAS — служба аккредитации Соединенного Королевства (Великобритания).

5 Энтальпия сгорания идеального газа и ее зависимость от температуры

5.1 Общие положения

Наиболее фундаментальными теплофизическими свойствами, необходимыми для вычисления теплоты сгорания природного газа или других газовых смесей, являются идеальные газовые (стандартные) энтальпии сгорания $(-Hc^{o})_{j}$ каждого из составляющих его видов молекулярных соединений при любой температуре, при которой, как считают, происходит горение, т. е. при стандартной температуре сгорания.

В *ГОСТ 31369—2021, подраздел 6.1 (см. также* [*1*]) указано, что каждая из этих величин $(-Hc^{o})_{j}$, численно равная соответствующей высшей теплоте сгорания идеального газа $(Hc)^{o}_{G}$ компонента *j,* изменяется, хотя и слабо, в зависимости от исходной температуры сгорания. Тем не менее наблюдаемое отклонение является значительным, и его не допускается игнорировать в тех высокоточных вычислениях, которые возможны благодаря условиям, приведенным в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

Теоретическую зависимость Hc^o от температуры практически невозможно описать простыми формулами, которые позволили бы пользователю определить Hc^o при любой произвольной исходной температуре сгорания. Поэтому значения $(Hc^o)_j$ для каждого отдельного вида молекулярных соединений *j*, указанных в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), приведены в *ГОСТ 31369—2021, таблица 3* (*см. также [1]*) 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 °С; 15 °С и 0 °С, соответственно).

Первая из этих температур 298,15 К является температурой, принятой IUPAC в качестве стандартной температуры для термохимии.

Значения Hc^o были тщательно отобраны для каждого химического соединения, перечисленного в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), при этой температуре (см. 5.2) и использованы в качестве основы для вычисления других температур, как указано в 5.3 и 5.4.

5.2 Стандартная энтальпия сгорания при температуре 25 °С

Кроме метана, для которого новая полная переоценка приведена в разделе 11, и для воды (значение незначительно изменено в соответствии с последними документами IAPWS (см. [*2*]), значения Hc^o (25), перечисленные в *ГОСТ 31369 (см. также* [*1*]), не отличаются от приведенных в [*3*]. Все значения, в свою очередь, заимствованы из стандартных справочных таблиц (см. [4]), основные источники указаны в [5] и в таблицах, опубликованных Исследовательским центром термодинамики (см. [6]).

Для тех компонентов, которые являются новыми и которые перечислены в третьем издании (см. [*1*]), а именно: *н*-ундекана, *н*-додекана, *н*-тридекана, *н*-тетрадекана и *н*-пентадекана, значения Hc^o (25) заимствованы без изменений (см. [6]).

5.3 Стандартная энтальпия сгорания при других температурах

Значения, перечисленные в *ГОСТ 31369—2021, таблица 3* (*см. также* [*1*]) для температур, отличных от температуры 25 °С, получены нижеприведенным образом.

Рассматривают 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 (например, для $a = 1$, $b = 4$, $c = d = e = 0$, соединение — CH_4).

$$C_aH_bN_cO_dS_e(g) + (a + b/4 - d/2 + e)O_2(g) = aCO_2(g) + b/2H_2O(\text{liq}) + c/2N_2(g) + eSO_2(g). \quad (1)$$

Исходя из данных по стандартной энтальпии сгорания при температуре 25 °С, Hc^o (25), значение $Hc^o(t)$ при другой температуре *t* для этого же вида молекул *j* затем определяют по формуле

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

или, что эквивалентно,

$$\left[-Hc^o(t)\right]_j = \left[-Hc^o(t_0)\right]_j + \sum_i \int_t^{t_0} \nu_i \cdot \left(Cp^o\right)_i dt, \quad (3)$$

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, используемой в качестве жидкости);

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

Суммируют по всем видам *i* (включая *j*), которые появляются в реакции сгорания (максимум шесть в общем случае).

Также можно 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, таким образом $\nu_2 = [a + (b/4) - (d/2) + e]$;

c) $i = 3$ — для образовавшегося углекислого газа, таким образом $\nu_3 = -a$;

d) $i = 4$ — для образовавшейся воды, таким образом $\nu_4 = -b/2$;

e) $i = 5$ — для образовавшегося азота, таким образом $\nu_5 = -c/2$, и

f) $i = 6$ — для образовавшегося диоксида серы, следовательно $\nu_6 = -e$.

Вычисление сводится к достаточному знанию или h^o, или, что эквивалентно, Cp^o как функции температуры для молекул вида j и для пяти «вспомогательных» веществ O_2, CO_2, N_2 и SO_2 (в газовой фазе) и жидкой воды.

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 дают возможность прямых вычислений $Hc^o(t)$, без обращения к полиномиальному выражению можно найти для нескольких из присутствующих компонентов (см. [7]) и в меньшей степени (см. [5] и [8]). Для компонентов, не упомянутых в этих источниках, использование полиномиальных выражений является действительно необходимым.

На протяжении многих лет для представления зависимостей h^o и Cp^o от температуры использовали несколько типов полиномиальных выражений. Для настоящего стандарта диапазон температур, в котором требуется изменение, довольно мал (максимум 25 °С). Частично вследствие этого весь второй член в правой части формул (2) и (3) предельно мал по сравнению с ведущим членом, и любая разумная формулировка должна давать по существу идентичные результаты для $Hc^o(t)$. Полиномы простой функциональной формы (см. [9]) (степенной ряд по абсолютной температуре T) или несколько более сложной модифицированной формы (см. [10]—[12]) доступны для широкого спектра молекулярных соединений.

Для предварительных исследований (см. [*3*]) вычисления для $Hc^o(t)$ проводили разными путями с целью подтверждения их эквивалентности. Существенных расхождений не выявлено, т. е. различия обнаруживали только на уровне сотых долей кДж/моль$^{-1}$ [второй знак десятичной дроби в *ГОСТ 31369—2021, таблица 3* (*см. также* [*1*]). 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 только для целей интерполяции в *ГОСТ 31369—2021, таблица 3* (*см. также* [*1*]).

Более сложная формула для вычисления $h^o(T)$ и $Cp^o(T)$ стала доступна в публикациях (см. [13]—[15]) несколько раньше подготовки второго издания (см. [*3*]), хотя в нем не использована, и воспроизведена для Cp^o в виде следующей формулы:

$$\frac{Cp^o(T)}{R} = \Lambda_1 + \Lambda_2 \cdot \left(\frac{\Lambda_3/T}{\sin(\Lambda_3/T)}\right)^2 + \Lambda_4 \cdot \left(\frac{\Lambda_5/T}{\cos(\Lambda_5/T)}\right)^2 + \Lambda_6 \cdot \left(\frac{\Lambda_7/T}{\sin(\Lambda_7/T)}\right)^2 + \Lambda_8 \cdot \left(\frac{\Lambda_9/T}{\cos(\Lambda_9/T)}\right)^2. \quad (4)$$

Эта формула, предполагающая использование гиперболических функций, приобрела большую популярность и была применена ко многим компонентам природного газа (см. [16]), которые дают значения констант Λ_{1-9} для каждого из этих компонентов. Кроме того, она включена в метод (см. [17] и [18]) для вычисления термодинамических свойств природного газа.

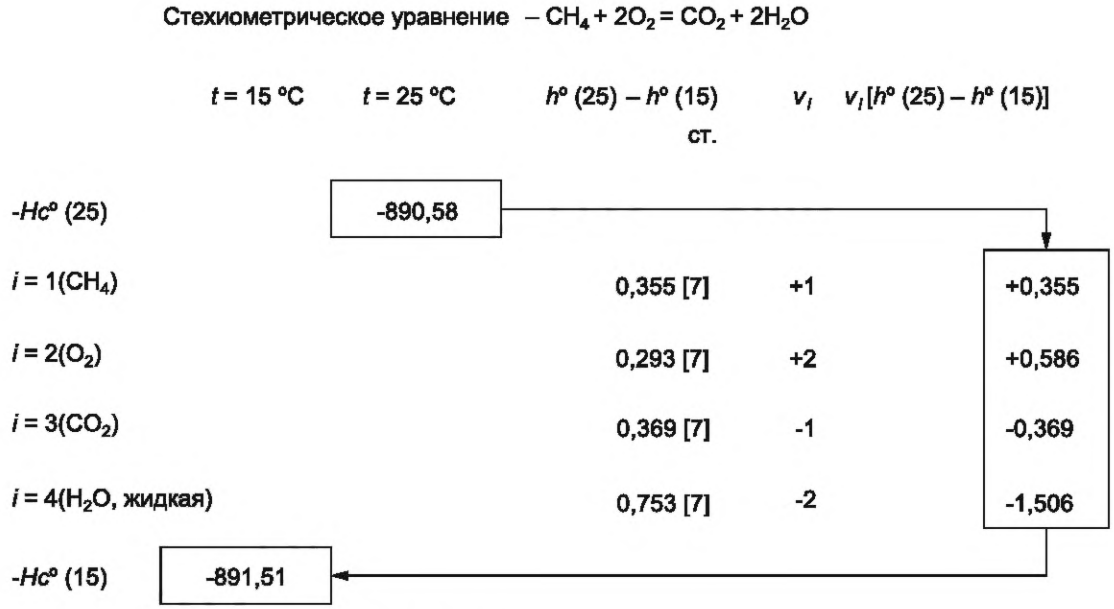
По этой причине метод Aly-Lee, реализованный в пакете вычисления теплофизических свойств GasVLe®, использован для получения окончательных значений Hc^o (20), Hc^o (15,55), Hc^o (15) и Hc^o (0) из Hc^o (25) в соответствии с *ГОСТ 31369—2021, таблица 3* (*см. также* [*1*]). Полученные таким образом значения не отличаются от значений, приведенных в *ГОСТ 31369—2021, таблица 3* (*см. также* [*1*]), но в некоторых случаях наблюдают малые изменения в одну или две сотых кДж/моль$^{-1}$.

5.5 Поясняющие примеры

На рисунке 1 приведен пример (в данном случае для метана) преобразования стандартной энтальпии сгорания при температуре 25 °С (предположительно установленной) в соответствующее значение при температуре 15 °С. Расчет выполняют по формуле (2), на рисунке 1 он представлен в виде простой схемы, отображенной в формате электронной таблицы.

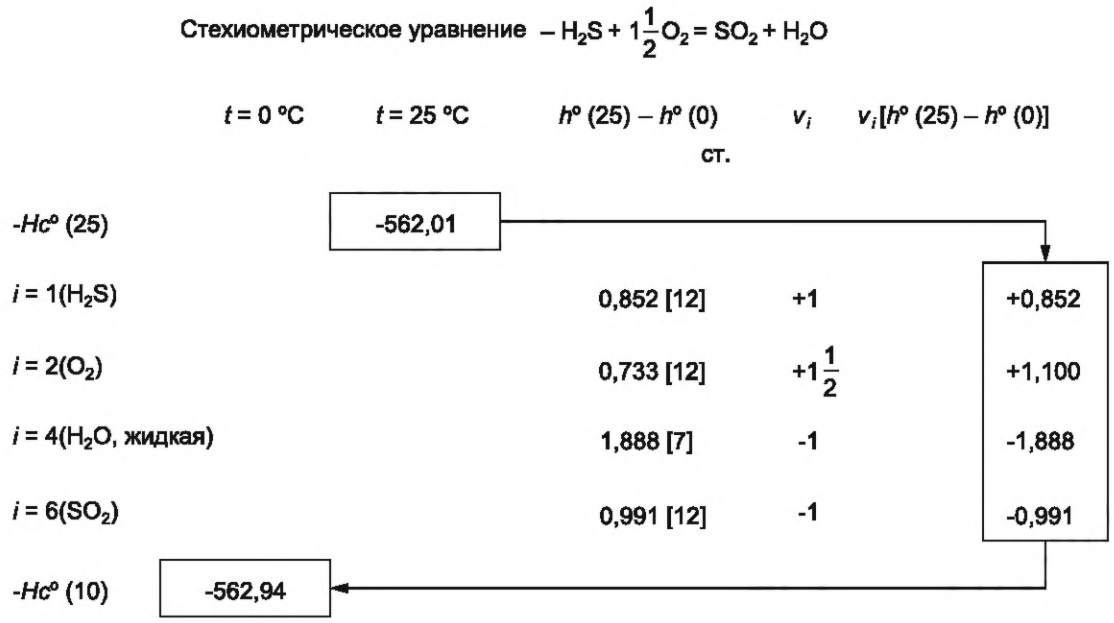
Все значения [h^o (25) – h^o (15)] заимствованы из определенных таблиц (см. [7]).

Другой пример представлен на рисунке 2 для сероводорода. Для этого вещества имеются не все необходимые показания (см. [7]). В данном случае преобразование осуществляют при температуре от 25 °С до 0 °С. В приведенном примере продукты включают диоксид серы и не все стехиометрические коэффициенты являются интегральными. Значения [h^o (25) – h^o (0)] в основном вычислены с использованием модифицированной формулы Wilhoit-Harmens (см. [12]), ранее реализованной в компьютерном пакете GasVLe®.



Примечание — Все величины в кДж/моль.

Рисунок 1 — Пересчет энтальпии сгорания идеального газа при температуре от 25 °С до 15 °С для метана



Примечание — Все величины в кДж/моль.

Рисунок 2 — Пересчет энтальпии сгорания идеального газа при температуре от 25 °С до 0 °С для сероводорода

5.6 Неопределенность энтальпии сгорания

В *ГОСТ 31369—2021, таблица 3* (*см. также* [*1*]) перечислены значения стандартной неопределенности $u(Hc^o)$ стандартной энтальпии сгорания или высшей теплоты сгорания для каждого из видов молекулярных соединений, рассматриваемых в настоящем стандарте. Эти значения правильно соотносятся, в первую очередь, со стандартной неопределенностью в стандартной энтальпии сгорания при температуре 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 использован целый ряд источников и методов, а именно:

a) для метана (см. 11.1.4);

b) для этана, пропана, всех изомеров бутана (2), пентана (3) и гексана (5), этена, пропена, этина, циклопентана, циклогексана и бензола, значения берут без изменений [за исключением деления на 2 для преобразования расширенной неопределенности $U(Hc^o)$ в стандартную неопределенность $u(Hc^o)$] (см. [7], таблица A7g, графа 7);

c) для водорода преобразование стандартной неопределенности $u(Hc^o)$ в стандартную энтальпию сгорания принимают как половину расширенной неопределенности $U(Hf^o)$ стандартной энтальпии образования воды (см. [19]);

d) для оксида углерода стандартную неопределенность $u(Hc^o)$ принимают за половину значения $U(Hc^o)$ (см. [20]);

e) для воды значение $u(Hc^o)$ принимают равным значению $u(L^o)$ согласно *ГОСТ 31369—2021, подраздел А.4* (*см. также* [*1*]);

f) для *н*-гептана, *н*-октана, *н*-нонана, *н*-декана, *н*-ундекана, *н*-додекана, изомеров бутена (4), 1-пентена, пропадиена, 1,2 и 1,3-бутадиена, метилциклопентана, этилциклопентана, метилциклогексана, этилциклогексана, толуола, этилбензола, о-ксилола, метанола, метантиола, карбонилсульфида и сероуглерода значения $u(Hc^o)$ вычисляли исходя из значений расширенной неопределенности $U(Hf^o)$ стандартной энтальпии образования газовой фазы (см. [21]) нижеприведенным образом.

Для реакции сгорания стандартную неопределенность $u(Hc^o)$ в Hc^o можно оценить объединением в квадратуре неопределенностей $u(Hf^o)$ стандартных энтальпий образования всех компонентов и продуктов сгорания, взвешенных в соответствии с их стехиометрическими коэффициентами, следующим образом:

$$C_aH_bN_cO_dS_e(g) + (a + b/4 - d/2 + 2)O_2(g) = aCO_2(g) + b/2H_2O(\text{liq}) + c/2N_2(g) + eSO_2(g). \quad (5)$$

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

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

где $U(Hf^o)_{CO_2}$ = 0,13 кДж/моль$^{-1}$ (см. [7]);

$U(Hf^o)_{H_2O}$ = 0,042 кДж/моль$^{-1}$ (см. [7]), а $U(Hf^o)_{SO_2}$ = 0,20 кДж/моль$^{-1}$ (см. [22]).

Этот метод является простым продолжением метода, указанного в [7], приложение 7;

g) для *н*-тридекана, *н*-тетрадекана, *н*-пентадекана, сероводорода и аммиака используют метод по перечислению f), но в этих случаях значения $U(Hf^o)$ заимствованы из веб-справочника NIST;

h) для одного оставшегося компонента, цианистого водорода, в опубликованной литературе не обнаружены значения $U(Hc^o)$, $U(Hf^o)$, за исключением одного значения для $U(Hf^o)$, которое кажется чрезмерно завышенным (см. [*22*]). Вместо того чтобы принять это, $U(Hf^o)$ в данном случае грубо переоценено как половина ширины разброса значений Hf^o (см. [4], [*23*], [24], [25]).

6 Неидеальность: зависимость энтальпии сгорания реального газа от давления

6.1 Общие положения

Идеально-газовая молярная высшая теплота сгорания Hc^o для молекулярных соединений вида $C_aH_bN_cO_dS_e$, где индексы *a* — *e* — небольшие целые неотрицательные числа, по определению и в соответствии с канонической термодинамической терминологией противоположна стандартной энтальпии сгорания реакции горения по формуле (1), вычисляемая для данного вида соединений по формуле

$$C_aH_bN_cO_dS_e(g) + (a + b/4 - d/2 + 2)O_2(g) = aCO_2(g) + b/2H_2O(\text{liq}) + c/2N_2(g) + eSO_2(g). \quad (7)$$

Это определение формально и конкретно относится к гипотетической идеальной реакции, т. е. 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 вычисления высшей теплоты сгорания реального газа $(Hc)_G$ необходима поправка на стандартную энтальпию сгорания, чтобы учитывать тот факт, что реакции горения на практике не могут протекать 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).

Если это не противоречит стандартным или общепринятым терминам, следует использовать сокращенный термин «поправка на энтальпию» для выражения $[(Hc)_G - (Hc)^o_G]$, где $(Hc)_G$ — молярная высшая теплота сгорания реального газа при стандартных температуре и давлении сгорания.

Поправку на энтальпию ранее не включали в методологию, используемую в национальном или международном стандарте, применяемом для вычисления теплоты сгорания, или, если точнее, ее постоянно (если вообще рассматривали) намеренно принимали равной нулю.

6.2 Формула для поправки на энтальпию

Для отдельного горючего компонента j поправку на энтальпию к молярной энтальпии сгорания можно записать в виде:

$$\left[(Hc)_G - (Hc)^o_G\right]_j = \sum_i \nu_i \cdot \left[h(T,p) - h^o(T)\right]_i, \tag{8}$$

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, не указанным для упрощения), при которой происходит реакция горения реального газа;

p — давление (стандартное давление сгорания p_i с индексом, не указанным 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.

Можно установить:

a) $i = 1$ — для сгоревшего j-го компонента, из чего следует, что $\nu_i = 1$ для всех j;

b) $i = 2$ — для кислорода, следовательно, $\nu_2 = [a + (b/4) - (d/2) + e]$;

c) $i = 3$ — для углекислого газа, следовательно, $\nu_3 = -a$;

d) $i = 4$ — для воды продукта, следовательно, $\nu_4 = -b/2$;

e) $i = 5$ — для азота, следовательно, $\nu_5 = -c/2$;

f) $i = 6$ — для диоксида серы, следовательно, $\nu_6 = -e$.

Следует отметить, что сжигаемые компоненты и реагирующий кислород с самого начала должны быть взяты отдельно и каждый при стандартном давлении p, но при этом газообразные продукты реакции сгорания, диоксид углерода, азот и/или диоксид серы принимают как однородную смесь при давлении p. Однако необходимость в этом различии отпадает, если 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 можно рассчитать, если имеется подходящее уравнение состояния. Для приближения бинарного молекулярного взаимодействия (низкого давления) можно показать (см. [7]), что для каждого компонента или продукта отклонение энтальпии определяют следующим образом:

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

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

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

$$V_i(T, p) = (R \cdot T/p) \cdot [1 + B_i(T)/V_i\,(T, p)]. \tag{10}$$

Затем поправку на энтальпию для всей реакции определяют по формуле

$$\left[(Hc)_G - (Hc)^o_G\right]_j = R \cdot T \cdot \sum_i \nu_i \cdot \frac{B_i(T) - \left(T \cdot \dfrac{dB_i}{dT}\right)}{V_i(T,p)}, \tag{11}$$

в которой суммируют все шесть компонентов, присутствующих в реакции сгорания по формуле (7), но при этом три (возможных) газообразных продукта считают гомогенными.

Для природного газа общий процесс сгорания можно представить в виде суммы нескольких уравнений вида, аналогичного формуле (7), каждое из которых имеет различный набор значений для целых чисел по перечислениям а)—е) и каждое взвешено в соответствии с молярной долей компонента, определяемой этими целыми числами. Таким образом можно записать

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

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

Выполнить вычисления такого рода принципиально возможно, но достаточно сложно во многом из-за требований к данным для общей оценки B_i и его температурной производной. Поэтому, учитывая сложность вычислений, можно отметить, что выборочные вычисления (см. [7]) с использованием формулы (12) для смесей типа природного газа в предполагаемых условиях ранее показали, что общая поправка на энтальпию, как правило, пренебрежимо мала и обычно не превышает 50 Дж · моль$^{-1}$ (приблизительно 0,005 % от значения энтальпии сгорания типичного природного газа).

Значительно проще, используя формулу (8) непосредственно с данными (см. [7]), показать, что для метана величина $[(Hc)_G - (Hc)_G^o]$ составляет около 10 Дж · моль$^{-1}$, причем теплота сгорания реального газа на эту же малую величину выше, чем у гипотетического идеального газа (см. [26]).

Для высших углеводородов поправка на энтальпию противоположна по знаку поправке для метана, причем данная тенденция нарастает с увеличением числа атомов углерода. С учетом того, что высшие углеводороды присутствуют в природных газах в количествах, приблизительно обратно пропорциональных числу атомов углерода, предполагается, что эти противоположные эффекты могут сочетаться и уменьшать общую поправку на энтальпию для широкого диапазона составов природных газов до значения, наиболее близкого к нулю.

Чтобы проверить эту гипотезу, целесообразно возвратиться к данному виду вычислений с более современным подходом. В ходе такой проверки можно также выявить возможность простой коррекции общей процедуры вычисления теплоты сгорания. Одной из таких возможностей могло бы быть применение небольшой постоянной поправки на энтальпию для всех реальных составов природного газа.

6.3 Оценка поправки на энтальпию

Современный практический подход к вычислениям такого рода заключается в использовании одной из имеющихся компьютерных программ термодинамических вычислений, таких как GasVLe® или NIST-RefProp®, которые реализуют сложные современные уравнения состояния и могут быть использованы для непосредственной оценки значений $[h(T, p) - h^o(T)]$.

Примечание — Другие современные (но менее сложные) уравнения состояния, например Гиббонса-Лотона (LRS) или Пенга-Робинсона, дают практически такие же результаты.

Используя данный способ термодинамического моделирования, значение $[h(T, p) - h^o(T)]$ остаточной энтальпии впервые вычислено для кислорода, азота, углекислого газа и первых пяти нормальных алканов с использованием уравнения AGA-8 (см. [17]):

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

Затем с помощью метода Монте-Карло сгенерирован набор из 50 000 составов газовых смесей и определена поправка на энтальпию для каждого из 50 000 уравнений сгорания. Данные о составе 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

	нижний предел	верхний предел
молярная доля C_2H_6	0,000	0,050
молярная доля C_3H_8	0,000	0,020
молярная доля C_4H_{10}	0,000	0,005
молярная доля C_5H_{12}	0,000	0,002
молярная доля CH_4	0,800	1,000 (по разности)

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

Результаты для $[(Hc)_G - (Hc)^o_G]$ (включая одно стандартное отклонение) следующие:

при T = 298,15 К $[(Hc)_G - (Hc)^o_G]$ = (0,010 ± 0,001) кДж · моль$^{-1}$;

при T = 288,15 К $[(Hc)_G - (Hc)^o_G]$ = (0,011 ± 0,001) кДж · моль$^{-1}$;

при T = 273,15 К $[(Hc)_G - (Hc)^o_G]$ = (0,013 ± 0,001) кДж · моль$^{-1}$.

6.4 Вывод

Поправка на энтальпию незначительна даже по сравнению с расчетной неопределенностью энтальпии сгорания метана (см. 11.1.4). Типичный природный газ имеет стандартную энтальпию сгорания около 1000 кДж · моль$^{-1}$, которую (как и энтальпии сгорания его компонентов) указывают с разрядностью до двух десятичных знаков и с неопределенностью не менее 0,20 кДж · моль$^{-1}$. Таким образом, значение $[(Hc)_G - (Hc)^o_G]$, вычисленное по 6.3, округляют до $[(Hc)_G - (Hc)^o_G]$ = +(0,01 ± 0,00) кДж · моль$^{-1}$ и используют в качестве постоянной поправки в соответствующих вычислениях.

Однако несмотря на вышеуказанное:

a) пренебрежение поправкой препятствует усовершенствованию термодинамической модели по *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]);

b) игнорирование поправкой также вносит (вернее, сохраняет) незначительное установленное отклонение при вычислении теплоты сгорания реального газа;

c) включение поправки было бы правильным и не усложняло бы вычисления по *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]);

d) включение поправки не дает заметного улучшения численного 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 применяют в вычислениях по *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

7 Неидеальность: влияние коэффициента сжимаемости на объемную теплоту сгорания

7.1 Коэффициент сжимаемости

Объем $V_{идеал}$, занимаемый при стандартных условиях измерения (T_2, p_2) одним молем газа, который ведет себя в соответствии с законом идеального газа (см. *ГОСТ 31369—2021*, *пункт 3.8* (*см. также* [*1*]), вычисляют по формуле

$$V_{идеал} = R \cdot T_2/p_2, \quad (14)$$

где T_2 — абсолютная температура, К, соответствующая температуре по Цельсию t_2.

Ни один из реальных газов не подчиняется закону идеального газа. Соответственно, объем $V_{реал}$, занимаемый одним молем реального газа и часто связанный с объемом $V_{идеал}$ с помощью коэффициента сжимаемости Z, вычисляют по формуле

$$V_{реал} = Z(T_2, p_2), \cdot V_{идеал}; \quad (15)$$

$$V_{реал} = Z(T_2, p_2) \cdot R \cdot T_2/p_2. \quad (16)$$

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

Зависимость коэффициента сжимаемости от объемной теплоты сгорания линейная. Чем меньше Z, тем меньше [см. (15)] объем, содержащий один моль (т. е. 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. Таким образом (игнорируя эффекты второго порядка, которые считают незначительными и рассматривают в разделе 6) определяют

$$Hv_{\text{реал}} = Hv_{\text{идеал}}/Z \tag{17}$$

или, используя обозначения *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) и настоящего стандарта:

$$HV = (HV)°/Z. \tag{18}$$

7.2 Вириальное уравнение состояния

Согласно теории статистической механики коэффициент сжимаемости Z зависит от температуры, давления и состава и является средством его оценки для смеси произвольного состава по установленным свойствам компонентов смеси.

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

$$Z(T, p) = p \cdot V/R \cdot T; \tag{19}$$

$$Z(T, p) = 1 + B(T)/V + C(T)/V^2 + \ldots J(T)/V^{(j-1)} + \ldots, \tag{20}$$

где V — молярный объем, являющийся обратной величиной молярной плотности $Đ$.

В этом выражении величины $B(T)$, $C(T)$, ... $J(T)$ указаны 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 природного газа, свойства которого определяют по *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), взаимодействия трех объектов и более высокого порядка относительно редкие; следовательно, вириальное уравнение может быть усечено на втором члене без существенной потери точности. Таким образом, формулы:

$$Z(T,p) = 1 + [B(T)/V]; \tag{21}$$

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

могут быть решены как квадратные относительно коэффициента Z, если установлен коэффициент B. Все вышесказанное применимо как к чистым газам, так и к смесям.

По статистической механике коэффициент B (T), $B_{jk}(T)$ для многокомпонентной смеси произвольного состава определяют следующим образом:

$$B(T) = \sum_{j}^{N} \sum_{k}^{N} x_j \cdot x_k \cdot B_{jk}(T); \tag{23}$$

$$B_{jk}(T) = B_{kj}(T), \tag{24}$$

где каждое суммирование выполняют по всем N компонентам смеси. В этих выражениях 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 определяемых стандартных температур измерения T_2; для этого потребуется около 7320 значений (см. примечание ниже), достаточно высокая доля которых должна быть основана на определенном оценочном или коррелятивном методе.

Примечание — Значение вычисляют как $4 \cdot [N + N - (N - 1)/2]$ для $N = 60$, причем для T_2 обычно используют четыре значения.

Для того чтобы $Z(T, p)$ и, следовательно, $V_{\text{реал}}$ были вычисляемыми по формулам (22) и (16), необходимо существенное сокращение требований к исходным данным в соответствии с четко понятной

(и настраиваемой) конкретной аппроксимацией. Это особенно важно, если требуется, чтобы метод поддавался как ручному, так и машинному вычислениям.

7.3 Оценка коэффициента сжимаемости смеси

Конкретная схема аппроксимации для оценки Z (см. [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 в большинстве случаев установлены; неучитываемые члены (т. е. все остальные члены $2 \cdot x_j \cdot x_k \cdot B_{1k}$ для $j, k \neq 1$) можно рассматривать как пренебрежимо малые в любом вычислении, где $x_j, x_k << x_1$ для всех j, k, как это часто имеет место для природного газа.

Однако для *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) выбрана альтернативная схема упрощения, представленная в отчете IGT-32 и опубликованная позже (см. [27]), которая имеет преимущество перед остальными за счет сохранения всех членов, причем члены подобного взаимодействия представлены правильно, а термины отличного взаимодействия — в соответствии с определенным приближением.

Данное упрощение можно понять, приняв усеченную формулу вириального уравнения (22) с коэффициентом сжимаемости $Z(T, p)$, опущенным в правой части (или более точно, замененным на единицу) и вычисляемым по формуле

$$Z(T, p) = 1 + p \cdot [B(T)/R \cdot T]. \tag{25}$$

Это обычно используемое приближение позволяет преобразовать квадратное уравнение для Z в линейное уравнение.

Объединяя формулу (25) и формулу (23), коэффициент сжимаемости Z вычисляют по формуле

$$Z = 1 + \frac{p}{R \cdot T} \sum_{j}^{N} \sum_{k}^{N} \left(x_j \cdot x_k \right) \cdot B_{jk}. \tag{26}$$

Допуская дальнейшее приближение, вириальный коэффициент B_{jk} вычисляют по формуле

$$B_{jk} \approx \sqrt{B_{jj} \cdot B_{kk}}. \tag{27}$$

Для всех нижних индексов j, k коэффициент сжимаемости $Z(T, p)$ вычисляют по формуле

$$Z(T, p) = 1 + \frac{p}{R \cdot T} \sum_{j}^{N} \sum_{k}^{N} \left(x_j \cdot x_k \right) \cdot \sqrt{B_{jj} \cdot B_{kk}}. \tag{28}$$

Несмотря на то что формула (27) не имеет формального обоснования в статистической механике, это среднее геометрическое приближение обеспечивает достаточную точность для газовых смесей, состоящих из молекул, близких по размеру, форме и полярности.

Формулу (28) можно представить следующим образом:

$$Z(T,p) = 1 - \sum_{j}^{N} \sum_{k}^{N} \left(x_j \cdot x_k \right) \cdot \sqrt{\left[-B_{jj} \cdot \left(\frac{p}{R \cdot T} \right) \right] \cdot \left[-B_{kk} \cdot \left(\frac{p}{R \cdot T} \right) \right]} \tag{29}$$

или

$$Z(T,p) = 1 - \sum_{j}^{N} \sum_{k}^{N} \left(x_j \cdot x_k \right) \cdot \left[s_j(T,p) \cdot s_k(T,p) \right], \tag{30}$$

в которой s_j — коэффициент суммирования, определяемый по формуле

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

которую (в существующем приближении) также можно оформить как

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

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

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

которое лежит в основе процедуры вычисления коэффициента сжимаемости, реализованной в замененном [*3*]. В указанном стандарте коэффициенты суммирования вычисляли по данным о коэффициенте сжимаемости по формуле (32) при гипотетическом значении для газовой фазы, в третьем издании указанного стандарта вычисления проводили непосредственно по данным относительно второго вириального коэффициента по формуле (31).

Эта процедура незначительно изменена для *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) нижеприведенным образом.

Применяя формулу (31) к двум различным давлениям p_2 и p_0, можно преобразовать формулу (33) и вычислить $Z(T_2, p_2)$ по формуле

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

где p_0 — стандартное давление, равное 101,325 кПа, а индекс 2 относится к стандартным условиям измерения.

Коэффициент суммирования для всей смеси $s(T_2, p_2)$ вычисляют по формуле

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

Коэффициент сжимаемости $Z(T_2, p_2)$ при любом стандартном давлении измерения p_2 можно вычислить из установленных значений коэффициента суммирования при опорном давлении p_0. Эту формулу используют в качестве основы для всех вычислений коэффициента сжимаемости в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

Данное сокращение представлено в модифицированном методе IGT-32. В формуле (34) сохранены все члены в исходной формулировке двойного суммирования для $Z(T, p)$, выраженной формулами (22) и (23), но использованы только значения вторых вириальных коэффициентов для чистых компонентов природного газа $B_{jj}(T)$.

7.4 Ограничения модифицированного метода IGT-32

В дополнение к неопределенности коэффициента сжимаемости Z, которая возникает непосредственно из неопределенности вторых вириальных коэффициентах чистых компонентов, есть три других источника неопределенности, которые могут привести к отклонениям и систематическим ошибкам в методе, как показано ниже:

a) усечением вириального выражения до парного взаимодействия (второй вириальный коэффициент) игнорируют взаимодействия высшего порядка [см. формулу (21)];

b) линеаризация усеченного вириального уравнения [см. формулу (25)];

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

Для природных газов, предельно близких к идеальным, факторы по перечислениям a) и b) могут вносить незначительный вклад. Однако целенаправленный численный анализ влияния этих факторов необходим для того, чтобы избежать некритичного и неуместного применения указанного метода к газам, недостаточно близким к идеальным.

Подобный анализ приведен в 8.4.2 и 8.4.3. Один из выводов заключается в том, что данный метод не следует применять для тех смесей, у которых вычисленное значение коэффициента сжимаемости составляет менее 0,90. При этом предельном значении погрешность вычисления указанным методом обычно составляет около 2 %. Чтобы сохранить отклонение ниже 0,1 %, нижнее предельное значение коэффициента сжимаемости должно быть около 0,97.

Необходимо также учитывать влияние фактора по перечислению с). Во-первых, существует общий вопрос о том, насколько четко парные взаимодействия (вторые вириальные коэффициенты) представлены геометрическим средним вторых вириальных коэффициентов для чистых компонентов; во-вторых, существуют конкретные случаи, когда это приближение не может работать и поэтому требует специального решения.

В двух последних случаях подразумевают те вычисления, для которых второй вириальный коэффициент одного компонента во взаимодействующей паре положителен (соответствует коэффициенту сжимаемости более единицы), а для другого компонента, как правило, отрицателен. Таким образом, геометрическое среднее величин, составляющих второй вириальный коэффициент, является мнимой величиной. Наиболее распространенными примерами газов, для которых коэффициент сжимаемости более 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 вычислению.

Точно соответствующие этой ситуации коэффициенты суммирования для водорода, гелия и неона, полученные по формуле (31), являются мнимыми, т. к. не имеют физического смысла и не могут быть использованы в формуле (34). Для исключения такой ситуации необходимо отказаться от применения формулы (31) и вместо этого проводить выбор численно приемлемых реальных псевдозначений для суммирующих коэффициентов, подходящих для коэффициентов по *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) и позволяющих использовать формулу (34) без формальных изменений, но с учетом дополнительного вклада данного источника в общую неопределенность вычисления.

7.5 Неопределенность коэффициента сжимаемости

Существуют две методики, позволяющие учитывать неопределенности, связанные с применением формулы (34) при вычислении коэффициента сжимаемости.

По одной из методик для преобразования формулы (34) используют аддитивный поправочный член ζ и вычисляют коэффициент сжимаемости $Z(T_2, p_2)$ по формуле

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

где $\zeta = 0$, но со стандартной неопределенностью $u(\zeta) > 0$.

Затем значение $u(\zeta)$ объединяют в квадратуре со стандартной неопределенностью $u(s)$ коэффициента суммирования смеси $s(T_2, p_0)$, вычисленной исходя 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. В этой методике критической является оценка $u(\zeta)$. Данный метод не используют в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

Предпочтительная альтернативная методика состоит в том, чтобы включить все неопределенности из всех источников, указанных в 7.4, в общую неопределенность каждого из составляющих коэффициентов суммирования. Подробное описание этой процедуры изложено в 8.5. Однако на практике это означает, что неопределенности, приписываемые коэффициентам суммирования, значительно больше, чем те, которые являются результатом установленных неопределенностей вторых вириальных коэффициентов, по которым вычисляют коэффициенты суммирования.

8 Количественное определение объемной неидеальности

8.1 Вторые вириальные коэффициенты чистых компонентов

8.1.1 Предварительные процедуры

Отправной точкой для выражения объемной неидеальности природного газа или аналогичной смеси (см. раздел 7) 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 выборе актуальных литературных источников, включая обзоры соответствующих значений при температурах в пределах или достаточно близких к требуемому диапазону температур.

Для большинства компонентов (48 из 60) выбранным источником наиболее приемлемых значений (по экспертной оценке) служит компиляция (см. [28]), являющаяся обновлением (см. [29]). Для каждого компонента (см. [28]) перечислены экспериментальные значения B, рекомендуемый полином четвертого порядка относительно обратной температуры (используемый для интерполяции, при необходимости, и в некоторых случаях для достаточной экстраполяции) и оценочная неопределенность.

Для остальных 12 компонентов, не охваченных компиляцией (см. [28]), а именно: нормальных алканов от *н*-нонана до *н*-пентадекана, 1,2-бутадиена, этилциклопентана, метилциклогексана, этилциклогексана и метантиола, значения получены с использованием корреляции (см. [30]), которая является развитием формулы (см. [31]) и выражается следующим образом:

$$\frac{B(T)\cdot p_c}{R\cdot T_c} = (0{,}1445 + 0{,}0637\cdot\omega) - \frac{0{,}330}{T_r} - \frac{(0{,}1385 - 0{,}331\cdot\omega)}{T_r^2} -$$

$$- \frac{(0{,}0121 + 0{,}423\cdot\omega)}{T_r^3} - \frac{(0{,}000607 + 0{,}008\cdot\omega)}{T_r^8} - \frac{\left(2{,}140\cdot 10^{-4}\cdot\mu_r + 4{,}308\cdot 10^{-21}\cdot\mu_r^8\right)}{T_r^6}, \qquad (37)$$

где приведенный дипольный момент μ_r задан выражением

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

Примечание — Значения параметров, используемых 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 работы (см. [32]), если информация отсутствовала в указанном источнике — из данных работы (см. [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), соответствующих *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]). Данные процедуры представляют незначительное улучшение по сравнению с методами, используемыми для получения соответствующих значений коэффициента сжимаемости или гипотетического коэффициента сжимаемости (см. [*3*]).

8.1.2 Усовершенствованная процедура

Позже выяснилось, что уточненный набор значений вторых вириальных коэффициентов можно получить для всех основных и большинства второстепенных компонентов (43 из 60) типичного природного газа с использованием фундаментальных (или в некоторых случаях, близких к фундаментальным) уравнений состояния, которые стали доступными в последнее время. Эти сложные (так называемые фундаментальные) уравнения состояния были тщательно оценены и реализованы в компьютерном пакете термодинамических свойств NIST-RefProp® (см. [34]), который можно использовать непосредственно для генерации коэффициента сжимаемости и/или вторых вириальных коэффициентов.

Принятая усовершенствованная процедура заключалась в следующем. Наилучшие оценки коэффициента сжимаемости получены для каждого компонента с использованием RefProp® в диапазоне температур от 250 К 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 давлении 1 атм). Полученные таким образом значения использованы в формуле (25) для получения значения второго вириального коэффициента B в пределах указанного выше температурного диапазона. Все четыре значения стандартной температуры измерения, к которым применим *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), близки к середине этого диапазона.

Значения B для каждого вещества приведены к критериальному уравнению вида

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

где τ = 100 К/T и p_2 = 101,325 кПа.

Применяют наиболее подходящие безразмерные параметры g_1 — g_4 для получения окончательных интерполированных значений B при каждой из четырех значений стандартной температуры измерения $T_2 = (t_2 + 273{,}15\ \text{К})$, рассмотренных в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]). На основе этих значений, используя формулу (31), можно сгенерировать требуемые значения $s(t_2, p_0)$ и (и если жидкость газообразна при t_2), применяя формулу (25), значения коэффициента сжимаемости $Z(t_2, p_0)$.

Как отмечалось ранее, такая обработка возможна только для 43 из 60 соединений, перечисленных в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]). Для 14 из оставшихся 17 веществ сохранены значения, полученные с помощью методов по 8.1.1. Особые случаи для водорода, гелия и неона приведены в 8.2.3.

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

Таблица 1 — Источники данных, используемые при оценке коэффициентов суммирования

j	Компонент	Ссылка на источник	*j*	Компонент	Ссылка на источник
1	Метан	[*35*], [36]	26	1,2-бутадиен	Метод по 8.1.1
2	Этан	[37]	27	1,3-бутадиен	Метод по 8.1.1
3	Пропан	[38]	28	Этин	Метод по 8.1.1
4	*н*-бутан	[*39*]	29	Циклопентан	[*47*]
5	2-метилпропан	[*39*]	30	Метилциклопентан	Метод по 8.1.1
6	*н*-пентан	[*40*]	31	Этилциклопентан	Метод по 8.1.1
7	2-метилбутан	[41]	32	Циклогексан	[*48*]
8	2,2-диметилпропан	[41]	33	Метилциклогексан	—
9	*н*-гексан	[*40*]	34	Этилциклогексан	Метод по 8.1.1
10	2-метилпентан	[41]	35	Бензол	[*49*]
11	3-метилпентан	Метод по 8.1.1	36	Толуол	[41]
12	2,2-диметилбутан	Метод по 8.1.1	37	Этилбензол	[*50*]
13	2,3-диметилбутан	Метод по 8.1.1	38	*о*-ксилол	[*50*]
14	*н*-гептан	[*40*]	39	Метанол	[*51*]
15	*н*-октан	[*40*]	40	Метантиол	Метод по 8.1.1
16	*н*-нонан	[41]	41	Водород	См. 8.2.3
17	*н*-декан	[*41*]	42	Вода	[*2*]
56	*н*-ундекан	[*42*]	43	Сероводород	[41]
57	*н*-додекан	[*43*]	44	Аммиак	[*52*]
58	*н*-тридекан	—	45	Цианистый водород	Метод по 8.1.1
59	*н*-тетрадекан	—	46	Оксид углерода	[41]
60	*н*-пентадекан	—	47	Карбонилсульфид	[41]
18	Этен	[*44*]	48	Сероуглерод	Метод по 8.1.1
19	Пропен	[*45*]	49	Гелий	См. 8.2.3
20	1-бутен	[*46*]	50	Неон	См. 8.2.3
21	*цис*-2-бутен	[*46*]	51	Аргон	[*53*]
22	*транс*-2-бутен	[*46*]	52	Азот	[*54*]
23	2-метилпропен	[*46*]	53	Кислород	[*55*], [*56*]
24	1-пентен	Метод по 8.1.1	54	Диоксид углерода	[40]
25	Пропадиен	Метод по 8.1.1	55	Диоксид серы	[*57*]

8.2 Коэффициенты суммирования чистых компонентов

8.2.1 Общие положения

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, преобразованы в коэффициенты суммирования $s(t_2, p_0)$ по формуле (31). Полученные значения приведены в *ГОСТ 31369—2021, таблица 2* (*см. также* [*1*]).

8.2.2 Основные компоненты природного газа

Можно сравнить коэффициенты суммирования, полученные в соответствии с вышеописанным, с коэффициентами, вычисленными из различных уравнений состояния. В таблице 2 приведено такое сравнение при t_2 = 15 °C для наиболее значимых компонентов типичного природного газа, а именно: метана, этана, пропана, азота и углекислого газа, а также дополнительно для оксида углерода. В таблице 2 использованы следующие значения (в указанном порядке):

a) вычисленные по 8.1.2 и *ГОСТ 31369—2021, таблица 2* (*см. также* [*1*]);

b) вычисленные по 8.1.1;

c) приведенные в [*3*];

d) полученные по формуле (31) на основе значений второго вириального коэффициента, вычисленного с использованием формулы MGERG (см. [*58*]);

e) полученные из второго вириального коэффициента, вычисленного с использованием уравнений, установленных по умолчанию в NIST-RefProp® [34] для метана (см. [36]), этана (см. [37]), пропана (см. [38]), азота (см. [*54*]), углекислого газа (см. [*57*]), оксида углерода (см. [41]);

f) полученные по формуле (32) на основе значений коэффициента сжимаемости, вычисленных с использованием формулы MGERG (см. [*58*]);

g) полученные на основе значений коэффициента сжимаемости, вычисленных с использованием уравнения AGA-8-92DC (см. [17], [*59*]);

h) полученные на основе значений коэффициента сжимаемости, вычисленных с использованием уравнения GERG-2004 (см. [*60*]);

i) полученные на основе значений коэффициента сжимаемости, вычисленных с использованием модифицированного уравнения состояния Бенедикта—Уэбба—Рубина (MBWR) для метана (см. [*35*]), этана (см. [37]), пропана (см. [38]), азота (см. [*54*]), диоксида углерода (см. [*57*]), оксида углерода (см. [41]);

j) полученные на основе значений коэффициента сжимаемости, вычисленных с использованием уравнений, установленных по умолчанию в NIST-RefProp [исходная документация такая, как в перечислении e)].

По данным таблицы 2 можно сделать вывод о том, что для основных компонентов природного газа не имеет принципиального значения, какой из методов вычисления выбран для получения значений s по *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

Выбор основной процедуры для предоставления данных, необходимых по *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), в значительной степени обусловлен наличием широкого охвата менее распространенных компонентов природного газа, что позволяет проводить их обработку в рамках последовательной и тщательной методологии.

Таблица 2 — Значения коэффициента суммирования для основных компонентов природного газа при температуре 15 °C и давлении 101,325 кПа, вычисленные разными методами

Метод по перечислению	Метан	Этан	Пропан	Азот	Диоксид углерода	Оксид 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

Окончание таблицы 2

Метод по перечислению	Метан	Этан	Пропан	Азот	Диоксид углерода	Оксид углерода
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

8.2.3 Водород, гелий и *неон*

Методология, представленная в 8.1, неприменима к водороду, гелию и неону (несмотря на то, что процесс подгонки для *B*, описанный в 8.1.2, в принципе возможен), поскольку это привело бы к математически (и физически) бессмысленным значениям коэффициента суммирования (см. также 7.4). Для указанных газов коэффициенты суммирования, перечисленные в *ГОСТ 31369—2021, таблица 2* (*см. также* [*1*]) (–0,01 в каждом случае), получены для смесей метана с рассматриваемым компонентом. Для этого применяли более точные вычисления, выполненные с использованием указанных выше комплексных методов вычисления термодинамических свойств. Также (см. 8.4.5) завышена оценка неопределенности, присвоенной этим значениям.

8.3 Коэффициенты сжимаемости постоянных газов

В данном пункте приведены наиболее соответствующие оценочные значения коэффициента сжимаемости так называемых постоянных (и некоторых других) газов, включенных в набор компонентов, охватываемых *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), полученные экспериментально или путем подгонки высококачественных данных PVT при помощи надежного интерполяционного уравнения состояния, а также результаты их сравнения со значениями, вычисленными с использованием коэффициентов суммирования, приведенных в *ГОСТ 31369—2021*, *таблица 2* (*см. также* [*1*]).

Значения *Z* (наиболее соответствующие), приведенные в таблице 3 для постоянных газов, взяты из следующих источников: метан — (см. [*35*]), этан — (см. [37]), пропан — (см. [*39*]), бутаны — (см. [*61*] и [*39*]), этен — (см. [*44*]), неон — (см. [*62*]), аргон — (см. [*53*]), азот — (см. [*54*]), диоксид углерода — (см. [*57*]), большая часть которых объединена (см. [*63*]). Все значения относятся к температуре 0 °С и давлению 101,325 кПа. Для других постоянных газов, указанных в таблице 3, приведены значения без неопределенностей (см. [*3*]).

Таблица 3 — Сравнение коэффициентов сжимаемости для постоянных газов при температуре 0 °С и давлении 101,325 кПа

j	Компонент	Коэффициент сжимаемости *Z* (наиболее соответствующие значения)	Стандартная неопределенность *u*(*Z*)	Коэффициент сжимаемости *Z*(*s*), вычисленный на основе *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	*н*-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

Окончание таблицы 3

j	Компонент	Коэффициент сжимаемости *Z* (наиболее соответствующие значения)	Стандартная неопределенность *u*(*Z*)	Коэффициент сжимаемости *Z*(*s*), вычисленный на основе *s*	Стандартная неопределенность *u*(*Z*(*s*))
46	Оксид 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 наиболее соответствующих значений коэффициентов сжимаемости соответствуют приведенным в исходной документации, тогда как для коэффициентов сжимаемости, полученных из коэффициентов суммирования [с использованием обратной формулы (32)], вычислены как $2s \cdot u(s)$, где используемые значения $u(s)$ приведены вместе с коэффициентами суммирования в *ГОСТ 31369—2021*, *таблица 2* (*см. также* [*1*]). Последние значения неопределенности значительно превышают первые; причины этого указаны в 8.4 и 8.5.

В таблице 4 для того же набора постоянных газов приведен окончательный и внутренне согласованный набор значений коэффициентов сжимаемости (без неопределенностей), определенных с использованием программы NIST-RefProp® версии 9.1 (см. [34]) для четырех стандартных температур измерения t_2, перечисленных в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

Таблица 4 — Коэффициенты сжимаемости для постоянных газов при стандартных температурах измерения

j	Компонент	Коэффициент сжимаемости $Z(t_2, p_0)$			
		t_2 = 0 °C	t_2 = 15 °C	t_2 = 60 °F	t_2 = 20 °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	*н*-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	Оксид 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

Окончание таблицы 4

j	Компонент	Коэффициент сжимаемости $Z(t_2, p_0)$			
		t_2 = 0 °C	t_2 = 15 °C	t_2 = 60 °F	t_2 = 20 °C
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 (см. [*60*]), с помощью которого вычислены значения для метана, этана, пропана, *н*-бутана, 2-метилпропана (изобутана), водорода, гелия, аргона, азота, кислорода и диоксида углерода. Другие источники, используемые RefProp®: для этена (см. [*44*]), пропена (см. [*45*]), сероводорода, оксида углерода и диоксида серы (см. [41]), аммиака (см. [*64*) и неона (см. [*62*]). Все значения приведены для стандартного давления p_0, равного 101,325 кПа. Следует учитывать, что перечисленные значения коэффициента сжимаемости частично взаимоконвертируемы с коэффициентами суммирования в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), и значения для температуры 0 °C не идентичны наиболее соответствующим значениям Z в таблице 3. Последнюю цифру для значений, приведенных в таблице 4, следует рассматривать как помощь в интерполяции.

8.4 Неопределенности чистых компонентов

8.4.1 Неопределенность вторых вириальных коэффициентов

Используя формулу (31), можно математически вывести стандартную неопределенность $u(s_j)$ в коэффициенте суммирования s_j для чистого компонента, заданную выражением

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

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 необходимо учитывать вклады из трех источников, только первый из которых учтен в формуле (40).

Для данного вклада значения $u(B_{jj})$ для большинства компонентов, рассматриваемых в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), — (см. [28]). Для тех немногих случаев, когда данные по B_{jj} и $u(B_{jj})$ отсутствовали (см. [28]), первая составляющая величины $u(s_j)$ установлена равной 0,01.

8.4.2 Ошибка усечения

Несмотря на их разное концептуальное происхождение, влияние усечения и линеаризации на неопределенность можно объединить и рассматривать совокупно. Это может быть достигнуто путем оценки Z_j (и, следовательно, s_j), которую вычисляют:

a) исходя из двухчленного вириального разложения по давлению p [формула (25)], и

b) от более строгого трехчленного (или более) вириального разложения по обратному молярному объему $1/V$ или молярной плотности $Đ$ [формула (20)], и устанавливают полученное значение как ошибку усечения (точнее, смещение усечения) в $u(Z_j)$.

Для целей данного сравнения второй вириальный коэффициент B_{jj} можно оценить из корреляции (см. [30], [формула (37)], а третий вириальный коэффициент C_{jjj} из корреляции (см. [*65*]) следующим образом:

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

Эта процедура соответствует рекомендованной процедуре (см. [28]), где она объясняется более подробно. Критические значения температуры T_c, давления p_c и ацентрического фактора ω, необходимые для решения по формуле (41), взяты из таких источников, как и для формулы (37) (см. [32], [33]). Решение по формуле (20) для Z_j с этой целью требует итерационной процедуры. Второй вклад в $u(s_j)$ затем оценивают окончательно по разности [см. формулы (20) (25)], где второй и третий вириальные коэффициенты оценивают по формулам (37) и (41) соответственно.

Для некоторых более тяжелых компонентов, указанных в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), для компонентов с числом атомов углерода семь и выше, такую процедуру не используют. В этих случаях второй вклад в $u(s_j)$ установлен равным 0,10, что примерно в два раза превышает наибольшее значение, определенное для других компонентов.

Описанный выше анализ также может быть применен как универсальный, но более информативный. Вместо того чтобы брать установленные значения T_c, p_c и ω для каждого отдельного компонента и проводить вычисления, можно выбрать диапазон значений для каждого из этих параметров и провести вычисления для каждой комбинации этих параметров таким образом, чтобы получить набор результатов для большого набора гипотетических компонентов (или смесей).

Такой анализ проводили следующим способом: критическую температуру T_c варьировали от 150 К до 500 К с шагом 50 К, критическое давление p_c — от 1 до 6 МПа с шагом 0,5 МПа, ацентрический фактор — от 0 до 0,7 с шагом 0,1. При этом получили набор из 8 × 6 × 8 = 384 гипотетических компонентов.

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

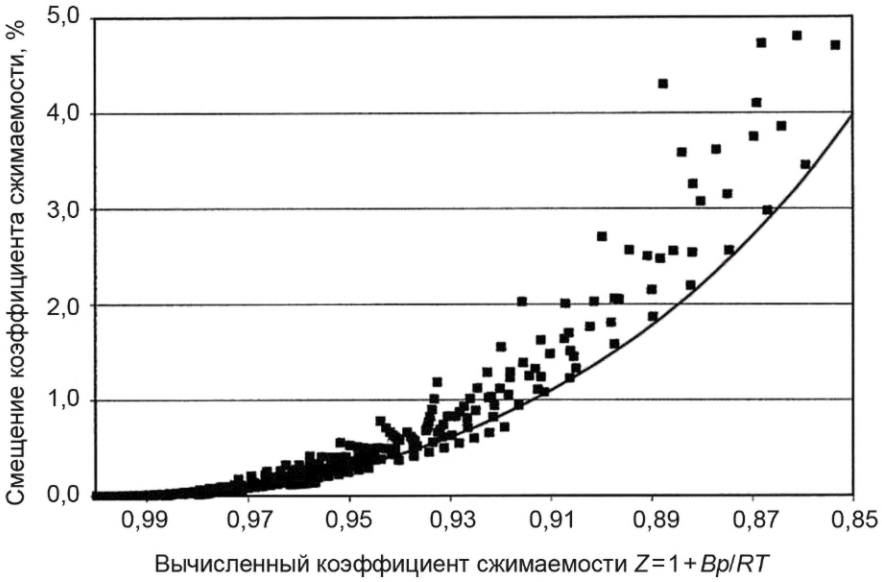


Рисунок 3 — Смещение, вызванное усечением вириального уравнения

Наблюдения позволяют предполагать, что, хотя правильная оценка неопределенности, проведенная по *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), будет должным образом учитывать ограничения модифицированного метода IGT-32, должно быть установлено предельное значение коэффициента сжимаемости, ниже которого метод не может обеспечить пригодные для применения результаты в контексте *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]). Диапазон значений коэффициента сжимаемости, необходимый для приемлемости вычисления объемных свойств реального газа в соответствии с *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), составляет от 1,00 до 0,90.

Альтернативный метод оценки второго вклада в $u(s_j)$, доступный для некоторых наиболее значимых компонентов и использующий эталонные качественные уравнения состояния (например, см. [36]), приведен в коммерческих пакетах (программах) термодинамического моделирования. Для этих компонентов (например, метана, этана, пропана, азота, диоксида углерода) можно вычислить как B_{jj}, так и z_j непосредственно и строго, без аппроксимации, а затем сравнить значения s_j, вычисленные по формулам (31) и (32). Установлено, что результаты такого подхода четко согласуются с результатами более широко применяемого метода.

8.4.3 Ошибка линеаризации

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

Однако несложно вычислить смещение линеаризации и тем самым выделить и оценить относительные величины обоих эффектов.

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

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

Формула (42) 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 оставалось нелинейным (или как усеченное Лейденское вириальное разложение), было бы тогда равным

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

Формула (43) аналогична (но выражена несколько иначе) формуле (22). Ошибку смещения из-за линеаризации записывают как $(Z - Z^+)$.

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

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

где Z — одноразовый параметр.

В таблице 5 приведены значения Z^+ и погрешности смещения для $1,0 > Z > 0,85$. Расположение значений смещения (в процентах) из этой таблицы показано на рисунке 3 непрерывной (красной) линией. Смещение, вызванное только усечением, т. е. исключением члена, содержащего третий вириальный коэффициент, является разностью между любой из построенных точек данных и значением, заданным непрерывной линией для того же значения Z.

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 оба смещения являются значимыми.

Таблица 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

Для газов с $Z > 0,97$ смещение составляет менее 0,1 %, 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 8.4.2 и 8.4.3.

Берлинское и Лейденское разложения для коэффициента сжимаемости можно записать соответственно в виде:

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

Берлинское разложение, где

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

и

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

или

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

Лейденское разложение, где

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

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

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

Для всех рассматриваемых в настоящем стандарте 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,

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

при условии, что и Φ_A, и Φ_B положительны (что соответствует действительности). Очевидно, что вклад третьего члена в разложение вириала больше для Лейденского разложения в молярном объеме V (или, что эквивалентно, плотности), чем для Берлинского разложения в давлении p.

Использование усеченного Берлинского разложения обеспечивает более близкое (менее предвзятое) приближение к неусеченным разложениям, чем использование усеченного Лейденского разложения, несмотря на то что последнее является более правильным, т. к. имеет более прочную основу в рамках статистической механики. Эта особенность значима для поддержки методологии, принятой и описанной в 8.1.2, для точного вывода коэффициентов сжимаемости чистых компонентов природного газа.

8.4.5 Водород и гелий

Для водорода и гелия (а также неона) процедура присвоения значения коэффициента суммирования s_j, изложена в 8.2.3. Присвоение неопределенности $u(s_j)$ для этих псевдозначений s_j также затруднительно. Для каждого из этих компонентов в *ГОСТ 31369—2021*, *таблица 2* (*см. также* [*1*]) приведено значение $u(s_j) = 0,025$, вычисленное как

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

при этом $u(Z_j)$ равно 0,0005, а s_j принимают за ранее принятое значение — 0,01.

8.4.6 Вода

Смесь метан—вода является бинарной смесью, для которой среднее геометрическое приближение для второго вириального коэффициента взаимодействия [формула (27)] является неприемлемым. Это является следствием, главным образом, сильной полярности молекулы воды, что потенциально имеет некоторое значение при вычислении коэффициента сжимаемости природного газа, содержащего водяной пар, особенно для насыщенного водяными парами природного газа. Несостоятельность предположения о среднем геометрическом значении проявляется в виде смещения, хотя и небольшого, в коэффициенте сжимаемости.

Примечание — Неприемлемость аппроксимации среднего геометрического применима также к большинству бинарных смесей, для которых водяной пар является одним из компонентов.

Недавно предложен выход из данной ситуации (см. [*66*]), с помощью которого можно компенсировать влияние этой ошибки. Концепция состоит в том, чтобы заменить значение s (воды), оцененное методами по 8.1.2, значением s_{j+} (которое можно назвать псевдозначением s_j), вычисленным 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 температуре 15 °С) 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 псевдозначение s_{j+} можно оценить следующим образом. Если значения B_{1j} (j = 1 для метана) установлены при соответствующих температурах измерения, то значения коэффициента суммирования взаимодействия s_{1j} можно вычислить, а s_{j+}, в свою очередь, определить по формуле

$$s^{+}_{j} = (s_{1j})^2/s_1. \quad (53)$$

Значения B_{1j} не всегда доступны в диапазоне стандартных температур измерения, но при правильной экстраполяции (см. [*66*]) исходя из тех косвенных оценок, которые существуют (см. [*67*]), можно получить подходящие значения. Эта методология приводит к следующему результату (в качестве примера при температуре 15 °С):

s_1 (метан) = 0,04452 по *ГОСТ 31369—2021*, *таблица 2* (*см. также* [*1*]);

s_j (вода) = 0,2562 по *ГОСТ 31369—2021*, *таблица 2* (*см. также* [*1*]);

s_{j+} (псевдовода) = 0,0635 (по вычислениям, приведенным выше).

Эти значения, в свою очередь, можно использовать (в качестве примера при температуре 15 °С) для вычисления коэффициента сжимаемости методами по *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]): a) чистого метана; b) метана (x_1 = 0,9832), близкого к насыщению водяным паром (x_j = 0,0168) и c) метана, близкого к насыщению псевдоводой. Получают следующие результаты:

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

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

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

Приведенная выше модификация приводит к значению коэффициента сжимаемости для насыщенного метана, более близкому к значению для сухого метана, чем к значению по немодифицированному методу. Аналогичное смещение можно также применять к любому реальному природному газу.

Одним из вопросов, возникающих в связи с возможным принятием этой схемы, является вопрос установления значения неопределенности $u(s_{j+})$ для взаимосвязи с производными значениями 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 означало бы приравнивание $u(s_{j+})$ к 0,25 (чтобы s_j стало равным 0,3093 при температуре 0 °С) — примерно в четыре раза больше значения s_{j+} и более чем в 15 раз больше оценки неопределенности $u(s_{j+})$, приведенной в *ГОСТ 31369—2021*, *таблица 2* (*см. также* [*1*]).

Эта схема отличается простотой и эффективностью. Однако она не принята в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) во многом из-за неопределенностей, присущих выводу вторых вириальных коэффициентов взаимодействия из данных растворимости (см. [*67*]), 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 всегда считали приемлемо точными.

8.4.7 Комбинация неопределенностей

Значения неопределенности $u(s_j)$ в s_j, полученные путем объединения в квадратуре неопределенностей из двух источников, рассмотренных в 8.4.1 и 8.4.2, можно четко идентифицировать как соответствующие неопределенности, связанные с чистыми компонентами, но они не перечислены в *ГОСТ 31369—2021*, *таблица 2* (*см. также* [*1*]), в котором приведенные значения больше оцениваемых 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 учитывать при оценке неопределенности коэффициента сжимаемости смеси типа природного газа, является дополнительная неопределенность, связанная с предположением [см. формулу (27)], что каждое взаимодействие второго вириального коэффициента B_{jk} задается геометрическим средним чистого компонента вторых вириальных коэффициентов B_{jj} и B_{kk} (частный случай смеси метан–вода рассмотрен в 8.4.6).

Эта неопределенность учтена в формуле (36) наличием нулевой константы ζ при $u(\zeta) > 0$, но полностью эквивалентной стратегией является связывание дополнительной неопределенности с каждым значением s_j. Значения этой дополнительной неопределенности оценивали сравнением значений B_{1j} [т. е. 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 формуле (28). Разность между этими значениями можно использовать в качестве оценки неопределенности в B_{1j} и преобразовать неопределенность $u(s_j)$ в s_j.

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 соответствуют значениям, перечисленным в *ГОСТ 31369—2021*, *таблица 2* (*см. также* [*1*]). В результате все неопределенности Z суммируют в пределах одного общего значения $u(s_j)$ для каждого компонента.

Полученные значения $u(s_j)$ затем можно использовать в формулах, приведенных в *ГОСТ 31369—2021, приложение В* (*см. также* [*1*]) и в разделе 16 для получения оценок неопределенностей соответствующих свойств реального газа, а именно: теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе для смеси.

9 Другие данные

9.1 Атомные массы элементов

9.1.1 Атомные массы элементов 2007 г.

Молярная масса, кг·кмоль$^{-1}$ (в произвольной терминологии — относительная атомная масса или атомный вес), каждого из элементов (углерода, водорода, азота, кислорода и серы) требуется для вычисления молярной массы (в произвольной терминологии — относительной молекулярной массы или молекулярного веса) каждого из компонентов, рассматриваемых в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

Значения атомной массы, приведенные в таблице 6, приведены также в *ГОСТ 31369—2021, подраздел А.2* (*см. также* [*1*]), взяты из рекомендаций IUPAC 2007 г. [см. *68*] и использованы при выводе значений молярной массы, указанных в *ГОСТ 31369—2021, таблица 1* (*см. также* [*1*]). Причины сохранения этих значений атомной массы при наличии более поздних заявлений IUPAC рассмотрены в 9.1.2.

Цифра в графе «Расширенная неопределенность $U(A)$, кг·кмоль$^{-1}$» таблицы 6 для каждого элемента представляет собой неопределенность атомной массы, выраженную (см. [*68*]) не как стандартная неопределенность, а как максимальное достоверное отклонение (возникающее в результате естественного изотопного изменения, наблюдаемого в реальных пробах газа) от приписанного значения атомной массы. С целью оценки неопределенностей в молярных массах, необходимых для вычисления неопределенностей в различных физических свойствах в соответствии с *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), каждое такое значение, данное для неопределенности в атомной массе, было переосмыслено (см. примеры в [*69*] и [*70*]), как расширенная неопределенность с коэффициентом охвата не менее двух и принятым равным двум.

Таблица 6 — Атомные массы элементов (2007 г.)

Элемент	Атомная масса 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

Окончание таблицы 6

Элемент	Атомная масса A, кг·кмоль$^{-1}$	Расширенная неопределенность $U(A)$, кг·кмоль$^{-1}$
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

В таблицу 6 добавлены атомные массы инертных газов, необходимые для вычисления средней молекулярной массы воздуха.

9.1.2 Атомные массы элементов 2009 и 2011 гг.

Набор рекомендаций IUPAC 2007 г. по значениям атомной массы принят для конкретных требований *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), однако это не последнее заявление IUPAC по данному вопросу. Необходимо некоторое объяснение того, почему рекомендации IUPAC 2009 г. (см. [*71*]) и 2011 г. (см. [*72*]) не приняты в предпочтительном порядке.

В рекомендациях IUPAC 2009 г. впервые признано, что из-за естественных (или искусственных) природных вариаций изотопного состава концепция атомной массы как фундаментальной физической константы элемента, имеющего более одного стабильного изотопа, является ложной. Для многих элементов точные определения атомной массы на представительной выборке проб показывают естественное изменение, существенно превышающее точность каждого определения. По этой причине невозможно определить окончательную атомную массу элемента без знания его изотопного состава. IUPAC решил дилемму, указав диапазон (интервал) атомных масс, в пределы которого, как ожидается, будут попадать все естественные природные вариации. Нижняя и верхняя границы интервалов приведены в таблице 7 для углерода, водорода, азота, кислорода и серы.

Таблица 7 — Атомные массы 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	

Далее IUPAC предложил значение, которое называют обычной атомной массой и которое может быть принято в качестве опорного среднего значения, когда пользователь не знает изотопного распределения своей пробы. Это последнее значение приведено в таблице 7 в графе «Общепринятое». Следует признать, что так называемая условная атомная масса элемента не может быть должным образом идентифицирована как среднее или наиболее вероятное значение.

Стандартные атомные массы редких газов, которые не изменились по сравнению со значениями 2007 г., добавлены в таблицу 7, графа «Общепринятое».

В графах «Метод А» и «Метод В» таблицы 7 приведена оценка расширенной неопределенности для каждого элемента. Для каждого из инертных газов оценка получена, как и ранее, из максимально

вероятного отклонения от стандартной атомной массы по результатам анализа естественного изотопного распределения, и осталась неизменной.

Однако для пяти главных компонентов в соответствии с IUPAC 2009 г. общепринятые значения атомной массы не имеют связанных с ними значений неопределенности. Они выбраны таким образом, что большая или вся естественная вариация атомной массы элемента покрывается интервалом плюс или минус единица в последней цифре (см. [*71*]).

Это требование оставляет открытыми три возможности (способа) для пользователей, которым необходимо включать оценку неопределенности в свои вычисления, а именно:

a) установить стандартную неопределенность $u(A) = 0$, что бессмысленно с физической точки зрения;

b) установить расширенную неопределенность $U(A) = \pm 1$ в последней значащей цифре, как указано в таблице 7, графа «Метод A». Данный вариант более точно соответствует предпочтительному (см. [*71*]), но вопрос о том, какое значение коэффициента охвата k должно быть введено, остается открытым;

c) сделать некоторую оценку расширенной неопределенности $U(A)$ для каждого элемента на основе наблюдаемого диапазона значений A (таблица 7, графы «Нижняя граница» и «Верхняя граница»). Это наиболее технически обоснованный вариант, но в любую такую оценку необходимо включать интерпретацию интервала между верхней и нижней границами в терминах некоторой формы распределения. Физическая основа, на которой может быть сделана такая интерпретация, не вполне ясна.

В таблице 7, графа «Метод B», приведена оценка способом по перечислению c), причем верхняя и нижняя границы распределения атомной массы для каждого элемента приняты за пределами прямоугольного распределения. Стандартная неопределенность задается половиной интервала, деленного на квадратный корень из трех (см. [*73*]), а расширенная неопределенность равна удвоенной стандартной неопределенности. Полученные значения расширенной неопределенности приведены в таблице 7, графа «Метод B», и округлены до двух значащих цифр.

Для углерода и серы два способа по перечислениям b) и c) дают аналогичные результаты, но для азота и кислорода способ по перечислению b) дает оценку примерно в два раза больше, чем способ по перечислению c), в то время как для водорода подобная разница превышает в шесть раз.

Независимо от используемого способа, все неопределенности IUPAC 2009 г. значительно больше, чем неопределенности IUPAC 2007 г. Увеличение неопределенности меньше всего для углерода [около 25 % по способу перечисления c)], для других элементов неопределенность увеличилась примерно в два раза по способу перечисления c) и еще больше — по способу перечисления в).

Единственным решением достижения сравнимых неопределенностей между двумя вариантами IUPAC 2009 г. и IUPAC 2007 г. была бы интерпретация, или «плюс-минус один в последней цифре», или наблюдаемая разница между верхней и нижней границами как три стандартных отклонения нормального распределения Гаусса, но для этого отсутствует очевидное обоснование.

9.1.3 Обсуждение

Нетрудно понять, почему IUPAC принял такое направление в отношении атомных масс. Новый подход абсолютно верен в техническом отношении. Реализация и представление нового подхода являются серьезной проблемой для сообщества по анализу и метрологии природного газа при интерпретации и детализации.

Внимательное изучение диаграмм распределения, приведенных для каждого из соответствующих элементов в рекомендациях IUPAC 2009 и 2011 гг. и других рекомендациях (см. [*71*] и [*72*]), показывает, что общепринятым значениям и связанным с ними неопределенностям уделено слишком большое значение в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) для неорганических и геологических проб, обычно демонстрируемых более широкие диапазоны изменения значения атомной массы изотопа по сравнению с другими источниками. Пробы, относящиеся к природным углеводородам и подобным месторождениям, более ограничены в наблюдаемых диапазонах атомных масс составляющих их элементов.

Это наблюдение не подтверждает усечение атомных масс до трех знаков после запятой (два знака — для серы) и, тем более, не подтверждает использование «плюс или минус один в последней цифре» (или даже верхней и нижней границ наблюдаемых значений) в качестве разумной оценки неопределенности. Данный вывод применим для метрологии в газовой отрасли, в частности к *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

В период с 2007 по 2009 и 2011 гг. не произошло изменений в базовых данных о распределении изотопов, на которых основаны рекомендации по любому из элементов C, H, N, O, S.

Существует также ряд возражений против использования обычных атомных масс в настоящем стандарте, а именно:

a) для водорода расширенная неопределенность, вычисленная, как описано выше, из диапазона наблюдений [способ по перечислению c) 9.1.2], может быть достаточно разумной, но рекомендация IUPAC «плюс или минус единица в последней цифре» [способ по перечислению b) 9.1.2] подразумевает потенциальный диапазон значений атомной массы (0,002), в 7,5 раз превышающий максимальный диапазон, наблюдаемый в настоящее время (0,00027), и

b) если принять способ вычисления неопределенности для водорода по перечислению b) 9.1.2, то для типичных углеводородов в природных газах, содержащих много атомов водорода, неопределенность в молекулярной массе будет ошибочно превышать это количество;

c) для кислорода обычная атомная масса, выбранная IUPAC, находится вне диапазона наблюдения;

d) для серы, хотя условная атомная масса, выбранная IUPAC, находится в пределах диапазона наблюдения, она предельно близка к нижней границе этого диапазона.

Учитывая изложенное, установлено, что ни значения, ни связанные с ними неопределенности, приведенные в последних рекомендациях IUPAC 2009 и 2011 гг. по атомной массе (см. [*71*], [*72*]), должным образом не соответствуют требованиям экспертного сообщества в области анализа и метрологии газа. По этой причине значения атомных масс и связанные с ними неопределенности, принятые для *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), являются стандартными (2007 г.) значениями, приведенными в таблице 6.

Еще один аргумент в пользу сохранения рекомендаций IUPAC 2007 г. связан с необходимостью (или планами) сохранения последовательности для всех стандартов, разработанных международным комитетом по стандартизации ISO/TC 193 для вычисления ряда физических свойств природного газа. Во всех стандартах используют атомные массы, численно равные рекомендациям IUPAC 2007 г. Вопрос выбора атомных масс элементов подробно рассмотрен в [*74*].

9.2 Состав и молекулярная масса сухого воздуха

Рекомендуемый молярный состав сухого воздуха приведен в таблице 8. Данные заимствованы (см. [*70*]) и не совпадают с результатами (см. [*3*]). Следует отметить, что молярный состав воздуха отличается от объемного.

При использовании указанного состава в сочетании со значениями молярной массы отдельных компонентов, приведенными в *ГОСТ 31369—2021*, *таблица 1* (*см. также* [*1*]), значение молярной массы сухого воздуха, округленное до пятого десятичного знака, составляет M_{air} = (28,96546 ± 0,00017) кг·кмоль$^{-1}$.

Таблица 8 — Молярный состав сухого воздуха

Компонент сухого воздуха	Молярная доля	Компонент сухого воздуха	Молярная доля
Азот	0,780848	Метан	0,0000015
Кислород	0,209390	Криптон	0,0000011
Аргон	0,009332	Водород	0,0000005
Диоксид углерода	0,0004	Оксиды азота	0,0000003
Неон	0,0000182	Оксид углерода	0,0000002
Гелий	0,0000052	Ксенон	0,0000001

В данном случае стандартная неопределенность вычислена как взвешенная по молярной доле сумма стандартных неопределенностей молекулярных масс компонентов, объединенных в квадратуре, следующим образом:

$$u(M_{air}) = \sqrt{\sum_{j=1}^{10} \left[x_j \cdot u(M_j) \right]^2}, \quad (54)$$

где x_j — молярная доля j-го компонента сухого воздуха, суммируют по всем 10 компонентам, перечисленным в таблице 8.

Значения $u(M_j)$ в основном были вычислены по *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

Еще одним фактором, не учтенным выше, который потенциально может повлиять на неопределенность величины M_{air}, является неопределенность компонентного состава воздуха. Молярные фракции компонентов воздуха могут незначительно варьироваться, особенно в лабораторных условиях, в отличие от открытого воздуха, однако, учитывая, что перечисленные молярные фракции предназначены для создания стандартного состава, нецелесообразны дополнительные допущения в данном контексте.

Примечание — Стандартная неопределенность молярной массы воздуха (0,00017 кг·кмоль$^{-1}$) меньше, чем у чистого молекулярного азота (0,00020 кг·кмоль$^{-1}$). Основная причина этого заключается в том, что состав воздуха для реализации *ГОСТ 31369* (см. также *[1]*) считают неопределенным. Такое вычисление неявно предполагает отсутствие корреляции между значениями молярной массы для любого из компонентов. Хотя это предположение неверно для молекулярного кислорода и диоксида углерода (оба содержат атомы кислорода), диоксид углерода присутствует в такой малой концентрации, что не оказывает значимого влияния на конечный результат.

В действительности единственное существенное изменение в составе воздуха приходится на молярную долю диоксида углерода. Значение, приведенное в таблице 8, можно рассматривать как минимальное на открытом воздухе. Главным образом из-за деятельности человека молярная доля диоксида углерода может локально изменяться и, как известно, повсеместно медленно увеличиваться с течением времени. Принято считать, что диоксид углерода, присутствующий сверх данной величины, вытесняет из атмосферы равное количество кислорода. Если известно превышение молярной доли диоксида углерода x_{CO_2}, то молярную массу сухого воздуха можно пересчитать следующим образом:

$$M_{air} = 28{,}96546 + 12{,}011\,(x_{CO_2} - 0{,}0004)\ \text{кг}\cdot\text{кмоль}^{-1}. \quad (55)$$

Поскольку в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) рассмотрен только сухой воздух стандартного состава, пересчет по формуле (55) не проводят.

10 Влияние водяного пара на теплоту сгорания

10.1 Общие положения

Наличие водяного пара в природном газе независимо от того, присутствует ли он изначально в источнике газа (т. е. в точке отбора проб) или его добавляют (или удаляют) в рамках процедуры измерения, является осложняющим фактором при определении его теплоты сгорания. Настоящий раздел направлен на пояснение вопросов, связанных с пониманием правильности измерений теплоты сгорания в тех условиях, когда газ не является сухим от начала и до завершения анализа.

В большинстве традиционных калориметров сгорания старого образца для прямого измерения объемной теплоты сгорания перед сжиганием топливный газ насыщают водяным паром (т. е. во время дозирования) и, следовательно, измеряют теплоту сгорания с предполагаемым насыщением парами воды. Полученные значения ниже, чем для ненасыщенного (сухого или частично насыщенного) природного газа, вследствие вытеснения топливного газа водяным паром в дозирующей системе.

Более современные приборы, используемые для прямого или косвенного определения теплоты сгорания, могут работать иначе.

Например:

- в некоторых калориметрах прямого сгорания природный газ сжигают по принципу «как получено» (т. е. с преобладающим содержанием водяного пара) и определяют фактическую теплоту сгорания, но на (предполагаемой) сухой основе;

- в некоторых приборах перед определением теплоты сгорания предусмотрена сушка газа, поэтому измеряют и регистрируют значение теплоты сгорания для сухого газа, даже если природный газ изначально содержал водяной пар;

- приборы для определения компонентного состава газов (в частности, газовые хроматографы) обычно анализируют все основные компоненты, за исключением воды, поэтому вычисленная теплота сгорания применима для сухого газа, даже если природный газ содержит водяной пар.

Детальное обсуждение различных методов определения объемной теплоты сгорания приведено в [*75*].

Для обоснованного сравнения значений теплоты сгорания природного газа, определяемой различными методами, необходимо учитывать:

- степень насыщения природного газа водяным паром в исходном состоянии;

- степень насыщения природного газа водяным паром во время процедуры измерения (после измерения);

- эксплуатационные характеристики измерительного прибора или процедуры;

- степень насыщения природного газа водяным паром, указанная в регистрируемой теплоте сгорания.

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

Логичным основанием для измерения или вычисления является основание «как получено», при котором определяют и указывают теплоту сгорания, при этом любой присутствующий водяной пар рассматривают как отдельный компонент смеси, не более и не менее особенный, чем любой другой присутствующий компонент с определенной молярной долей.

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

Данные варианты рассмотрены 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:

$$Hv_{\text{изм}} = Hv_{\text{с.г}} \cdot (p_2 - p_{\text{w}})/p_2, \tag{56}$$

где Hv — теплота сгорания (высшая или низшая), отнесенная к объему.

Вычисление теплоты сгорания по компонентному составу — полностью эквивалентный способ рассмотрения указанного влияния, но более предпочтительный, поскольку теплоту сгорания Hv в формуле (56) можно с равной достоверностью заменить на молярную теплоту сгорания Hc или на массовую теплоту сгорания Hm, исходя из состава в молярных долях.

Предположим, что установлен состав компонентов природного газа в молярных долях, за исключением водяного пара. Если парциальное давление водяного пара в пробе газа определено, то его молярную долю можно принять за p_w/p_2. Для сохранения суммы молярных долей для всей смеси как единого целого молярные доли других компонентов необходимо пересчитать путем умножения на множитель $(1 - p_w/p_2)$.

Поскольку вычисленная теплота сгорания является суммой членов, линейных относительно молярных долей компонентов, согласно традиционной точки зрения вычисленная теплота сгорания уменьшается на эту долю (за исключением вторичных эффектов, упомянутых в 10.3 и 10.4).

Очевидно, что если исходный анализ молярной доли включает водяной пар, то его альтернативное определение с помощью такого подхода неактуально (см. приведенный ниже пример).

Предположим, что необходимо вычислить теплоту сгорания насыщенного газа на основе анализа сухого газа, чтобы сравнить значение теплоты сгорания сухого газа с теплотой сгорания, определенной калориметром, который насыщает такой же газ водой во время измерения. Предположим также, что объемная теплота сгорания сухого газа равна 38,00 МДж · м$^{-3}$ при стандартных условиях измерения и сгорания — при температуре 15 °С и давлении 101,325 кПа. При этих условиях давление насыщенного водяного пара составляет 1,706 кПа (см. таблицу 9), а молярная доля воды в природном газе, насыщенном водой, x_w при стандартных условиях составляет:

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

Таким образом, теплота сгорания насыщенного паром природного газа (без учета вторичных эффектов, рассмотренных в 10.3 и 10.4) $(Hv)_{G\text{насыщ}}$ меньше теплоты сгорания сухого газа в (1 – – 0,016837) раз:

$$(Hv)_{G\text{насыщ}} = 38{,}00 \cdot 0{,}983163 = 37{,}36 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Принимая во внимание расхождение между значениями теплоты сгорания для сухого и насыщенного влагой газа (для температуры T_2 = 15 °С), равное 1,68 %, и с частично насыщенными значениями теплоты сгорания (для газов, содержащих водяные пары на уровне ниже его давления насыщения), на-

ходящимися между двумя значениями (сухим и насыщенным), следует помнить о том, каким способом учитывают водяной пар при измерении или в методе анализа.

Ситуация, требующая особого подхода, может возникнуть при анализе газа, содержащего водяной пар в качестве установленного компонента при давлении пара ниже его насыщенного значения. В этом случае полученная (частично насыщенная) теплота сгорания сухого газа и теплота сгорания насыщенного природного газа поддаются вычислению, отличаются и могут быть перепутаны друг с другом.

Примечание — Следует обратить внимание на то, 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 °C), 0,0174 [t_2 = 15,55 °C (60 °F)] и 0,0231 (t_2 = 20 °C), т. е. максимальные значения снижения калорийности по отношению к сухому газу, обусловленной присутствием 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 игнорируют (см. 10.2). Скрытая теплота испарения воды, образующаяся при сжигании углеводородов, является существенным фактором при определении теплоты сгорания углеводородов, и, следовательно, состояние воды точно определено в *ГОСТ 31369—2021*, *3.1* и *3.2* (*см. также* [*1*]).

В случае высшей теплоты сгорания требуется, чтобы вся вода, образующаяся при сгорании, сконденсировалась до жидкого состояния при стандартной температуре сгорания t_1. Это требование не всегда реализуется на практике, но оно обеспечивает теоретическую основу для вычисления высшей теплоты сгорания сухого природного газа. Наличие водяного пара в объеме газа до сгорания порождает вопрос, как учитывать состояние этой воды после сгорания:

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

b) 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;

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

Все три указанных выше варианта в большей или меньшей степени нереалистичны и/или нереализуемы на практике.

Однако существует 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 перечисления b).

Логика и простота также говорят в пользу варианта, приведенного в перечислении b). Вариант перечисления c), который практически невозможно реализовать в рутинных вычислениях, по этой причине далее не рассматривают.

Можно отметить, что вариант по перечислению a) соответствует интерпретации определения высшей теплоты сгорания, приведенного в [*3*], тогда как вариант по перечислению b) — *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

В случае варианта по перечислению b) ясно, что водяной пар, содержащийся в объеме пробы природного газа, следует повторно рассматривать как один из компонентов природного газа, присутствующий в определенной молярной доле и имеющий псевдовеличину 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. Поэтому высшая теплота сгорания водяного пара, приведенная в *ГОСТ 31369—2021*, *таблица 3* (*см. также* [*1*]), 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 компонентного состава газа, почти не зависит от стандартной температуры сгорания t_1 и практически полностью зависит от температуры газа (при измерении объема) t_2. Для объемной теплоты сгорания данное увеличение для насыщенного парами воды природного газа составляет:

- повышение на 0,012 МДж $\cdot$ м$^{-3}$ для измерения объема (и сжигания) при температуре 0 °C;
- повышение на 0,032 МДж $\cdot$ м$^{-3}$ для измерения объема (и сжигания) при температуре 15 °C;
- повышение на 0,033 МДж $\cdot$ м$^{-3}$ для измерения объема (и сжигания) при температуре 60 °F;
- повышение на 0,042 МДж $\cdot$ м$^{-3}$ для измерения объема (и сжигания) при температуре 20 °C.

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

10.4 Влияние коэффициента сжимаемости

Следует принимать во внимание третий (еще более незначительный) эффект. Присутствие водяного пара оказывает влияние на коэффициент сжимаемости смеси Z и, таким образом, изменяет теплоту сгорания реального объема природного газа на расчетную величину.

Например, при температуре 15 °С коэффициент сжимаемости Z (вычисленный в соответствии с *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) изменяется от сухого до насыщенного природного газа типичного состава примерно на 0,0004 (от 0,9981 до 0,9977), что подразумевает незначительное увеличение на 0,015 МДж·м$^{-3}$ при теплоте сгорания, равной 38,00 МДж·м$^{-3}$ (см. также 8.4.6).

10.5 Сочетание влияний

Если необходимо провести вычисления для природного газа, содержащего водяной пар, все положения, обсуждаемые в 10.2—10.4, должны быть приняты во внимание при выборе подхода, который наилучшим образом соответствует цели и задаче вычислений.

Большая часть содержания указанных 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:

$$(Hv)_G(\text{sat}) = (Hv^o)_G(\text{sat}) \Big/ Z(p_2, t_2, \text{sat}) = \left[(Hv^o)_G(\text{dry}) \cdot \left(1 - \frac{p_s(t_2)}{p_2} \right) + L^o(t_1) \cdot \left(\frac{p_s(t_2)}{p_2} \right) \cdot \left(\frac{p_2}{R \cdot T_2} \right) \right] \cdot \frac{1}{Z(p_2, t_2, \text{sat})} \cdot \quad (57)$$

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

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

где x_w — равно p_w/p_2;

p_w — парциальное давление водяного пара при стандартной температуре измерения t_2;

p_s — давление насыщенного пара воды при стандартной температуре измерения t_2;

p_2 — стандартное давление измерения, как правило, 101,325 кПа (1 стандартная атмосфера = = 14,69595 psia);

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

$p_s > p_w > 0$.

Другие значения стандартного давления измерения, которые редко используют, включают следующее (см. также 14.3):

- 101,374 кПа (30 дюймов рт. ст. при температуре 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 рт. ст. при температуре 32 °F и стандартной силе тяжести).

Значения p_s (вычисленные по [34]) и L^o (по *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) при определенных стандартных температурах приведены в таблице 9.

Таблица 9 — Давление насыщенного пара и стандартная энтальпия испарения воды при различных стандартных температурах

Показатель	Стандартная температура				
	0 °C	15 °C	60 °F	20 °C	25 °C
p_s, кПа	0,611	1,706	1,768	2,339	3,170
L^o, кДж·моль$^{-1}$	45,064	44,431	44,408	44,222	44,013

10.6 Неизменная вода

Неизменная вода — это термин, используемый чаще всего в Северной Америке (см. [*76*], [*77*]) для описания водяного пара, присутствующего или в газовой смеси, или в воздухе, используемом для сгорания (или в том и другом), который проходит через процесс сгорания неизменным.

В строгом толковании слово «неизменный» подразумевает неизменный как в химическом, так и в физическом состояниях, т. е. водяной пар остается водяным паром на всем протяжении, и для высшей теплоты сгорания конденсируется только вода, образующаяся при горении. Эта интерпретация соответствует определению высшей теплоты сгорания, предусмотренному в 10.3, перечисление a).

Примечания

1 В GPA 2172—09 (см. [*77*]) неизменная вода определена как вода, переносимая газом или воздухом, который подпитывает реакцию сгорания. Неизменная вода не вносит никакого вклада в общую теплоту сгорания.

2 В *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) воде в пробе газа присвоена условная энтальпия сгорания, численно равная ее энтальпии испарения: неизменная вода может быть формально рассмотрена как псевдокомпонент, имеющий нулевую энтальпию сгорания.

Более щадящая интерпретация понятия «неизменная вода» заключается в том, чтобы дать воде, присутствующей в пробе природного газа, конденсироваться до жидкого состояния, т. е. она остается неизменной только в химическом смысле. Это толкование соответствует определению высшей теплоты сгорания, предусмотренному в 10.3, перечисление b).

В последнем перечислении не рассмотрен вопрос о том, каким образом учитывать любой водяной пар, присутствующий в воздухе для сгорания, точно так же как и в настоящем стандарте. В определении высшей теплоты сгорания [см. перечисление a) в [3]) или перечисление b) в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*])] предполагается, что воздух или (более правильно) кислород, используемый для сгорания, является сухим и имеется в стехиометрически необходимом количестве, удовлетворяющим реакции горения.

В противном случае теплота сгорания, 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 количество тепла, выделяемого практической (реальной) 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, не включенные в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), рассмотрены в 10.7.

10.7 Влияние влажного воздуха

10.7.1 Общие положения

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 количества, необходимого для стехиометрического сгорания), степени его насыщения (влажности) и конечного состояния, в которое переходит содержащийся водяной пар. Нужно смоделировать подобную ситуацию. Проведенный анализ упрощается предположением о том, что в процессе сгорания участвуют только идеальные жидкости, т. е. исключены небольшие эффекты, возникающие в результате энтальпии смешения и объема смешения.

Анализ по возрастанию сложности приведен ниже.

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* — нецелые значения атомных индексов, заданные следующими выражениями:

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

и

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

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

$$C_aH_b + \theta O_2 = a\ CO_2 + (b/2)\ H_2O_{(liq)}, \quad (61)$$

где $\theta = a + b/4$.

Теплота, выделяемая на один моль C_aH_b, равна высшей теплоте сгорания, как установлено в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), на молярной основе $(Hc)_G$ (сухой газ).

10.7.3 Сжигание сухого газа с избытком сухого воздуха

В этом случае формулу для реакции горения можно записать в следующем виде:

$$C_aH_b + \varepsilon(\text{air}) = a\ CO_2 + (b/2)H_2O(\text{liq}) + \left[\varepsilon(\text{air}) - \theta\ O_2\right], \quad (62)$$

где ε_{air} = $\alpha \cdot N_2 + \beta \cdot O_2 + \gamma \cdot Ar$ с упрощенными значениями (см. таблицу 8 с уточненными значениями) $\alpha = 0{,}78$, $\beta = 0{,}21$, $\gamma = 0{,}01$;

ε — молярное количество воздуха (включая любой избыток) на один моль компонента.

Примечание — При условии $\varepsilon > (\theta/\beta)$ 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), выходит из реакции в том же физическом состоянии, в котором он вошел, т. е. в виде газов при p_2, t_2, то отсутствуют чистое выделение тепла, связанное с их наличием, и общее тепло, выделяемое реакцией, также $(Hc)_G$ (сухой газ).

10.7.4 Сжигание влажного газа с избытком сухого воздуха

В этом случае уравнение для реакции горения можно записать в следующем виде:

$$(1 - x_w)\ C_aH_b + x_wH_2O(\text{vap}) + \varepsilon(\text{air}) =$$

$$= a \cdot (1 - x_w)CO_2 + [(b/2) \cdot (1 - x_w) + x_w]\ H_2O(\text{liq}) + [\varepsilon(\text{air}) - \theta \cdot (1 - x_w)O_2], \quad (63)$$

где x_w — молярная доля водяного пара, присутствующего в пробе природного газа, заданная следующим 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 формуле (58), а ξ_g — относительная влажность пробы природного газа. Теплоту, выделяющуюся в этой реакции, вычисляют по формуле

$$(Hv)_G(\text{wet}) = (1 - x_w) \cdot (Hv°)_G(\text{dry}) + x_w \cdot L° = (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2) \cdot (Hv°)_G(\text{dry}) + (\xi_g \cdot p_s/p_2) \cdot L°. \quad (65)$$

Следует обратить внимание на то, как непосредственно эта формула соотносится с формулой (58) для высшей объемной теплоты сгорания.

10.7.5 Сжигание влажного газа с избытком влажного воздуха

Для учета влияния влажного воздуха, используемого для сгорания, необходимо переписать состав воздуха следующим образом:

$$(\text{воздух})^+ = \alpha^+N_2 + \beta^+O_2 + \gamma^+Ar + \delta\ H_2O(\text{пар}),$$

где δ = $\xi_{air}\ p_s/p_2$, в котором ξ_{air} — относительная влажность воздуха и

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

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

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

Уравнение для реакции горения

$$(1 - x_w)C_aH_b + x_wH_2O(\text{vap}) + \varepsilon(\text{air})^+ =$$

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

можно записать в виде

$$(1 - \xi_g \cdot p_s/p_2)\ C_aH_b + (\xi_g \cdot p_s/p_2)H_2O(\text{vap}) + \varepsilon(\text{air}) \cdot (1 - \xi_{air} \cdot p_s/p_2) + [\varepsilon \cdot \xi_{air} \cdot p_s/p_2]H_2O(\text{vap}) =$$

$$= a \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s/p_s)CO_2 + [(b/2) \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2) + \xi_g \cdot p_s/p_2 + \varepsilon \cdot \delta]H_2O(\text{liq}) +$$

$$+ [\varepsilon(\text{air}) \cdot (1 - \xi_{air} \cdot p_s/p_2) - \theta(1 - \xi_g \cdot p_s/p_2)O_2]. \quad (67)$$

Теплоту, выделяемую на один моль в результате этой реакции $(Q)_G$, определяют по формуле

$$(Q)_G = (1 - \xi_{air} \cdot p_s/p_2) \cdot (Hc)_G(\text{dry}) + [(\xi_{air} \cdot p_s/p_2) + \varepsilon \cdot \delta] \cdot L^\circ =$$
$$= (1 - \xi_{air} \cdot p_s/p_2) \cdot (Hc)_G(\text{dry}) + [(\xi_{air} \cdot p_s/p_2)] + (\varepsilon \cdot \xi_{air} \cdot p_s/p_2)] \cdot L^\circ. \quad (68)$$

Вычислить теплоту $(Q)_G$ невозможно, если не установлены значения ξ_g, ξ_{air} и ε. Последнее значение, в частности, вряд ли может быть достоверно известным. Это является недостатком, потому что вопрос о том, является ли $(Q)_G$ меньше или больше $(Hc)_G$ (сухого газа), в значительной степени зависит от значения ε.

Если все указанные значения установлены, это не является решением вопроса о том, что происходит на практике, потому что не вся вода, присутствующая после сгорания, конденсируется до жидкого состояния; часть воды 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) нижеприведенным образом.

Первый (диоксид углерода) и третий (избыток воздуха) члены в правой части уравнения (67) ненасыщенные. Общее молярное количество этих газов φ составляет

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

Молярное количество водяного пара, которое эти газы способны унести при насыщении, затем определяют как $(p_s/p_2) \cdot \varphi$ и вместо уравнения (67) записывают в виде

$$(1 - \xi_g \cdot p_s/p_2)C_aH_b + (\xi_g \cdot p_s/p_2)H_2O(\text{vap}) + \varepsilon(\text{air}) \cdot (1 - \xi_{air} \cdot p_s/p_2) + [\varepsilon \cdot \xi_{air} \cdot p_s/p_2]H_2O(\text{vap}) =$$
$$= a \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2)CO_2 + (p_s/p_2) \cdot \varphi H_2O(\text{vap}) + [(b/2) \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2) + \xi_g \cdot p_s/p_2 +$$
$$+ \varepsilon \cdot \delta - (p_s/p_2) \cdot \varphi H_2O(\text{liq})] + [\varepsilon(\text{air}) \cdot (1 - \xi_{air} \cdot p_s/p_2) - \theta \cdot (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2)O_2]. \quad (70)$$

Теплоту, выделяемую в данной реакции, $(Q)_G$ определяют по формуле

$$(Q)_G = (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2) \cdot (Hc)_G(\text{dry}) + [(\xi_g \cdot p_s/p_2) + \varepsilon \cdot \delta - (p_s/p_2) \cdot \varphi] \cdot L^\circ =$$
$$= (1 - \xi_g \cdot p_s/p_2) \cdot (Hc)_G(\text{dry}) + [(\xi_g \cdot p_s/p_2) + \varepsilon \cdot \xi_{air} \cdot p_s/p_2 - (p_s/p_2) \cdot \varphi] \cdot L^\circ. \quad (71)$$

Это значение сложно оценить при рутинных измерениях, но возможно при указанном значении *s*.

Расширение такого рода анализа от обобщенного псевдоуглеводорода C_aH_b до обобщенного псевдосоединения $C_aH_bN_cO_dS_e$ является простым, но при этом трудоемким и бесполезным процессом.

Следует подчеркнуть, что ни один анализ, приведенный в данном пункте, не изменяет и не расширяет интерпретацию теплоты сгорания, которая полностью и должным образом определена в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

11 Описание, обсуждение и выбор теплоты сгорания метана

11.1 Стандартная энтальпия сгорания

11.1.1 Общие положения

Теплота (энтальпия) сгорания метана является единственным наиболее значимым физическим свойством, используемым при определении теплоты сгорания природного газа. Метан — этот основной компонент природного газа; метан сверхвысокой чистоты часто используют в качестве калибровочного газа для многих типов калориметров, обычно применяемых для измерения теплоты сгорания природного газа.

Теплота сгорания метана впервые определена в 1848 г., в настоящее время имеется информация о 11 проведенных исследованиях. Шесть ранних исследований (1848—1932 гг.) для целей настоящего стандарта можно не учитывать. В научной литературе упоминают только пять независимых экспериментальных исследований стандартной молярной энтальпии сгорания при температуре 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 *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

Результаты исследований — (см. [20], [*78*]—[*80*] и [*81*]).

Значения точек данных в хронологическом порядке этих пяти исследований приведены в 11.1.2 (в кДж · моль$^{-1}$ с неуказанным отрицательным знаком).

11.1.2 Выбор данных

Данные, выбранные для включения в оценку по 11.1.4, перечислены ниже (*SD* — стандартное отклонение, *SE* — стандартная погрешность). Примечания 1—4 относятся к различным важным аспектам этих выборок.

	(См. [20])	(См. [*78*])	(См. [*77*], (Литхолл С.)	(См. [*79*], (Дейл А.)	(См. [*80*])	(См. [*81*])
	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

Примечания

1 Значения (см. [20]) приведены в соответствии с переработкой данных (см. [7]). Эта повторная работа объясняется изменениями, которые произошли с 1931 г. в Международной шкале температур и значениях молекулярной массы и т. д. Повторная работа дает тоже конечное среднее значение, но отдельные значения различаются (см. 11.1.3).

2 Сообщается о двух полунезависимых наборах измерений, один из которых был выполнен Литхоллом С., а второй — Дейлом А. (см. [*79*]). Существует шесть наборов данных, а не пять, приведенных выше.

3 Значения (см. [*80*]) вычислены с использованием 16,04246 кг·кмоль$^{-1}$ в качестве молярной массы метана. Все полученные значения отличаются на 0,03 кДж·моль$^{-1}$ от приведенных в [*82*] (значения молярных масс, приведенные в [*80*] и [*82*], совпадают, если в качестве молярной массы метана применяют значение 16,043).

4 Для разъяснения аббревиатур, используемых в данном пункте, см. 4.4.

11.1.3 Пересчет значений Россини

Ниже приведены результаты работы Россини (см. [20]); все цифры с отрицательным знаком.

a) Изначально опубликованные значения в международных кДж/моль при температуре 30 °С (см. [20]) приведены в хронологическом порядке:

891,210;
890,020;
889,400;
889,890;
889,727;
889,448,
среднее значение — 889,949.

b) Значения, полученные после исключения неправомерной поправки на давление, предложенной Россини в [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.

c) Преобразование значений в международных кДж в кДж, используя коэффициент 1,000165, в соответствии с данными Россини (см. [*83*]):

891,197 (1,000165) = 891,344;
890,013 (1,000165) = 890,160;
889,407 (1,000165) = 889,554;
889,937 (1,000165) = 890,084;
889,794 (1,000165) = 889,941;
889,441 (1,000165) = 889,588,
среднее значение — 890,112.

d) Преобразование из предыдущего значения молекулярной массы воды в актуальное значение с использованием коэффициента 18,0156 ÷ 18,01528 = 1,000018 (массу сгоревшего метана определяла масса 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/(1000018) = 889,572,
среднее значение — 890,096.

e) Корректировка от 30 °C до 25 °C — наилучшая оценка [h^o(25)—h^o(30)] для стехиометрической реакции сгорания с использованием значений Cp^o, вычисленных по формуле (см. [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 ± 0,654) кДж·моль$^{-1}$ [см. формулы (2) и (3) и 5.5 (рисунок 1) для аналогичного вычисления].

f) Значения, приведенные в [7], были получены путем добавления постоянного значения 0,613 кДж·моль$^{-1}$ к значениям, приведенным в первой работе Россини (см. [20]). Данная константа должна учитывать все различные поправки, но подробностей относительно этого не приводится.

Значения (см. [7]) приведены ниже:

891,210 + 0,613 = 891,823;
890,20 + 0,613 = 890,633;
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 ± 0,663) кДж·моль$^{-1}$.

Несмотря на различные подходы, конечные средние значения идентичны (хотя стандартные отклонения не совсем одинаковы).

11.1.4 Оценка выбранных данных

При проведении измерений каждый из более поздних авторов, за исключением представленного в [*80*], использовал аналогичный аппарат, основанный на оригинальной модели Россини. Каждый из них заявлял об улучшении оборудования и метода, но четкие доказательства, за исключением данных в [*81*], отсутствуют. Есть основания рассматривать результаты как в некотором роде равнозначные. Аппарат (см. [*80*]) принципиально отличается от других, но при его использовании получают результаты, которые кажутся равнозначными.

Некоторые технические сравнения калориметрических методов, используемых при создании различных наборов данных, кратко рассмотрены в 11.3.

Однако ни в одном источнике литературы по аппарату того же типа, что использовал Россини, не приведена информация, позволяющая оценить бюджет неопределенности. Авторы (см. [*79*]) сообщают о комбинированной стандартной неопределенности 0,21 кДж·моль$^{-1}$, но стандартное отклонение комбинированного набора результатов превышает указанное значение. Авторы (см. [*80*]) приводят

достаточно полный анализ неопределенности для своего аппарата, заявляя комбинированную относительную стандартную неопределенность, приблизительно равную 0,04 % (0,36 кДж · моль$^{-1}$). Промежуточная оценка, сделанная группой авторов (см. [*81*]), предполагает, что для каждого отдельного измерения достигнута целевая неопределенность в 0,05 %.

Для получения полного бюджета неопределенности следует рассматривать весь набор результатов в некоторой статистической форме способов. Существует три нижеприведенных варианта.

a) Статистически можно показать, что все измерения можно объединить без взвешивания, и рассматривать как часть единой, однородной, тщательно распределенной выборки (т. е. распределение, близкое к нормальному). Это позволяет вычислить неопределенность типа А (см. [*73*]), соответствующую среднему значению генеральной совокупности.

К такому же выводу пришли авторы (см. [7]), которые обсуждали несколько технических моментов, перечисленных в 11.3, для двух наборов доступных на тот момент данных.

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

$$(Hc)^{\circ}_{G} = (-890{,}574 \pm 0{,}360)\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

с двумя точками данных, одной высокой (см. [20]) и одной низкой (см. [*80*]), не в пределах двух стандартных отклонений экспериментального среднего значения. Это наиболее простая возможная статистическая обработка имеющихся данных. 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 кДж · моль$^{-1}$.

Результат, который дает эта простая обработка, можно получить при применении более формальной методологии дисперсионного анализа (ANOVA) (см. [*73*]) для того случая, когда все 48 точек данных принимают равными по значимости.

b) 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 такой подход, выглядит нижеприведенным образом.

Если $(Hc)_{kj}$ принято за j-е измерение Hc 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 $(Hc)_{kj}$ вычисляют по формуле

$$(Hc)_{kj} = [Hc] + E_k + \lambda_{kj}, \tag{72}$$

где $[Hc]$ — неизвестное (целевое) истинное значениеHc;

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

λ_{kj} — это случайный вклад в измерение $(Hc)_{kj}$.

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

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

где $(Hc)_k$ — среднее значение k-й группы измерений $[Hc]$.

Следовательно

$$(Hc)_k = [Hc] + E_k, \tag{74}$$

где значение E_k различно для каждой k-й группы измерений $[Hc]$.

Объединив m групп измерений, определяют

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

или

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

Поскольку значения E_k не установлены, то истинное значение [*Hc*] оценить невозможно. Однако наилучшая оценка [*Hc*], возможно, получена путем предположения, что сумма *m* значений E_k равна нулю. Это является предположением, сделанным при оценке [*Hc*] [переименованного в $(Hc)^{o}_{G}$ для *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]] и подробно изложенным ниже, как среднее значение средних значений *m,* равных шести наборам данных.

Независимо от правильности этого аргумента, можно сделать ряд выводов. В частности, можно отметить, что после того, как установлено каждое значение $(Hc)_k$ и получено результирующее значение *Hc* (и идентифицировано как псевдоистинное или наилучшее оценочное значение), это равносильно оценке (включая неопределенность) каждого значения E_k.

Оценить общую неопределенность *Hc* можно нижеприведенным 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*. Существует два типа вклада в неопределенность: неопределенность, связанная с вычислением среднего значения, обозначена как вклад между множествами, а средняя неопределенность, связанная с вычислением средних значений — как вклад внутри множеств (хотя наиболее соответствующим обозначением для последнего может быть неопределенность среднего множества средних).

Если все наборы или группы данных (вместо всех точек данных) обрабатывают одинаково, то значение $(Hc)^{o}_{G}$ можно получить как среднее из средних значений шести наборов

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

где приведенное значение неопределенности, вычисленное как стандартное отклонение $(SD)_m$ шести средних значений, можно интерпретировать как вклад между множествами в общую неопределенность, к которому должна быть добавлена неопределенность внутри множеств.

Практический результат этого подхода существенно не отличается от простого принятия самого последнего значения $(Hc)^{o}_{G}$, т. е. значения, определенного совместной группой авторов (см. [*81*]), в качестве наилучшей доступной оценки.

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

Вклад внутри множеств, который должен быть добавлен (в квадратуре) к неопределенности между множествами, можно оценить нижеследующим 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 $(SE)_k = \left[(SD)_k / \sqrt{n_k}\right]$, , 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 кДж·моль$^{-1}$.

Общую стандартную неопределенность, определяемую объединением в квадратуре вкладов между множествами и внутри множеств, можно записать в следующем виде:

$$u\left((Hc)^{o}_{G}\right) = \sqrt{(SD)^2_m + \frac{1}{m}\sum_{k=1}^{m}(SE)^2_k} = \left[(0{,}120)^2 + (0{,}151)^2\right]^{1/2} = 0{,}193\ \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}. \qquad (77)$$

Окончательная наилучшая оценка истинного значения и стандартной неопределенности, определенной данным вторым методом, составляет

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

c) Следующий вариант выполнения требуемых вычислений во многом аналогичен варианту по перечислению b), за исключением того, что вместо принятия каждого набора данных, равных по весу, каждый набор взвешивается в соответствии с обратной дисперсией $(SD)^2_k$ этого набора. Среднее значение для $(Hc)^{o}_{G}$ затем представляют в виде

$$(Hc)^{\circ}_{G} = \sum_{k=1}^{m} (Hc)_k \Big/ (SD)^2_k \Big/ \sum_{k=1}^{m} 1/(SD)^2_k . \quad (78)$$

Полученное значение $(Hc)^{\circ}_{G}$ составляет 890,622 кДж·моль$^{-1}$, а неопределенность между группами, как стандартное отклонение относительно этого среднего значения, — 0,129 кДж·моль$^{-1}$. Неопределенность внутри групп остается неизменной на уровне 0,151 кДж·моль$^{-1}$. Сочетание этих значений в квадратуре приводит к расчетной стандартной неопределенности 0,199 кДж·моль$^{-1}$.

Окончательная наилучшая оценка, полученная этим методом, составляет

$$(Hc)^{\circ}_{G} = (-890{,}622 \pm 0{,}199) \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Вариант по перечислению b) выбран из этих трех вариантов как технически более совершенный. По результатам наблюдения очевидно, что значение неопределенности, полученное вариантом по перечислению a), слишком большое, поэтому неверно интерпретировать стандартное отклонение всей совокупности в 48 точек как меру стандартной неопределенности. Для варианта по перечислению c) большое внимание уделяется двум наборам данных с наименьшим разбросом точек данных (см. [*79*] Lythall и [*81*] GERG-PTB). Такой уровень акцентирования кажется необоснованным, т. к. он не подкреплен техническими обоснованиями; средние значения этих двух наборов данных смещены друг от друга на величину, немного превышающую стандартное отклонение любого набора, и, следовательно, два таких набора лишь незначительно согласуются друг с другом.

Предположение, используемое в варианте по перечислению b), что сумма m значений E_k равна нулю, может быть неверным. В данном случае это означает, что некоторые неслучайные вклады в неопределенность не учтены анализом, представленным выше. Однако тот факт, что распределение всех результатов кажется близким к нормальному, предполагает, что любые неслучайные вклады должны быть примерно одинаково применимы ко всем наборам данных, что кажется маловероятным. При этом уверенность в том, что не осталось неслучайных воздействий, отсутствует, и действительно, авторы набора данных GERG-PTB (см. [*81*]) не исключают эту возможность, цитируя оценку их одноточечной неопределенности измерения, которая существенно превышает общий разброс собранных ими результатов. Значение, принятое для $u(Hc)^{\circ}_{G}$ = 0,19 кДж·моль$^{-1}$, вероятно, является недооценкой, т. к. отсутствует способ количественно оценить степень любой недооценки, это значение сохраняется в качестве наилучшей оценки для *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

11.1.5 Выбранное значение и неопределенность

Для *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) значения, приведенные в варианте по перечислению b), округлены таким образом, чтобы получить конечное значение

$$u(Hc)^{\circ}_{G} = (-890{,}58 \pm 0{,}19) \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

11.2 Производные теплоты сгорания

В таблицах 10—12 приведен самосогласованный набор значений теплоты сгорания метана для всех стандартных условий, рассмотренных в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]). В этом наборе применена малая энтальпийная поправка (остаточная энтальпия), равная 0,01 кДж·моль$^{-1}$, для преобразования энтальпии сгорания идеального газа в энтальпию сгорания реального газа. Данная поправка настолько мала, что ее не учитывают при вычислении в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), но используют в настоящем стандарте для чистого метана. Дополнительные разъяснения приведены в разделе 6.

Таблица 10 — Молярная теплота сгорания метана (при доверительной вероятности 95 % приблизительно ±0,40 кДж·моль$^{-1}$)

Теплота сгорания метана	Молярная теплота сгорания метана
Идеальная высшая при температуре 25 °C	890,58 кДж·моль$^{-1}$
Реальная высшая при температуре 25 °C	890,59 кДж·моль$^{-1}$
Идеальная высшая при температуре 20 °C	891,05 кДж·моль$^{-1}$
Реальная высшая при температуре 20 °C	891,06 кДж·моль$^{-1}$
Идеальная высшая при температуре 15 °C	891,51 кДж·моль$^{-1}$
Реальная высшая при температуре 15 °C	891,52 кДж·моль$^{-1}$

Окончание таблицы 10

Теплота сгорания метана	Молярная теплота сгорания метана
Идеальная высшая при температуре 0 °C	892,92 кДж · моль$^{-1}$
Реальная высшая при температуре 0 °C	892,93 кДж · моль$^{-1}$
Идеальная высшая при температуре 60 °F	891,46 кДж · моль$^{-1}$ (383 259 БТЕ$_{М}$ · фунт · моль$^{-1}$)
Реальная высшая при температуре 60 °F	891,47 кДж · моль$^{-1}$ (383 263 БТЕ$_{М}$ · фунт · моль$^{-1}$)
Идеальная высшая при температуре 25 °C	802,55 кДж · моль$^{-1}$
Реальная высшая при температуре 25 °C	802,56 кДж · моль$^{-1}$
Идеальная высшая при температуре 20 °C	802,61 кДж · моль$^{-1}$
Реальная высшая при температуре 20 °C	802,62 кДж · моль$^{-1}$
Идеальная высшая при температуре 15 °C	802,65 кДж · моль$^{-1}$
Реальная высшая при температуре 15 °C	802,66 кДж · моль$^{-1}$
Идеальная высшая при температуре 0 °C	802,79 кДж · моль$^{-1}$
Реальная высшая при температуре 0 °C	802,80 кДж · моль$^{-1}$
Идеальная высшая при температуре 60 °F	802,64 кДж · моль$^{-1}$ (345 073 БТЕ$_{М}$ · фунт · моль$^{-1}$)
Реальная высшая при температуре 60 °F	802,65 кДж · моль$^{-1}$ (345 077 БТЕ$_{М}$ · фунт · моль$^{-1}$)

Таблица 11 — Массовая теплота сгорания метана (при доверительной вероятности 95 % приблизительно ±0,025 МДж · кг$^{-1}$)

Теплота сгорания метана	Молярная теплота сгорания метана
Идеальная высшая при температуре 25 °C	55,514 МДж · кг$^{-1}$
Реальная высшая при температуре 25 °C	55,515 МДж · кг$^{-1}$
Идеальная высшая при температуре 20 °C	55,543 МДж · кг$^{-1}$
Реальная высшая при температуре 20 °C	55,544 МДж · кг$^{-1}$
Идеальная высшая при температуре 15 °C	55,572 МДж · кг$^{-1}$
Реальная высшая при температуре 15 °C	55,573 МДж · кг$^{-1}$
Идеальная высшая при температуре 0 °C	55,660 МДж · кг$^{-1}$
Реальная высшая при температуре 0 °C	55,660 МДж · кг$^{-1}$
Идеальная высшая при температуре 60 °F	55,569 МДж · кг$^{-1}$ (23 890 БТЕ$_{М}$ · фунт$^{-1}$)
Реальная высшая при температуре 60 °F	55,569 МДж · кг$^{-1}$ (23 890 БТЕ$_{М}$ · фунт$^{-1}$)
Идеальная низшая при температуре 25 °C	50,027 МДж · кг$^{-1}$
Реальная низшая при температуре 25 °C	50,027 МДж · кг$^{-1}$
Идеальная низшая при температуре 20 °C	50,030 МДж · кг$^{-1}$
Реальная низшая при температуре 20 °C	50,031 МДж · кг$^{-1}$
Идеальная низшая при температуре 15 °C	50,033 МДж · кг$^{-1}$

Окончание таблицы 11

Теплота сгорания метана	Молярная теплота сгорания метана
Реальная низшая при температуре 15 °С	50,033 МДж · кг$^{-1}$
Идеальная низшая при температуре 0 °С	50,042 МДж · кг$^{-1}$
Реальная низшая при температуре 0 °С	50,042 МДж · кг$^{-1}$
Идеальная низшая при температуре 60 °F	50,032 МДж · кг$^{-1}$ (21 510 БТЕ$_{М}$ · фунт$^{-1}$)
Реальная низшая при температуре 60 °F	50,033 МДж · кг$^{-1}$ (21 510 БТЕ$_{М}$ · фунт$^{-1}$)

Таблица 12 — Объемная теплота сгорания метана при p_0 = 101,325 кПа (при доверительной вероятности 95 % приблизительно ±0,018 МДж · м$^{-3}$)

Наименование	Объемная теплота сгорания метана
Идеальный газ, сжигание при температуре 25 °С, измерение при температуре 0 °С	39,733 МДж · м$^{-3}$, высшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 15 °С, измерение при температуре 0 °С	39,775 МДж · м$^{-3}$, высшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 15 °С, измерение при температуре 15 °С	37,704 МДж · м$^{-3}$, высшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 0 °С, измерение при температуре 0 °С	39,838 МДж · м$^{-3}$, высшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 20 °С, измерение при температуре 20 °С	37,042 МДж · м$^{-3}$, высшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 25 °С, измерение при температуре 20 °С	37,022 МДж · м$^{-3}$, высшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 60 °F, измерение при температуре 60 °F	37,630 МДж · м$^{-3}$ (1009,9 БТЕ$_{М}$ · фут$^{-3}$), высшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 25 °С, измерение при температуре 0 °С	35,806 МДж · м$^{-3}$, низшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 15 °С, измерение при температуре 0 °С	35,810 МДж · м$^{-3}$, низшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 15 °С, измерение при температуре 15 °С	33,946 МДж · м$^{-3}$, низшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 0 °С, измерение при температуре 0 °С	35,817 МДж · м$^{-3}$, низшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 20 °С, измерение при температуре 20 °С	33,365 МДж · м$^{-3}$, низшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 25 °С, измерение при температуре 20 °С	33,363 МДж · м$^{-3}$, низшая
Идеальный газ, сжигание при температуре 60 °F, измерение при температуре 60 °F	33,881 МДж · м$^{-3}$ (909,3 БТЕ$_{М}$ · фут$^{-3}$) , низшая
Реальный газ, сжигание при температуре 25 °С, измерение при температуре 0 °С	39,829 МДж · м$^{-3}$, высшая
Реальный газ, сжигание при температуре 15 °С, измерение при температуре 0 °С	39,870 МДж · м$^{-3}$, высшая

Окончание таблицы 12

Наименование	Объемная теплота сгорания метана
Реальный газ, сжигание при температуре 15 °C, измерение при температуре 15 °C	37,780 МДж·м$^{-3}$, высшая
Реальный газ, сжигание при температуре 0 °C, измерение при температуре 0 °C	39,933 МДж·м$^{-3}$, высшая
Реальный газ, сжигание при температуре 20 °C, измерение при температуре 20 °C	37,112 МДж·м$^{-3}$, высшая
Реальный газ, сжигание при температуре 25 °C, измерение при температуре 20 °C	37,092 МДж·м$^{-3}$, высшая
Реальный газ, сжигание при температуре 60 °F, измерение при температуре 60 °F	37,704 МДж·м$^{-3}$ (1011,9 БТЕ$_{М}$·фут$^{-3}$), высшая
Реальный газ, сжигание при температуре 25 °C, измерение при температуре 0 °C	35,892 МДж·м$^{-3}$, низшая
Реальный газ, сжигание при температуре 15 °C, измерение при температуре 0 °C	35,896 МДж·м$^{-3}$, низшая
Реальный газ, сжигание при температуре 15 °C, измерение при температуре 15 °C	34,014 МДж·м$^{-3}$, низшая
Реальный газ, сжигание при температуре 0 °C, измерение при температуре 0 °C	35,903 МДж·м$^{-3}$, низшая
Реальный газ, сжигание при температуре 20 °C, измерение при температуре 20 °C	33,428 МДж·м$^{-3}$, низшая
Реальный газ, сжигание при температуре 25 °C, измерение при температуре 20 °C	33,426 МДж·м$^{-3}$, низшая
Реальный газ, сжигание при температуре 60 °F, измерение при температуре 60 °F	33,948 МДж·м$^{-3}$ (911,1 БТЕ$_{М}$·фут$^{-3}$), низшая

11.3 Сравнение калориметрических методик

При определении стандартной энтальпии сгорания метана авторы работ (см. [20], [*78*], [*79*], [*81*] и [*82*]) использовали оборудование и методы, которые имели технические различия. Более подробно вопросы моделирования, связанные с разработкой такого рода инструментов, включая сложное (но предварительное) обсуждение вопросов неопределенности, рассмотрены в [*84*].

Примечание — Указаны не все детали анализа (см. [79] и [81]), поэтому часть информации — (см. [85]).

a) Примеси

Проба метана (см. [20]) содержала 1210 ppm (*млн*$^{-1}$) примеси оксида углерода, для которого сделана поправка, поэтому авторы использовали пробу (см. [*78*]), содержащую менее 5 ppm (*млн*$^{-1}$) примесей. Использовали современный коммерчески доступный метан сверхвысокой чистоты с подтвержденным содержанием примесей менее 5 ppm (*млн*$^{-1}$) (см. [*79*]). Так как чистота метана не указана, вероятно, применяли образцы достаточно высокой чистоты (см. [*81*]). В исследовании GERG-PTB использовали метан с содержанием примесей до 50 ppm (*млн*$^{-1}$).

b) Изотопное распределение

Ни один из авторов не утверждает, что образец метана, использованный в измерениях, имеет нормальное изотопное распределение, хотя, можно предположить, что это так. Также ни один автор не указывает тот метод, с помощью которого подготовлен их образец (возможно, коммерческим поставщиком) и очищен. Представляется возможным, что некоторые производственные процессы (например, связанные с фракционированием) могут нарушить нормальное (природное) изотопное распределение продукта. Это может привести или к истощению, или к обогащению нормальной концентрации изотопа углерод-13, равной 1,11 %. Любое такое изменение будет иметь прямое и предсказуемое влияние на молярную массу образца, но неясно, какое еще влияние это могло бы оказать на измеренную теплоту сгорания.

c) Калибровка и прослеживаемость

Россини (см. [20]) калибровал свой калориметр, используя метод электрического нагрева, с прослеживаемостью до стандартов измерений, поддерживаемых NBC. Для калибровки применяли стандартную энтальпию сгорания водорода (см. [*78*], прослеживая, таким образом, только до более ранних работ Россини по горению водорода [18]. Авторы (см. [*79*]) использовали метод электрической калибровки, при котором калибровка всего составного измерительного оборудования прослежена в соответствии с национальными эталонами NPL (Teddington), за исключением элемента синхронизации, который был получен из сигналов стандартного времени службы BBC и прослеживался до них. Аналогичным образом группа GERG—PTB (см. [*81*]) применяла метод электрической калибровки, при котором калибровка комплектующего измерительного оборудования прослежена до немецких национальных стандартов, проводимых в PTB (Braunschweig), где в то время была установлена калориметрическая установка.

d) Измерение температуры

Россини (см. [20]) измерял температуру каждую минуту в наиболее значимых частях калибровочных экспериментов и экспериментов по сжиганию; авторы (см. [*78*]) — каждые 30 с; группа OFGEM (см. [*80*]) (первая, кто использовал компьютерный сбор данных) — каждые 3 с. В каждом случае измерения проводили платиновыми термометрами сопротивления, но только Россини удалось обеспечить внутреннюю прослеживаемость до национальных стандартов. Платиновые термометры сопротивления OFGEM (см. [*79*]) откалиброваны в NPL и периодически проверялись в компании с помощью сертифицированной трехточечной водяной ячейки. Сотрудники GERG—PTB (см. [*81*]) проводили измерения температуры каждые 2 с термистором, откалиброванным 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 (см. [*86*]) 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 более локализован в пространстве).

e) Определение массы

Для определения массы сгоревшего газа Россини (см. [20]) измерял количество образовавшейся воды стандартизованным на то время методом; другие авторы (см. [*78*]) измеряли количество образовавшегося углекислого газа методом, предпочтительным в более поздний период. Группа OFGEM (см. [*79*]) определяла количество сжигаемого газа прямым взвешиванием пробирки до и после сжигания, используя эталоны массы, калиброванные аккредитованной лабораторией торговых стандартов UKAS—NAMAS. Группа GERG—PTB (см. [*81*]) определяла количество сжигаемого газа прямым взвешиванием с использованием полностью автоматизированной системы с прослеживаемостью к международному стандарту массы.

f) Энергия воспламенения

Россини (см. [20]) проводил отдельные холостые измерения, предназначенные для непосредственного определения количества энергии, поступающей от источника искрового зажигания. Другие авторы (см. [*78*]), а также группа OFGEM (см. [*79*]) использовали длинные и короткие циклы сгорания, с помощью которых, путем вычитания, энергия искрового зажигания считалась исключенной из дальнейшего рассмотрения. Группа GERG-PTB (см. [*81*]) провела прямое экспериментальное определение энергии воспламенения *на месте* и получала значение из нескорректированных результатов путем вычитания.

g) Несгоревший газ

Группа GERG-PTB (см. [*81*]) определяла небольшое количество газа, оставшегося несгоревшим (или не полностью сгоревшим) в начале (воспламенение) и/или в конце (затухание) цикла сгорания с помощью количественного инфракрасного детектирования. Другие авторы, по-видимому, использовали метод вычитания длинных и коротких циклов для того, чтобы исключить необходимость дальнейшего рассмотрения этого вопроса.

h) Целостность и повторная сборка калориметра

Россини (см. [20]) заново собирал свой калориметр перед экспериментом, каждый раз заполняя теплообменную водяную рубашку взвешенным количеством воды и используя масляные пленки для герметизации прибора для отдельного эксперимента. Затем он переносил свою калибровку и сжигание на стандартную массу воды. Другие авторы (см. [*78*]) калибровали свой калориметр в серии экс-

периментов, а затем использовали этот энергетический эквивалент в своей работе. Они утверждали, 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 термометром, 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, которая использована для повторного заполнения водяной рубашки. Калориметр в OFGEM (см. [*79*]) был постоянно герметичным в течение всей серии испытаний, причем энергетический эквивалент установки регулярно перемеряли для проверки отсутствия дрейфа или других изменений. Для исследования, проводимого GERG—PTB (см. [*81*]), калориметр также был постоянно герметизирован, причем калибровки и измерения проводили в чередующейся последовательности во время серии испытаний.

i) Энтальпии образования в ряду алканов

Регулярное приращение энтальпий образования низших членов гомологического ряда *н*-алканов, каждый из которых добавляет дополнительное приращение CH_2 к предыдущему члену ряда, заявлено (см. [7]) в пользу энтальпии сгорания метана (см. [*78*]), по сравнению с энтальпией Россини (см. [20]), или можно предположить значение между этими двумя наиболее ранними исследованиями. Поскольку метан находится в уникальном положении на крайнем нижнем конце ряда, такой аргумент не является убедительным. Общее среднее значение шести доступных в настоящее время исследований действительно предполагает значение между значениями (см. [20] и [*78*]), но гораздо ближе к значению (см. [20]).

12 Массовая теплота сгорания

12.1 Массовая теплота сгорания компонентов природного газа

В таблице 13 приведены значения высшей массовой теплоты сгорания идеального газа для полного набора вероятных компонентов топливного газа для пяти стандартных температур сгорания*:* t_1 = = 25 °C, 20 °C, 15,55 °C (60 °F), 15 °C и 0 °C. Каждое из значений было получено путем деления соответствующего значения $[(Hc)^{o}_{G}]_j\,(t_1)$ по *ГОСТ 31369—2021, таблица 3* (*см. также* [*1*]) на соответствующую молярную массу M_j по *ГОСТ 31369—2021, таблица 1* (*см. также* [*1*]) и путем округления до второго десятичного знака (за исключением метана).

Таблица 13 носит справочный характер, т. е. приведенные значения не могут быть использованы в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

Примечание — Ненулевая теплота сгорания водяного пара формально вытекает из определения высшей теплоты сгорания, которая требует конденсации до жидкого состояния всего водяного пара в продуктах сгорания. Любой водяной пар, присутствующий в сухом газе, вносит свою скрытую теплоту испарения в высшую теплоту сгорания смеси. Более полное объяснение приведено в разделе 10.

12.2 Альтернативный (нестандартизованный) метод вычисления массовой теплоты сгорания

Использование формул (4) и (5) в *ГОСТ 31369—2021, подраздел 8.1* (*см. также* [*1*]) представляет собой стандартизованный метод вычисления $(Hm)^{o}_{G}(t_1)$. Альтернативным (нестандартизованным) методом является метод, при использовании которого идеальную высшую массовую теплоту сгорания компонента j с молярной массой M_j, приведенной в таблице 13, $(Hm)^{o}_{G}\,(t_1)$ вычисляют по формуле

$$(Hm)^{o}_{G}(t_1) = \sum_{j=1}^{N}\left(x_i \cdot \frac{M_j}{M} \cdot \left[(Hm)^{o}_{G}\right]_j (t_1)\right), \tag{79}$$

где N — количество компонентов в смеси;

x_j — молярная доля компонента j;

M_j — молярная масса компонента j;

M — молярная масса смеси, вычисленная по *ГОСТ 31369—2021*, *подраздел 8.1*, *формула* (*5*) (*см. также* [*1*]).

Численные значения, полученные с помощью этого метода, обычно согласуются с точностью до 0,01 МДж·кг$^{-1}$ со значениями, вычисленными по стандартизованному методу, приведенному в

ГОСТ 31369 (*см. также [1]*), что находится в пределах неопределенности и значимости для современного уровня техники.

Таблица 13 — Идеальные высшие массовые теплоты сгорания компонентов природного газа при различных стандартных температурах сгорания

j	Компонент	Идеальная высшая массовая теплота сгорания $(Hm)^{o}_{G}$, МДж·кг$^{-1}$ (БТЕм·фунт$^{-1}$)				
		0 °C	15 °C	15,55 °C (60 °F)	20 °C	25 °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	*н*-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	*н*-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	*н*-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	*н*-гептан	48,53	48,47	48,47 (20 839)	48,46	48,44
15	*н*-октан	48,35	48,29	48,29 (20 760)	48,27	48,25
16	*н*-нонан	48,21	48,15	48,15 (20 701)	48,13	48,12
17	*н*-декан	48,09	48,04	48,04 (20 652)	48,02	48,00
56	*н*-ундекан	48,00	47,94	47,94 (20 610)	47,92	47,91
57	*н*-додекан	47,92	47,87	47,86 (20 578)	47,85	47,83

Продолжение таблицы 13

j	Компонент	Идеальная высшая массовая теплота сгорания $(Hm)^{o}_{G}$, МДж·кг$^{-1}$ (БТЕм · фунт$^{-1}$)				
		0 °C	15 °C	15,55 °C (60 °F)	20 °C	25 °C
58	*н*-тридекан	47,85	47,80	47,80 (20 548)	47,78	47,76
59	*н*-тетрадекан	47,79	47,74	47,74 (20 524)	47,72	47,71
60	*н*-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
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	Метилциклопентан	47,26	47,20	47,20 (20 292)	47,18	47,17
31	Этилциклопентан	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	Метилциклогексан	46,94	46,89	46,89 (20 159)	46,87	46,86
34	Этилциклогексан	46,99	46,94	46,93 (20 178)	46,92	46,90

Окончание таблицы 13

j	Компонент	Идеальная высшая массовая теплота сгорания $(Hm)^{o}_{G}$, МДж·кг$^{-1}$ (БТЕм·фунт$^{-1}$)				
		0 °C	15 °C	15,55 °C (60 °F)	20 °C	25 °C
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. примечание к 12.1)	2,50	2,47	2,47 (1 060)	2,45	2,44
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 водород	24,86	24,85	24,85 (10 685)	24,85	24,85
46	Оксид углерода	10,10	10,10	10,10 (4 342)	10,10	10,10
47	Карбонилсульфид	9,12	9,12	9,12 (3 923)	9,13	9,13
48	Дисульфид углерода	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 измерения: t_1/t_2 = 15 °C/15 °C, 0 °C/0 °C, 15 °C/0 °C, 25 °C/0 °C, 20 °C/20 °C, 25 °C/20 °C и 60 ° F/60 °F. Каждое из значений получено путем умножения соответствующего значения $[(Hv)^{o}_{G}]_j$ (t_1) по *ГОСТ 31369—2021*, *таблица 3* (*см. также* [*1*]) на $p_2/R{\cdot}T_2$, где p_2 — стандартное давление измерения и *R (8,3144626 Дж · моль*$^{-1}$ *· К*$^{-1}$) — универсальная газовая постоянная, и округления до двух знаков после запятой (за исключением метана и водорода).

Примечания

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

2 Заголовки столбцов t_1/t_2, °C, относят к стандартным температурам сгорания и измерения, 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 приведено в разделе 10.

13.2 Альтернативный (нестандартизованный) метод вычисления объемной теплоты сгорания

Использование формул (7) и (8) в *ГОСТ 31369—2021*, *раздел 9* (*см. также* [*1*]) представляет собой стандартизованный метод вычисления $(Hv)^{\circ}_{G}$ $(t_1; t_2, p_2)$. Альтернативным (нестандартизованным) методом, при использовании которого идеальную высшую объемную теплоту сгорания компонента *j*, приведенную в таблице 14, $[(Hv)^{\circ}_{G}]_j (t_1; t_2, p_2)$ вычисляют по формуле

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

где N — количество компонентов в смеси;

x_j — молярная доля компонента *j*.

Численные значения, полученные с помощью этого метода, обычно согласуются с точностью до 0,01 МДж·м$^{-3}$ со значениями, вычисленными по стандартизованному методу, приведенному в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), что находится в пределах неопределенности и значимости для современного уровня техники.

Последующее вычисление реальной объемной теплоты сгорания, как высшей, так и низшей, проводят путем деления соответствующего идеального значения на коэффициент сжимаемости смеси $Z(t_2, p_2)$.

Таблица 14 — Идеальные высшие объемные теплоты сгорания компонентов природных газов при различных стандартных температурах сгорания/стандартных температурах измерения

j	Компонент	Идеальная высшая объемная теплота сгорания $[(Hv)^{\circ}_{G}]_j$, МДж·м$^{-3}$ (БТЕ$_{М}$·фут$^{-3}$)						
		15 °C/15 °C	0 °C/0 °C	15 °C/0 °C	25 °C/0 °C	20 °C/20 °C	25 °C/20 °C	60 °F/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	*н*-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)
6	*н*-пентан	149,66	158,07	157,87	157,75	147,04	146,99	149,36 (4008,8)
7	2-метилбутан	149,36	157,76	157,57	157,44	146,76	146,70	149,07 (4000,9)
8	2,2 диметилпропан	148,76	157,12	156,93	156,80	146,16	146,11	148,47 (3984,8)
9	*н*-гексан	177,55	187,53	187,30	187,16	174,46	174,39	177,20 (4756,0)
10	2-метилпентан	177,23	187,19	186,96	186,82	174,14	174,07	176,88 (4747,4)
11	3-метилпентан	177,34	187,31	187,08	186,93	174,25	174,18	176,99 (4750,4)

Продолжение таблицы 14

j	Компонент	Идеальная высшая объемная теплота сгорания $[(Hv)^{o}_{G}]_j$, МДж·м$^{-3}$ (БТЕ$_{M}$·фут$^{-3}$)						
		15 °C/15 °C	0 °C/0 °C	15 °C/0 °C	25 °C/0 °C	20 °C/20 °C	25 °C/20 °C	60 °F/60 °F
12	2,2-диметилбутан	176,82	186,75	186,53	186,38	173,73	173,66	176,47 (4736,3)
13	2,3-диметилбутан	177,15	187,10	186,87	186,73	174,06	173,99	176,80 (4745,1)
14	*н*-гептан	205,42	216,96	216,70	216,54	201,84	201,76	205,02 (5502,5)
15	*н*-октан	233,29	246,38	246,10	245,91	229,22	229,13	232,83 (6248,9)
16	*н*-нонан	261,19	275,85	275,53	275,33	256,64	256,54	260,68 (6996,3)
17	*н*-декан	289,07	305,29	304,94	304,71	284,03	283,92	288,50 (7743,0)
56	*н*-ундекан	316,93	334,71	334,33	334,08	311,41	311,29	316,31 (8489,4)
57	*н*-додекан	344,82	364,17	363,76	363,49	338,81	338,69	344,14 (9236,5)
58	*н*-тридекан	372,68	393,59	393,15	392,86	366,19	366,05	371,95 (9982,8)
59	*н*-тетрадекан	400,56	423,03	422,55	422,24	393,58	393,44	399,77 (10729,5)
60	*н*-пентадекан	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)
22	*транс*-2-бутен	114,54	120,96	120,83	120,75	112,55	112,51	114,31 (3068,1)
23	2-метилпропен	114,28	120,68	120,55	120,47	112,29	112,25	114,05 (3061,1)
24	1-пентен	142,85	150,86	150,70	150,59	140,37	140,32	142,57 (3826,6)
25	Пропадиен	82,22	86,79	86,73	86,69	80,80	80,78	82,06 (2202,3)
26	1,2-бутадиен	109,75	115,87	115,78	115,72	107,85	107,83	109,54 (2940,0)
27	1,3-бутадиен	107,51	113,51	113,42	113,36	105,65	105,62	107,30 (2879,9)

Окончание таблицы 14

j	Компонент	Идеальная высшая объемная теплота сгорания $[(Hv)^{\circ}_{Gj}]$, МДж · м$^{-3}$ (БТЕ$_{М}$ · фут$^{-3}$)						
		15 °C/15 °C	0 °C/0 °C	15 °C/0 °C	25 °C/0 °C	20 °C/20 °C	25 °C/20 °C	60 °F/60 °F
28	Этин	55,04	58,08	58,06	58,05	54,09	54,09	54,93 (1474,3)
29	Циклопентан	140,50	148,40	148,22	148,10	138,05	138,00	140,23 (3763,6)
30	Метилциклопентан	168,01	177,44	177,23	177,10	165,08	165,01	167,67 (4500,3)
31	Этилциклопентан	195,90	206,89	206,65	206,50	192,48	192,41	195,51 (5247,4)
32	Циклогексан	167,31	176,71	176,50	176,36	164,39	164,33	166,98 (4481,6)
33	Метилциклогексан	194,72	205,65	205,41	205,26	191,33	191,25	194,34 (5215,8)
34	Этилциклогексан	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)
37	Этилбензол	194,95	205,82	205,65	205,55	191,57	191,52	194,57 (5222,1)
38	*о*-ксилол	194,49	205,33	205,17	205,06	191,12	191,07	194,11 (5209,7)
39	Метанол	32,36	34,20	34,13	34,09	31,78	31,76	32,29 (866,7)
40	Метантиол	52,45	55,40	55,34	55,30	51,54	51,52	52,35 (1405,1)
41	Водород	12,102	12,788	12,767	12,752	11,889	11,882	12,078 (324,2)
42	Вода (см. примечание 3 к 13.1)	1,88	2,01	1,98	1,96	1,84	1,83	1,87 (50,3)
43	Сероводород	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	Цианистый водород	28,41	29,98	29,97	29,96	27,92	27,91	28,35 (760,9)
46	Монооксид углерода	11,96	12,62	12,62	12,63	11,76	11,76	11,94 (320,5)
47	Карбонилсульфид	23,18	24,45	24,46	24,46	22,79	22,79	23,14 (621,0)
48	Дисульфид углерода	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 15—17 представлен набор коэффициентов пересчета, которые позволяют пересчитать любой расчетный показатель, установленный в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), из одного метрического стандартного условия в любое другое из перечня обычно используемых стандартных условий. Данные таблицы идентичны приведенным в [*87*] (за исключением добавления низшего числа Воббе), но представлены в настоящем стандарте для удобства пользователя.

В примечаниях 1 и 2 приведена дополнительная информация, включая объяснение происхождения таблиц, отсутствующее в [*87*].

Для того чтобы получить значение свойства при стандартном условии, заданном в строке b) таблиц 15—17, из известного значения в тех же единицах измерения при стандартном условии, заданном в строке a) таблиц 15—17, его умножают на указанный коэффициент. Для обратного преобразования его делят на соответствующий коэффициент. Ожидается, что пересчеты свойств идеального газа имеют погрешность в пределах ±0,01 %. Для реальных объемных свойств газа (коэффициент сжимаемости, плотность, относительная плотность) ожидаемая точность составляет ±0,02 %, а для реальных свойств сгорания газа (теплота сгорания, индекс Воббе) — ±0,1 %.

Примечания

1 Перечисленные коэффициенты пересчета вычислены на основе соответствующих значений свойств чистого метана. В результате они по количеству приведенных десятичных цифр точны именно 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 наиболее точных или специфических (например, контрактных) приложений пользователям необходимо учитывать этот факт и использовать конкретные коэффициенты пересчета.

2 Пересчеты между стандартными условиями не могут привести к значению свойства с большей точностью, чем значение, использованное для вычисления. Поэтому пересчетные значения не могут быть записаны с большим числом десятичных знаков, чем исходные значения.

Таблица 15 — Коэффициенты пересчета для плотностей, относительных плотностей и коэффициентов сжимаемости

Показатель	Определение t_2, °C		
a) b)	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

Таблица 16 — Коэффициенты пересчета для молярной и массовой теплоты сгорания

Показатель	Сгорание t_1,°C					
a) b)	25 в 20	25 в 15	25 в 0	20 в 15	20 в 0	15 в 0
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

Таблица 17 — Коэффициенты пересчета для объемных теплоты сгорания и чисел Воббе

Показатель	Сгорание t_1,°C/определение t_2,°C									
a) b)	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
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 [*87*] приведены уравнения, позволяющие осуществлять пересчет между стандартными состояниями различных физических свойств, являющихся предметом как *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), так и настоящего стандарта.

Данные уравнения первоначально предназначались для того, чтобы предоставить простой способ пересчета значений свойств из различных наборов стандартных условий, используемых во всем мире, в соответствующие значения при стандартных условиях ISO ($T_1 = T_2 = 288{,}15$ K; $p_1 = p_2 = 101{,}325$ кПа, сухой газ). Однако очевидно, что они могут быть использованы в обратном порядке для пересчета стандартных условий ISO в другой набор условий в пределах диапазона применимости, т. е. $270 < T < 300$ K и $95 < p < 105$ кПа.

Данные уравнения не стандартизованы и не обладают установленной точностью. Они используют простые линейные функции, для которых значения требуемых числовых констант (коэффициентов чувствительности) приведены в [*87*] и служат для аппроксимации сложных комбинаций с температурой высшей и низшей молярных теплоты сгорания $(Hc)^{\circ}_{G}$ и $(Hc)^{\circ}_{N}$ и коэффициента сжимаемости Z, из которых вытекают все остальные свойства с помощью процедур, описанных в [*87*].

Константы, используемые в уравнениях, определены пробными вычислениями 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 и содержащим незначительное количество высших углеводородных и инертных компонентов в сумме, не превышающей 10 % от состава. Можно ожидать, что уравнения имеют точность в пределах ±0,05 %. Тем не менее гарантированные значения точности для данных уравнений отсутствуют. За исключением метана, уравнения не могут быть использованы для других чистых компонентов.

Для использования уравнений следует сначала вычислить необходимое свойство смеси при стандартных условиях ISO, а затем пересчитать полученное значение на требуемую стандартную температуру (и, если это необходимо, давление).

Молярную теплоту сгорания $(Hc)^{\circ}_{G}(T_1)$ и $(Hc)^{\circ}_{N}(T_1)$ вычисляют по соответствующим формулам:

$$(Hc)_G(T_1) = (Hc)^{\circ}_G(T_1) = \frac{(Hc)^{\circ}_G(\text{ISO})}{\left[1 + 0{,}00010 \cdot (T_1 - 288{,}15)\right]} \quad (81)$$

и

$$(Hc)_N(T_1) = (Hc)^{\circ}_N(T_1) = \frac{(Hc)^{\circ}_N(\text{ISO})}{\left[1 + 0{,}00001 \cdot (T_1 - 288{,}15)\right]}, \quad (82)$$

где (ISO) относится к стандартным условиям ISO: $T_1 = t_1 + 273{,}15$ — стандартная температура сгорания в Кельвинах.

Коэффициент сжимаемости $Z(T_2, p_2)$ вычисляют по формуле

$$Z(T_2, p_2) = Z(\text{ISO}) \cdot \frac{\left[1 + 0{,}000025 \cdot (T_2 - 288{,}15)\right]}{\left[1 + 0{,}000020 \cdot (p_2 - 101{,}325)\right]}, \quad (83)$$

где $T_2 = t_2 + 273{,}15$ — стандартная температура измерения;

p_2 — стандартное давление измерения.

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

Ряд стандартных давлений сгорания, отличных от единиц измерения в системе СИ, p_1 и стандартных давлений измерения p_2 (обычно с $p_1 = p_2$) используют в течение многих лет, как правило, в сочетании со стандартными температурами $t_1 = t_2 = 60$ °F соответственно. Можно выделить следующие предписания для данных давлений:

a) стандартная атмосфера (метрическое стандартное давление). Давление, равное точно 101,325 кПа (1013,25 мбар) (исторически полученное из 760 мм рт. ст. при температуре 0 °C в условиях стандартной гравитации), которое соответствует значению примерно 14,69595 psi, обычно округленному до 14,696 psi. Округленное значение принято в документации GPA;

b) 30 дюймов рт. ст., где ртуть находится при температуре 60 °F в условиях гравитации, соответствующей 53 градусам северной широты (центральная Англия). Установленное таким образом давление равно приблизительно 101,374 кПа (см. [*88*], [*89*]);

c) 30 дюймов рт. ст., где ртуть находится при температуре 32 °F (0 °C) в условиях стандартной гравитации (9,80665 $м \cdot с^{-2}$). Установленное таким образом давление равно приблизительно 101,592 кПа (см. [*88*], [*90*]);

d) давление, принятое в США. Установлено равным 14,73 psi (по-видимому, исторически полученное из 762 мм рт. ст.), что соответствует примерно 101,560 кПа (см. [7]);

e) давление, равное 14,504 psi. Это значение, иногда используемое в США, представляет собой приблизительное преобразование (с точностью до третьего десятичного знака) из давления, равного точно 100 кПа; последнее значение принято IUPAC в качестве нового стандартного давления для использования в химической термодинамике и термохимии (см. [*91*] и [*92*]);

f) в отчете (см. [*93*]) перечислен ряд других опорных давлений, иногда используемых в США, а именно 14,4; 14,65 и 15,025 psi (приблизительно эквивалентно 99,285; 101,009 и 103,594 кПа соответственно), плюс 98,0665 кПа (равно 1 $кгс \cdot см^{-2}$).

В таблице 18 приведены соответствия между значениями опорных давлений в разных единицах измерения.

Таблица 18 — Эквивалентные значения для базовых давлений в единицах измерения, отличных от единиц измерения в системе СИ

Давление			
дюйм рт. ст.	мм рт. ст.	psi	кПа
—	—	—	98,0665
—	—	14,4	99,285

Окончание таблицы 18

Давление			
дюйм рт. ст.	мм рт. ст.	psi	кПа
—	—	14,504	100,000
—	—	14,65	101,009
—	760 (при температуре 0 °C)	14,696	101,325
30 (при температуре 60 °F)	—	—	101,374
—	762	14,73	101,560
30 (при температуре 32 °F)	—	—	101,592
—	—	15,025	103,594

15 Математические и методологические вопросы оценки неопределенности

15.1 Общие положения

В *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) неопределенность, связанная с любым свойством смеси природного газа, вычисленным по составу, оценивают и устанавливают в соответствии с руководством (GUM) (см. [*73*]).

Неопределенность каждого такого свойства природного газа Y выражена как расширенная неопределенность $U(Y)$, заданная $U(Y) = k \cdot u(Y)$ (суммарной) стандартной неопределенности $u(Y)$ и коэффициента охвата k. По умолчанию коэффициент охвата обычно принимают равным $k = 2$, что соответствует уровню достоверности примерно 95 %.

(Суммарную) стандартную неопределенность вычисляют в соответствии с процедурами расширения неопределенности, представленными в руководстве (GUM). С этой целью рассматриваемое свойство Y выражено в виде функции F следующим образом:

$$Y = F(y_1, y_2, y_3 \ldots y_n, q_1, q_2, q_3 \ldots q_m), \tag{84}$$

где $y_1, y_2, .., y_n$ — входные величины, которые имеют соответствующую неопределенность;

$q_1, q_2, ..., q_m$ — другие параметры, заданные без неопределенности.

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

Учитывая математическую модель по формуле (84), (суммарную) стандартную неопределенность $u^2(Y)$ вычисляют по формуле

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

которая расширяется до

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

или

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

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.

Исходя из этого (взяв положительный квадратный корень), $u(Y)$ определяют по формуле

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

Для некоторых целей корреляции между входными величинами можно игнорировать или ими пренебрегают. В этом случае формула (86) для (комбинированной) дисперсии сведена к формуле

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

Формула (89) в целом не поддается простой оценке, но она гораздо проще, чем формула (86), и при отсутствии основания для исключения корреляции между входными величинами может быть применена в качестве основной.

Формула (86) остается наиболее правильным математическим выражением для полного бюджета неопределенности для любого свойства Y, а методология его практической численной оценки для каждого из свойств, вычисленных методами, описанными в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), является предметом остальной части раздела 15.

15.2 Входные данные

15.2.1 Общие положения

Для обобщенного свойства смеси природного газа Y, вычисленного по молярному составу, математическая модель, приведенная в формуле (84), сводится к последовательности формул, указанных в *ГОСТ 31369—2021, разделы 7—10* (*см. также* [*1*]). В формулах используют три различных вида входных данных, а именно:

a) стандартные условия;

b) данные о составе;

c) данные о физических свойствах.

15.2.2 Стандартные условия

Стандартные условия давления и температуры, при которых проводят вычисления по *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), в явном виде указаны в формулах для вычисления некоторых свойств. В контексте формулы (84) — это параметры, заданные без неопределенности, т. е. заданные точно.

15.2.3 Данные о составе

Данные о компонентном составе, необходимые в качестве входных данных для *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), представляют собой полный набор молярных долей и связанных с ними неопределенностей.

Полный анализ компонентного состава методом газовой хроматографии неизбежно влечет за собой неявные корреляции между каждой молярной долей и всеми другими молярными долями. Это остается достоверным независимо от того, определяется ли состав природного газа на основе измерения каждого компонента (метан по анализу) или на основе измерения каждого компонента, кроме метана (метан по разности).

Примечание — В случае определения метана по анализу обычно исходные экспериментальные данные о содержании компонентов (псевдомолярные доли) x_i^* следует приводить к единице нормализацией, т. е. применением операции $x_i = x_i^*/\sum x_i^*$ для всех компонентов.

Исходя из практических соображений следует предположить, что входные данные, предоставляемые для *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) газохроматографическими методами (см. [*94*] и [*95*]), состоят из полного анализа молярных долей, включая неопределенности, при которых отдельные значения молярной доли могут ложно приниматься за некоррелированные. Как показано в [*96*], исключение кор-

реляций практически всегда приводит к завышенной оценке неопределенности вычисленного значения физического свойства для типичного природного газа. Пояснение этого указано в 16.3.1. В данном контексте завышенная оценка предпочтительнее заниженной.

Часто предполагается, что неопределенность, связанная с каждым значением молярной доли компонента, некоррелирована с неопределенностью молярной доли других компонентов, хотя это тоже не совсем верно (см. [*97*]).

Возвращаясь к формуле (86), множество коэффициентов корреляции $r(x_i, x_j)$ можно выразить в виде матрицы, известной как матрица коэффициентов корреляции (см. [*73*]) 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 можно оценить таким образом, чтобы обеспечить ненулевой набор недиагональных коэффициентов корреляции, то они должны быть включены в матрицу.

15.2.4 Данные о физических свойствах

Данными о физических свойствах, необходимыми в качестве исходных для *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), являются нижеприведенные данные.

a) Данные компонентов

Для каждого из 60 химических соединений, перечисленных в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), требуются значения следующих свойств, включая связанные с ними неопределенности:

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

В действительности неопределенность для тех компонентов, которые не присутствуют в природном газе или аналогичных смесях в количестве (молярных долях) более 0,01, с точки зрения их влияния на общую неопределенность может быть без последствий проигнорирована. Это уменьшает набор тех компонентов, для которых требуется неопределенность, с 60 до 12, а именно: метан, этан, пропан, *н*-бутан, 2-метилпропан, *н*-пентан, 2-метилбутан, 2,2-диметилпропан, азот, диоксид углерода, водород и оксид углерода. Однако для строгости и полноты таблицы в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) включены оценки неопределенности для всех свойств и всех компонентов природного газа.

b) Вспомогательные данные

Необходимые вспомогательные данные (включая неопределенности) включают:

1) стандартную энтальпию испарения воды при температуре 25 °C, 20 °C, 60 °F, 15 °C, 0 °C и

2) коэффициент сжимаемости сухого воздуха при температуре 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 относительные стандартные неопределенности менее 10^{-5}, которые для большинства применений, возможно, могут быть рассмотрены как пренебрежимо малые (но для строгости расчета и полноты не исключаются).

15.3 Неопределенность метода вычислений

Если модельная формула (84) не является точной, т. е. когда она основана на аппроксимации и когда неопределенность, связанная с этой аппроксимацией, вероятно, вносит значительный вклад в общую стандартную неопределенность, модельную формулу необходимо изменить 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 вычислительного метода.

Во-первых, предположение о том, что для всех природных газов остаточная энтальпия сгорания [$Hc - Hc^o$] (поправка на энтальпию) пренебрежимо мала, может быть идентифицировано как аппроксимация. Это приближение упоминается (и отклоняется без дальнейшего рассмотрения) в *ГОСТ 31369—2021, раздел 5* (*см. также* [*1*]). Обоснование игнорирования эффекта этого приближения подробно описано в разделе 6, в соответствии с которым значение поправки на энтальпию составляет примерно 0,01 кДж·моль$^{-1}$ или около 0,001 % от значения энтальпии сгорания.

Хотя пренебрежение этим фактором вносит в метод смещение (а не случайную ошибку), его можно игнорировать при сравнении с другими источниками неопределенности. Значение данной поправки составляет примерно 1/20 погрешности измерения энтальпии сгорания метана.

Более значительный источник неопределенности в вычислительном методе может исходить из вычисления коэффициента сжимаемости по формуле (34), о чем подробно описано в 7.4. Достаточно только повторить, что по мере увеличения количества неметановых компонентов в смеси природного газа и количества каждого такого компонента возрастает неопределенность вычисления коэффициента сжимаемости.

Это можно исправить включением в формулу (34), как указано выше, поправочного члена $\zeta = 0$ или поправочного коэффициента $\eta = 1$, для которого $u(\zeta) > 0$ или $u(\eta) > 0$ соответственно. Затем возникает задача оценки $u(\zeta)$ или $u(\eta)$.

Однако, как более подробно рассмотрено в 7.5 и 8.5, необходимости принятия любой из этих стратегий удалось избежать за счет включения дополнительных неопределенностей в значения коэффициента суммирования s_i (t_2, p_0), которые приведены в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]).

15.4 Оценка коэффициентов чувствительности

15.4.1 Общие положения

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 три эффективных метода:

a) аналитический метод;

b) метод конечных разностей;

c) метод моделирования методом Монте-Карло.

15.4.2 Аналитический метод

В контексте *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) функция F, для которой требуется оценить неопределенность, является физическим свойством (например, теплотой сгорания), которое задается математическим выражением замкнутой формы. Следовательно, коэффициенты чувствительности $\partial F/\partial y_i$ можно определить аналитически как частные производные данной функции.

Формулы, полученные в результате применения этого метода, для каждого свойства приведены в *ГОСТ 31369—2021*, *приложение В* (*см. также* [*1*]). Подробные преобразования, необходимые для перехода от формулы (86) к формулам, приведенным в *ГОСТ 31369—2021*, *приложение В* (*см. также* [*1*]), представлены в разделе 16.

Формулы, приведенные в *ГОСТ 31369—2021*, *приложение В* (*см. также* [*1*]), могут показаться несколько сложными, но их реализация в рамках компьютерной программы достаточно проста.

Ни в одной из формул для стандартной неопределенности $u(Y)$, приведенной в *ГОСТ 31369—2021*, *приложение В* (*см. также* [*1*]), коэффициенты чувствительности не фигурируют явно в виде частных производных. Они могут быть полностью записаны в терминах состава (включая неопределенности) смеси и физических свойств (включая неопределенности) компонентов смеси.

Элементы $r(x_i, x_j)$ корреляционной матрицы для молярных долей появляются в каждой формуле в *ГОСТ 31369—2021*, *приложение В* (*см. также* [*1*]) так же, как и элементы $r(M_i, M_j)$ корреляционной матрицы для молярных масс в некоторых формулах. Недиагональные элементы этой матрицы в основном ненулевые, поскольку каждое значение M_i использует в своем определении одни значения атомной массы. Метод вычисления требуемых значений $r(M_i, M_j)$ приведен в 16.3.2 и воспроизведен в *ГОСТ 31369—2021*, *формула* (*24*) (*см. также* [*1*]).

Примечание — В таблице 19 приведены коэффициенты корреляции $r(M_i, M_j)$ для 11 наиболее распространенных компонентов типичного природного газа (см. 16.3.2).

Следует отметить, что, хотя дополнительные коэффициенты корреляции не фигурируют в формулах, приведенных в *ГОСТ 31369—2021*, *приложение В* (*см. также* [*1*]), необходимо 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 сильно коррелируют при использовании одного и того же исходного состава (см. также 16.3.3).

Таблица 19 — Коэффициенты корреляции $r(M_i, M_j)$ для молярных масс основных компонентов природного газа

Компонент	Коэффициент корреляции										
	$i = CH_4$	C_2H_6	C_3H_8	*н*-C_4H_{10}	*изо*-C_4H_{10}	*н*-C_5H_{12}	*изо*-C_5H_{12}	*нео*-C_5H_{12}	*н*-C_6H_{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_2H_6	0,996804	1,000000	0,999622	0,999145	0,999145	0,998764	0,998764	0,998764	0,998471	0,000000	0,773785
C_3H_8	0,994234	0,999623	1,000000	0,999903	0,999903	0,999753	0,999753	0,999753	0,999613	0,000000	0,779073
н-C_4H_{10}	0,992650	0,999145	0,999903	1,000000	1,000000	0,999965	0,999965	0,999965	0,999903	0,000000	0,781520
изо-C_4H_{10}	0,992650	0,999145	0,999903	1,000000	1,000000	0,999965	0,999965	0,999965	0,999903	0,000000	0,781520
н-C_5H_{12}	0,991603	0,998764	0,999753	0,999965	0,999965	1,000000	1,000000	1,000000	0,999985	0,000000	0,782923
изо-C_5H_{12}	0,991603	0,998764	0,999753	0,999965	0,999965	1,000000	1,000000	1,000000	0,999985	0,000000	0,782923
нео-C_5H_{12}	0,991603	0,998764	0,999753	0,999965	0,999965	1,000000	1,000000	1,000000	0,999985	0,000000	0,782923
н-C_6H_{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

Примечание — Значения, приведенные в данной таблице, вычислены по 16.3.3 с использованием *ГОСТ 31369—2021*, *формула (24) (см. также [1])* со значениями $u(A) = 0,0004$ для C; $u(A) = 0,000035$ для H; $u(A) = 0,0001$ для N и $u(A) = 0,00015$ для O, как указано в *ГОСТ 31369 (см. также [1])*. Значения в *ГОСТ 31369—2021*, А.2 равны ½ значения $u(A)$, приведенного в таблице 6, и округлены до шестого десятичного знака.

15.4.3 Метод конечных разностей

Коэффициенты чувствительности $\partial F/\partial y_i$, применяемые в формуле (86), также можно оценить с помощью метода конечных разностей по формуле

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

Этот метод не применен в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), поэтому далее не рассмотрен.

15.4.4 Метод Монте-Карло

Метод моделирования Монте-Карло — компьютерный метод, обеспечивающий приемлемую альтернативу аналитическим или конечно-разностным методам для оценки индивидуальных коэффициентов чувствительности или, что более необходимо, общей неопределенности. Принципы и методология метода Монте-Карло официально опубликованы ISO и другими организациями (см. [*98*]).

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

Пользователь должен предоставить все входные данные, необходимые для вычисления выбранного свойства в соответствии с установленным алгоритмом. Для каждой из входных величин пользователю следует определить функцию плотности вероятности (распределения), например, Гаусса и меру (например, стандартное отклонение), которые вместе обеспечивают математическое описание неопределенности, связанной с входной величиной.

Когда каждая из этих величин правильно определена, компьютерный пакет Монте-Карло настраивают таким образом, чтобы выполнить большое количество (возможно, 100 000) вычислений целевого свойства с использованием соответствующего алгоритма. Для каждого отдельного вычисления каждый входной параметр одновременно выбирают как взвешенную по вероятности случайную величину из собственной функции плотности вероятности. Более подробно общие процедуры моделирования методом Монте-Карло рассмотрены в [*98*].

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 вычисления.

Метод Монте-Карло должным образом применим к вычислению неопределенности для *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) *и является стандартизованным методом с 2008 г.*

16 Детальный вывод уравнений неопределенности в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*])

16.1 Общие положения и допущения

Целью настоящего раздела является вывод формул, приведенных в *ГОСТ 31369—2021*, *приложение В* (*см. также* [*1*]), для оценки неопределенностей теплофизических свойств (*см.* [*3*]). Неопределенности должны быть вычислены в соответствии с руководством (GUM) (см. [*73*]). Некоторые общие вводные положения по этому вопросу приведены в разделе 15.

В отношении входных данных существуют следующие допущения:

a) значения постоянных величин R (универсальная газовая постоянная) и M_{air} (молярная масса воздуха) приведены в соответствии с *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]);

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 60 соединений, рассматриваемых в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]);

d) значения температурно-зависимых величин s_i (коэффициентов суммирования) и $[(Hc)^o_G]_i$ (стандартная энтальпия сгорания) доступны для каждого из 60 компонентов при каждой из соответствующих стандартных температур;

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, приведенных в перечислениях a)—d) [за исключением b_i, которая имеет нулевую неопределенность), установлены или в случае $u(M_i)$ вычислены исходя из значений неопределенности атомной массы $u(A)$ для C, H, N, O, S и т. д.];

f) наличие полного набора значений молярной доли компонентов природного газа x_i (предоставляются пользователем);

g) присутствуют соответствующий полный набор неопределенностей молярной доли компонента природного газа $u(x_i)$ (предоставляется пользователем);

h) доступен(на) (предоставляется пользователем) набор (матрица) коэффициентов корреляции $r(x_i, x_j)$ для составляющих молярных долей или принимают за элементы матрицы идентичности (см. 15.2.3);

i) отсутствуют корреляции (ковариации) между любым физическим свойством Y_i компонента i [как указано в перечислениях a)—d)] и таким же физическим свойством Y_i любого другого компонента j [за исключением значений молярной массы M_i (см. 16.3.2)];

j) отсутствуют корреляции (ковариации) между любым физическим свойством $(Y_A)_i$ компонента i [как указано в перечислениях a)—d)] и другой физической величиной $(Y_B)_i$ такого же компонента при той же температуре, и

k) отсутствуют корреляции (ковариации) между любым из физических свойств Y_i и любой из молярных долей компонента x_i.

16.2 Общая формулировка

Обобщенное физическое свойство Y из полного состава соответствующих физических свойств компонента и других входных данных [см. формулу (84)] повторно представлено в следующем виде:

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

где $y_1, y_2, ..., y_n$ — входные величины, имеющие неопределенность;

$q_1, q_2, ..., q_m$ — другие параметры, заданные без неопределенности.

В соответствии с руководством (GUM) (см. [*73*]) дисперсия (квадрат стандартной неопределенности) $u^2(Y)$ [см. формулу (85)] повторно для удобства пользователя стандарта также представлена в следующем виде:

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

Для частного случая, когда свойство является базовым (формируется как среднее значение свойств компонентов исходя из их молярной доли), формула (91) представлена в следующем виде:

$$Y = \sum_{i=1}^{N} x_i \cdot Y_i. \tag{93}$$

Если допущения по 16.1, приведенные в перечислениях j) и k), справедливы, то формула (92) представлена в следующем виде:

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

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

$$r(x_i, x_j) = u(x_i, x_j) / u(x_i)\cdot u(x_j), \tag{95}$$

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) можно изменить следующим образом:

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

что также можно изложить в виде

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

Если Y_i и Y_j некоррелированы [допущение в 16.1, перечисление i)], то все недиагональные элементы корреляционной матрицы $r(Y_i, Y_j)$ равны нулю и формула (97) имеет следующий вид:

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

16.3 Эффекты корреляций

16.3.1 Корреляция между молярными долями

На практике маловероятно, что элементы $r(x_i, x_j)$ матрицы коэффициентов корреляции для молярных долей будут в наличии для использования в формулах, приведенных в *ГОСТ 31369—2021*, *приложение В* (*см. также* [*1*]), которые получены, как показано в 16.4 и 16.5, исходя из формулы (92). Согласно *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) следует заменить истинную (неустановленную) матрицу коэффициентов корреляции на единичную матрицу, т. е. матрицу, для которой диагональные ($i = j$) элементы равны единице, а недиагональные ($i \neq j$) элементы — нулю. Утверждение, основанное частично на работе [*23*], состоит в том, что это приближение почти всегда приводит к надежной переоценке неопределенности для рассматриваемого свойства.

Ограничение на то, что суммы всех молярных долей равны единице, можно записать в виде:

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

где $S = 1$ и $u(S) = 0$.

Используя формулу (92), преобразуют формулу (99) следующим образом:

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

из чего следует

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

поскольку [см. формулу (99)]

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

Формулу (101) можно записать в следующем виде, т. к. $u^2(S) = 0$:

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

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

Любой отрицательный недиагональный элемент корреляционной матрицы уменьшает неопределенность ниже полученного результата, принимая его за ноль [см. формулу (94)]. Следовательно, существует тенденция к переоценке полной неопределенности, принимая все недиагональные элементы за ноль.

Данное наблюдение, подтвержденное на практике, в основном справедливо. Однако не все коэффициенты недиагональной корреляции обязательно должны быть отрицательными для вычислений по формуле (102), но 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 два компонента смеси включают в себя один общий вид атома, то молярные массы (молекулярные массы) двух данных соединений коррелируют (ковариантны). Например, молярные массы метана и углекислого газа коррелируют, потому 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, т. к. не имеют общих видов атомов. Неопределенности в молярных массах также коррелированы или не коррелированы в соответствующих примерах.

Следует учитывать корреляции такого рода при оценке неопределенности некоторых физических величин, рассматриваемых в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]). Формулы, приведенные в 16.4 и 16.5, а также в *ГОСТ 31369—2021*, *приложение В* (*см. также* [*1*]), включают эти корреляции при необходимости.

Для компонента *i*, имеющего молекулярную формулу $(C_aH_bN_cO_dS_e)_i$, молярную массу M_i вычисляют по формуле

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

где A_C — атомная масса углерода и т. д.

Неопределенность $u^2(M_i)$ вычисляют по формуле

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

Ковариацию между M_i и молярной массой M_j второго компонента *j* определяют по формуле

$$u(M_i, M_j) = \left(\frac{\partial M_i}{\partial A_C}\right) \cdot \left(\frac{\partial M_j}{\partial A_C}\right) \cdot u^2(A_C) + \left(\frac{\partial M_i}{\partial A_H}\right) \cdot \left(\frac{\partial M_j}{\partial A_H}\right) \cdot u^2(A_H) + \left(\frac{\partial M_i}{\partial A_N}\right) \cdot \left(\frac{\partial M_j}{\partial A_N}\right) \cdot u^2(A_N) +$$

$$+ \left(\frac{\partial M_i}{\partial A_O}\right) \cdot \left(\frac{\partial M_j}{\partial A_O}\right) \cdot u^2(A_O) + \left(\frac{\partial M_i}{\partial A_S}\right) \cdot \left(\frac{\partial M_j}{\partial A_S}\right) \cdot u^2(A_S), \quad (105)$$

которая путем прямого частичного дифференцирования сведена к следующему:

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

Затем коэффициенты корреляции определяют следующим образом:

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

из чего следует формула

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

которое в общем случае явно не равно нулю и при $i = j$ равно единице.

В таблице 19 приведены значения коэффициентов корреляции $r(M_i, M_j)$ полученных с помощью формулы (108) для 11 наиболее распространенных компонентов типичного природного газа. Для молярных масс, в отличие от молярных долей, все коэффициенты корреляции $r(M_i, M_j)$, которые не равны ни нулю, ни единице, являются положительными. Это означает, что правильный учет этих корреляций всегда приводит к увеличению неопределенности в молярной массе газовой смеси (см. 16.4.1) и, следовательно, к неопределенности любого другого свойства, для вычисления которого используют молярную массу. Игнорирование этих корреляций приводит к недооценке неопределенности.

Для соответствия *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) следует использовать указанную выше формулу (108), а не таблицу 19. Для определения значений $r(M_i, M_j)$ значения в таблице 19 являются частичным представлением полной матрицы 60×60 компонентов.

Примечание — Существует также незначительная корреляция между молярной массой M_{air} воздуха и молярной массой *M* любой смеси, содержащей любой из компонентов воздуха, однако ее не учитывают в формулах, приведенных 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 по 16.1, перечисление j), что не существует корреляции между тремя основными входными свойствами M_i, $[(Hc)^o_G]_i$ и s_i для любого компонента i, некорректно предполагать, что отсутствует корреляция между теми же свойствами M, $[(Hc)^o_G]$ и s газовой смеси.

Эти свойства действительно сильно коррелируют в силу совместного использования одного набора входных значений молярной доли. Следовательно, другое свойство смеси, формируемое 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, вычисленной по формуле

$$(Hm)_G = (Hc)_G/M \tag{109}$$

не следует, что относительные неопределенности $[(Hc)_G]$ и M могут быть объединены в квадратичной форме для получения относительной неопределенности $(Hm)_G$, т. е.

$$u^2((Hm)_G)/(Hm)^2_G \neq u^2((Hc)_G)/(Hc)^2_G + u^2(M)/M^2 \tag{110}$$

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

Другими примерами тех 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. Формулы неопределенности для данных свойств соединений получены в 16.5.

16.4 Формулы неопределенности для основных свойств

16.4.1 Молярная масса

Для вычисления средней молярной массы M смеси формула (93) преобразуется в

$$M = \sum_{i=1}^{N} x_i \cdot M_i, \tag{111}$$

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

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

Дальнейшее упрощение формулы невозможно, потому что недиагональные элементы $r(M_i, M_j)$ корреляционной матрицы не равны нулю. Подробности оценки элементов $r(M_i, M_j)$ приведены в 16.3.2 [*см. ГОСТ 31369, формула (В.1), а также* [*1*])].

16.4.2 Молярная высшая теплота сгорания

Для вычисления молярной высшей теплоты сгорания $(Hc)^o_G$ смеси формулу (93) представляют в виде

$$(Hc)^o_G = \sum_{i=1}^{N} x_i \cdot \left[(Hc)^o_G \right]_i. \tag{113}$$

В этом случае можно предположить, что значения $[(Hc)^o_G]_i$ некоррелированы. Для целей *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) предполагается (и обосновывается в 6.3), что реальная молярная высшая теплота сгорания $(Hc)_G$ по существу идентична

$$u^2(Hc)_G = \left(\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left[(Hc)^o_G \right]_i \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left[(Hc)^o_G \right]_j \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2 \left(\left[(Hc)^o_G \right]_i \right). \tag{114}$$

16.4.3 Молярная низшая теплота сгорания

В данном случае формулу (93) представляют в виде

$$(Hc)^o_N = \sum_{i=1}^{N} x_i \cdot \left(\left[(Hc)^o_G \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i \right), \tag{115}$$

где L^o — стандартная энтальпия испарения воды;

b_i — атомный индекс водорода (последний известен точно и без неопределенности) компонента i.

Так как $[(Hc)^{o}_{G}]_i$, L^{o} и b_i не коррелированы между собой, неопределенность $u(Hc)_N$ можно записать как аналог формулы (114) следующим образом

$$(Hc)^{o}_{N} = \left(\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left(\left[(Hc)^{o}_{G} \right]_i - \frac{L^{o}}{2} \cdot b_i \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left(\left[(Hc)^{o}_{G} \right]_j - \frac{L^{o}}{2} \cdot b_j \right) \cdot u(x_j) \right) + \\ + \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2 \left(\left[(Hc)^{o}_{G} \right]_i - \frac{L^{o}}{2} \cdot b_i \right). \quad (116)$$

После разделения и объединения в квадратичной форме независимых неопределенностей $[(Hc)^{o}_{G}]_i$ и L^{o} в последнем суммировании формула превращается в

$$(Hc)^{o}_{N} = \left(\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left(\left[(Hc)^{o}_{G} \right]_i - \frac{L^{o}}{2} \cdot b_i \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left(\left[(Hc)^{o}_{G} \right]_j - \frac{L^{o}}{2} \cdot b_j \right) \cdot u(x_j) \right) + \\ + \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2 \left(\left[(Hc)^{o}_{G} \right]_i \right) + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{x_i \cdot b_i}{2} \right)^2 \cdot u^2 (L^{o}). \quad (117)$$

Учитывая, что $(Hc)^{o}_{G}$ и $[(Hc)_G$ приняты как тождественно равные, верхний индекс (^{o}) для этой величины не является строго необходимым в формулах (114) и (117), поэтому его не используют в последующих формулах.

16.4.4 Коэффициент суммирования

Для вычисления коэффициентов суммирования смеси формулу (93) можно записать следующим образом:

$$s = \sum_{i=1}^{N} x_i \cdot s_i. \quad (118)$$

Как и в случае с молярной высшей теплотой сгорания $[(Hc)^{o}_{G}]_i$, следует предположить, что значения s_i являются некоррелированными. Неопределенность $u(s)$ можно получить из точного аналога формулы (114) следующим образом:

$$u^2(s) = \left(\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} s_i \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot s_j \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2 \left(s_i \right). \quad (119)$$

16.4.5 Коэффициент сжимаемости

По определению коэффициент сжимаемости Z смеси связан с коэффициентами суммирования при той же температуре и давлении вычисляют по формуле

$$Z = 1 - s^2, \quad (120)$$

из чего следует, *что* $u(Z)$ *вычисляют по формуле*

$$u(Z) = 2 \cdot s \cdot u(s). \quad (121)$$

Следовательно, комбинируя формулы (119) и (121), стандартную неопределенность $u^2(Z)$ можно определить по формуле

$$u^2(Z) = 4 \cdot s^2 \cdot \left(\left(\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} s_i \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot s_j \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2 \left(s_i \right) \right). \quad (122)$$

16.5 Формулы неопределенности для свойств соединений

16.5.1 Массовая высшая теплота сгорания

Массовую высшую теплоту сгорания $(Hm)_G$ вычисляют по формуле

$$(Hm)_G = (Hc)_G / M \quad (123)$$

или, в терминах основных входных переменных x_i, M_i и $[(H_c)_G]_i$ по формуле

$$(Hm)_G = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot \left[(Hc)_G\right]_i}{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot M_i}. \quad (124)$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из трех основных входных переменных можно получить путем частичного дифференцирования следующим образом:

$$\left(\frac{\partial (Hm)_G}{\partial x_i}\right) = (Hm)_G \cdot \left(\frac{\left[(Hc)_G\right]_i}{(Hc)_G} - \frac{M_i}{M}\right); \quad (125)$$

$$\left(\frac{\partial (Hm)_G}{\partial \left[(Hc)_G\right]_i}\right) = (Hm)_G \cdot \frac{x_i}{(Hc)_G}; \quad (126)$$

$$\left(\frac{\partial (Hm)_G}{\partial M_i}\right) = -(Hm)_G \cdot \frac{x_i}{M}. \quad (127)$$

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:

$$\left(\frac{u(Hm)_G}{(Hm)_G}\right)^2 = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\left[(Hc)_G\right]_i}{(Hc)_G} - \frac{M_i}{M}\right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{\left[(Hc)_G\right]_j}{(Hc)_G} - \frac{M_j}{M}\right) +$$

$$+ \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2\left[(Hc)_G\right]_i}{(Hc)_G^2} + \frac{\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot x_j u(M_j)}{M^2}. \quad (128)$$

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

$$(Hm)_N = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot \left(\left[(Hc)_G\right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i\right)}{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot M_i}, \quad (130)$$

в которой (как и ранее) b_i установлены точно и без неопределенности. Коэффициенты чувствительности для каждой из трех основных входных переменных и стандартной энтальпии испарения L^o воды можно получить путем частичного дифференцирования следующим образом:

$$\left(\frac{\partial (Hm)_N}{\partial x_i}\right) = (Hm)_N \cdot \left(\frac{\left(\left[(Hc)_G\right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i\right)}{(Hc)_N} - \frac{M_i}{M}\right), \quad (131)$$

$$\left(\frac{\partial (Hm)_N}{\partial \left[(Hc)_G\right]_i}\right) = (Hm)_N \cdot \frac{x_i}{(Hc)_N}; \quad (132)$$

$$\left(\frac{\partial (Hm)_N}{\partial M_i}\right) = -(Hm)_N \cdot \frac{x_i}{M}; \quad (133)$$

$$\left(\frac{\partial(Hm)_N}{\partial L^o}\right) = -(Hm)_N \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N}. \quad (134)$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательной формулы

$$\left(\frac{u(Hm)_N}{(Hm)_N}\right)^2 = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\left(\left[(Hc)_G\right]_i - \frac{L^o}{2}\cdot b_i\right)}{(Hc)N} - \frac{M_i}{M}\right)\cdot u(x_i)\cdot r(x_i,x_j)\cdot u(x_j)\cdot\left(\frac{\left(\left[(Hc)_G\right]_j - \frac{L^o}{2}\cdot b_i\right)}{(Hc)_N} - \frac{M_j}{M}\right) +$$

$$+\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2\left[(Hc)_G\right]_i}{(Hc)_N^2} + \frac{\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i \cdot u(M_i)\cdot r(M_i,M_j)\cdot u(M_j)\cdot x_j}{M^2} + \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot b_i}{2\cdot(Hc)_N}\right)^2 \cdot u^2(L^o). \quad (135)$$

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

$$(Hv)_G = \frac{p}{R\cdot T}\cdot\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot \left[(Hc)_G\right]_i}{1-\left(\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot s_i\right)^2}. \quad (137)$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из трех основных входных переменных и для молярной газовой постоянной R можно получить путем частичного дифференцирования следующим образом:

$$\left(\frac{\partial(Hv)_G}{\partial x_i}\right) = (Hv)_G \cdot \left(\frac{\left[(Hc)_G\right]_i}{(Hc)_G} + \frac{2\cdot s_i \cdot s}{Z}\right); \quad (138)$$

$$\left(\frac{\partial(Hv)_G}{\partial\left[(Hc)_G\right]_i}\right) = (Hv)_G \cdot \frac{x_i}{(Hc)_G}; \quad (139)$$

$$\left(\frac{\partial(Hv)_G}{\partial s_i}\right) = (Hv)_G \cdot \frac{2\cdot s\cdot x_i}{Z}; \quad (140)$$

$$\left(\frac{\partial(Hv)_G}{\partial R}\right) = -\frac{(Hv)_G}{R}. \quad (141)$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательной формулы

$$\left(\frac{u(Hv)_G}{(Hv)_G}\right)^2 = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\left[(Hc)_G\right]_i}{(Hc)_G} + \frac{2\cdot s\cdot s_i}{Z}\right)\cdot u(x_i)\cdot r(x_i,x_j)\cdot u(x_j)\cdot\left(\frac{\left[(Hc)_G\right]_j}{(Hc)_G} + \frac{2\cdot s\cdot s_j}{Z}\right) +$$

$$+\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2\left[(Hc)_G\right]_i}{(Hc)_G^2} + \frac{4\cdot s^2\cdot\sum_{i=1}^{N} x_i^2\cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2. \quad (142)$$

16.5.4 Объемная низшая теплота сгорания

Объемную низшую теплоту сгорания $(Hv)_N$ определяют по формуле

$$(Hv)_N = (Hc)_N \cdot p/R \cdot T \cdot Z \tag{143}$$

или, в терминах основных входных переменных x_i, s_i и $[(Hc)_G]_i$, по формуле

$$(Hv)_N = \frac{p}{R \cdot T} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot \left(\left[(Hc)_G \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i \right)}{1 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot s_i \right)^2}. \tag{144}$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из трех основных входных переменных, стандартной энтальпии испарения воды L^o и молярной газовой постоянной R (причем с b_i, установленной точно и без неопределенности) можно получить путем частичного дифференцирования следующим образом:

$$\left(\frac{\partial (Hv)_N}{\partial x_i} \right) = (Hv)_N \cdot \left(\frac{\left(\left[(Hc)_G \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i \right)}{(Hc)_N} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right); \tag{145}$$

$$\left(\frac{\partial (Hv)_N}{\partial \left[(Hc)_G \right]_i} \right) = (Hv)_N \cdot \frac{x_i}{(Hc)_N}; \tag{146}$$

$$\left(\frac{\partial (Hv)_N}{\partial \left[(Hc)_G \right]_i} \right) = (Hv)_N \cdot \frac{2 \cdot x_i \cdot s}{Z}; \tag{147}$$

$$\left(\frac{\partial (Hv)_N}{\partial R} \right) = -\frac{(Hv)_N}{R}; \tag{148}$$

$$\left(\frac{\partial (Hv)_N}{\partial R} \right) = -(Hv)_N \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N}. \tag{149}$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательной формулы

$$\left(\frac{u(Hv)_N}{(Hv)_N} \right)^2 = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{\left(\left[(Hc)_G \right]_i - \frac{L^o}{2} \cdot b_i \right)}{(Hc)_N} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \times$$

$$\times \left(\frac{\left(\left[(Hc)_G \right]_j - \frac{L^o}{2} \cdot b_j \right)}{(Hc)_N} + \frac{2 \cdot s_j \cdot s}{Z} \right) + \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2 \left[(Hc)_G \right]_i}{(Hc)_N^2} + \frac{4 \cdot s^2 \cdot \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2 (s_i)}{Z^2} +$$

$$+ \left(\frac{u(R)}{R} \right)^2 + \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N} \right)^2 \cdot u^2 (L^o). \tag{150}$$

16.5.5 Плотность

Плотность D (по массе) определяют по формуле

$$D = p \cdot M/R \cdot T \cdot Z \tag{151}$$

или, в терминах основных входных переменных x_i, M_i и s_i, по формуле

$$D = \frac{p}{R \cdot T} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot M_i}{1 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot s_i \right)^2}. \tag{152}$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из трех основных входных переменных и молярной газовой постоянной R можно получить путем частичного дифференцирования следующим образом:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial x_i} \right) = D \cdot \left(\frac{M_i}{M} + \frac{2 \cdot s_j \cdot s}{Z} \right); \tag{153}$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial M_i} \right) = D \cdot \frac{x_i}{M}; \tag{154}$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial s_i} \right) = D \cdot \frac{2 \cdot s \cdot x_i}{Z}; \tag{155}$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial R} \right) = -\frac{D}{R}. \tag{156}$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательной формулы

$$\left(\frac{u(D)}{D} \right)^2 = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{M_i}{M} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{M_j}{M} + \frac{2 \cdot s_j \cdot s}{Z} \right) +$$

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

$$+ \frac{4 \cdot s^2 \cdot \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(R)}{R} \right)^2. \tag{157}$$

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

$$G = \frac{Z_{\text{air}}}{M_{\text{air}}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot M_i}{1 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot s_i \right)^2}. \tag{160}$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из трех основных входных переменных, молярной массы M_{air} и коэффициента сжимаемости Z_{air} можно определить путем частичного дифференцирования следующим образом:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right) = G \cdot \left(\frac{M_i}{M} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z}\right); \tag{161}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial M_i}\right) = G \cdot \frac{x_i}{M}; \tag{162}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial s_i}\right) = G \cdot \frac{2 \cdot s \cdot x_i}{Z}; \tag{163}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial Z_{air}}\right) = \frac{G}{Z_{air}}; \tag{164}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial M_{air}}\right) = -\frac{G}{M_{air}}. \tag{165}$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательной формулы

$$\left(\frac{u(G)}{G}\right)^2 = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{M_i}{M} + \frac{2 \cdot s_i \cdot s}{Z}\right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{M_j}{M} + \frac{2 \cdot s_j \cdot s}{Z}\right) +$$

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

$$+ \frac{4 \cdot s^2 \cdot \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(Z_{air})}{Z_{air}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{air})}{M_{air}}\right)^2. \tag{166}$$

16.5.7 Высшее число Воббе

Высшее число Воббе W_G определяют по формуле

$$W_G = \frac{(Hv)_G}{\sqrt{G}} \tag{167}$$

или после несложных алгебраических действий с использованием основных входных переменных x_i, M_i, s_i и $[(Hc)_G]_i$ — по формуле

$$W_G = \frac{p}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{M_{air}}{Z_{air}}\right)^{0,5} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot \left[(Hc)_G\right]_i}{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot M_i\right)^{0,5} \cdot \left\{1 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot s_i\right)^2\right\}^{0,5}}. \tag{168}$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из четырех основных входных переменных, молярной газовой постоянной R, молярной массы M_{air} и коэффициента сжимаемости Z_{air} определяют путем частичного дифференцирования следующим образом:

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial x_i}\right) = W_G \cdot \left(\frac{\left[(Hc)_G\right]_i}{(Hc)_G} + \frac{s_i \cdot s}{Z} - \frac{M_i}{2 \cdot M}\right); \tag{169}$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial\left[(Hc)_G\right]_i}\right) = W_G \cdot \frac{x_i}{(Hc)_G}; \tag{170}$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial s_i}\right) = W_G \cdot \frac{s \cdot x_i}{Z}; \tag{171}$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial M_i}\right) = -W_G \cdot \frac{x_i}{2 \cdot M}; \tag{172}$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial R}\right) = -\frac{W_G}{R}; \tag{173}$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial M_{\text{air}}}\right) = \frac{W_G}{2 \cdot M_{\text{air}}}; \tag{174}$$

$$\left(\frac{\partial W_G}{\partial Z_{\text{air}}}\right) = -\frac{W_G}{2 \cdot Z_{\text{air}}}. \tag{175}$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательной формулы

$$\left(\frac{u(W_G)}{W_G}\right)^2 = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\left[(Hc)_G\right]_i}{(Hc)_G} + \frac{s_i \cdot s}{Z} - \frac{M_i}{2 \cdot M}\right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{\left[(Hc)_G\right]_j}{(Hc)_G} + \frac{2 \cdot s_j \cdot s}{Z} - \frac{M_j}{2 \cdot M}\right) +$$

$$+ \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2\left[(Hc)_G\right]_i}{(Hc)_G^2} + \frac{s^2 \cdot \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \frac{\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{4 \cdot M^2} +$$

$$+ \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{air}})}{2 \cdot M_{\text{air}}}\right)^2 + \left(\frac{u(Z_{\text{air}})}{2 \cdot Z_{\text{air}}}\right)^2. \tag{176}$$

16.5.8 Низшее число Воббе

Низшее число Воббе W_N вычисляют по формуле

$$W_N = \frac{(Hv)_N}{\sqrt{G}} \tag{177}$$

или после несложных алгебраических действий с использованием основных входных переменных x_i, M_i, s_i и $[(Hc)_G]_i$ — по формуле

$$W_N = \frac{p}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{M_{\text{air}}}{Z_{\text{air}}}\right)^{0,5} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot \left(\left[(Hc)_G\right]_i - \frac{L^{\text{o}}}{2} \cdot b_i\right)}{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot M_i\right)^{0,5} \cdot \left\{1 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot s_i\right)^2\right\}^{0,5}}. \tag{178}$$

Коэффициенты чувствительности для каждой из четырех основных входных переменных, стандартной энтальпии испарения воды L^{o}, молярной газовой постоянной R, молярной массы M_{air} и коэффициента сжимаемости Z_{air} можно определить путем частичного дифференцирования следующим образом:

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial x_i}\right) = W_N \cdot \left(\frac{\left(\left[(Hc)_G\right]_i - \frac{L^{\text{o}}}{2} \cdot b_i\right)}{(Hc)_N} + \frac{s_i \cdot s}{Z} - \frac{M_i}{2 \cdot M}\right); \tag{179}$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial\left[(Hc)_G\right]_i}\right) = W_N \cdot \frac{x_i}{(Hc)_N}; \tag{180}$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial s_i}\right) = W_N \cdot \frac{s \cdot x_i}{Z}; \tag{181}$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial M_i}\right) = -W_N \cdot \frac{x_i}{2 \cdot M}; \tag{182}$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial R}\right) = -\frac{W_N}{R}; \tag{183}$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial M_{\text{air}}}\right) = \frac{W_N}{2 \cdot M_{\text{air}}}; \tag{184}$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial Z_{\text{air}}}\right) = -\frac{W_N}{2 \cdot Z_{\text{air}}}; \tag{185}$$

$$\left(\frac{\partial W_N}{\partial L^o}\right) = -W_N \cdot \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N}. \tag{186}$$

Данные коэффициенты чувствительности могут быть вставлены в формулу (92) для получения окончательной формулы

$$\left(\frac{u(W_N)}{W_N}\right)^2 = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\left(\left[(Hc)_G\right]_i - \frac{L^o}{2}\cdot b_i\right)}{(Hc)_N} + \frac{s_i \cdot s}{Z} - \frac{M_i}{2 \cdot M}\right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \times$$

$$\times \left(\frac{\left(\left[(Hc)_G\right]_j - \frac{L^o}{2}\cdot b_j\right)}{(Hc)_N} + \frac{s_j \cdot s}{Z} - \frac{M_j}{2 \cdot M}\right) + \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2\left[(Hc)_G\right]_i}{(Hc)_N^2} +$$

$$+ \frac{s^2 \cdot \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \frac{\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{4 \cdot M^2} +$$

$$+ \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{air}})}{2 \cdot M_{\text{air}}}\right)^2 + \left(\frac{u(Z_{\text{air}})}{2 \cdot Z_{\text{air}}}\right)^2 + \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot b_i}{2 \cdot (Hc)_N}\right)^2 \cdot u^2(L^o). \tag{187}$$

16.6 Повторяемость и воспроизводимость

В некоторых случаях вместо полного бюджета неопределенности пользователю требуется только прецизионность вычисления обобщенного физического свойства *Y*, т. е. ту составляющую общей неопределенности, которая возникает исключительно из неопределенностей $u(x_i)$ входного состава. Такое вычисление можно выполнить с помощью соответствующего уравнения из числа выведенных в 16.5 и обобщенных по *ГОСТ 31369—2021*, *приложение В* (*см. также* [*1*]), но со всеми неопределенностями $u(y_i)$ вычисления физических свойств, равными нулю.

Прецизионность вычисленного Y, являющаяся результатом исключительно случайных ошибок в аналитических процедурах, можно выразить в виде повторяемости и/или воспроизводимости $w(Y)$, при этом данные понятия, установленные в руководстве (GUM) (см. [*73*]), можно интерпретировать следующим образом:

- повторяемость: значение, ниже которого абсолютная разность между парой последовательных результатов испытаний, полученных одним методом, на одном испытательном материале, одним оператором, одним прибором, в одной лаборатории в течение короткого промежутка времени, будет находиться с определенной вероятностью. При отсутствии других указаний вероятность составляет 95 %;
- воспроизводимость: значение, ниже которого абсолютная разность между двумя единичными результатами испытаний, полученными одним методом, на одном испытательном материале, разными операторами, использующими различные приборы, в разных лабораториях, будет находиться с определенной вероятностью. При отсутствии других указаний вероятность составляет 95 %.

Последнее значение, как правило, 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 или воспроизводимость выражают в виде дисперсии ряда результатов, полученных в условиях повторяемости или воспроизводимости; наиболее часто используемым 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 можно интерпретировать как экспериментальное стандартное отклонение свойства Y. В этом случае можно математически показать (см. [*99*]), что повторяемость или воспроизводимость w определяют по формуле

$$w(Y) = 1{,}96 \cdot \sqrt{2} \cdot u(Y), \tag{188}$$

где в зависимости от условий испытания w — или повторяемость, или воспроизводимость с вероятностью 95 %.

17 Компьютерная реализация рекомендуемых методов

17.1 Скомпилированная программа на языке BASIC

В информационном приложении (см. [*3*]) представлен вводный обзор программы *combust*, скомпилированной на языке BASIC и созданной для обеспечения простой валидированной реализации методов, описанных в настоящем стандарте.

С введением в действие *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) версия *combust* 2.07 (и более ранние) устарела. Тем не менее программа *combust* остается технически обоснованной как в методологии, так и в структуре, за исключением того, что *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) требует незначительных (но существенных) изменений данных, используемых программой. По этой причине, несмотря на ее устаревший интерфейс, сочли целесообразным подготовку обновления для *combust*.

Новая версия 3.02 *combust* доступна на сайте gost.e-ecolog.ru. Первоначально программа написана как приложение MS-DOS® (см. примечание 1), но может быть запущена в Microsoft Windows 3.1, Windows 95, Windows 98, Windows NT, Windows XP и 32-разрядной Windows 7. Поддержка пользователя отсутствует. Программа не работает под 64-разрядными операционными системами Windows 7 или Windows 10. Версия *combust* в виде электронной таблицы, описанная в 17.2, является оптимальным вариантом для большинства приложений.

Примечание — Также доступна вторая скомпилированная версия программы, которая сохраняет предыдущий полноэкранный дизайн интерфейса программы, созданный из исходного кода, и которая обозначена как combust.303. Эта версия программы специально предназначена для использования с операционными системами Windows XP и ниже и не будет работать под системами Windows 7 и выше.

Программа *combust* версии 3.02 реализует процедуры и рекомендации *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]). Вычисленные значения отображаются на мониторе и (опционально) выводятся на печать. Цифра в скобках после единицы измерения — это количество отображаемых десятичных знаков:

- 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 · кг$^{-1}$ (3);
- низшая объемная теплота сгорания, МДж · кг$^{-1}$ (3);
- средняя молекулярная масса (5);
- коэффициент сжимаемости (5);
- относительная плотность (удельный вес) (5);
- плотность, кг·м$^{-3}$ (5);
- высшее число Воббе, МДж·кг$^{-1}$ (2);
- низшее число Воббе, МДж·м$^{-3}$ (2).

Следует обратить внимание на то, что они отличаются от количества цифр, рекомендованных *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) для использования с методом выражения неопределенности. Пользователь программы может выбрать вычисление вышеуказанных свойств для идеального или для реального газа, а также для сухого или насыщенного парами воды природного газа для любого из следующих наборов стандартных условий:

- сгорание при температуре 25 °С и измерение при температуре 0 °С (25/0) — варианты A и B;
- сгорание при температуре 25 °С и измерение при температуре 20 °С (25/20) — варианты C и D;
- сгорание и измерение при температуре 15 °С (15/15) — варианты E и F;
- сгорание и измерение при температуре 20 °С (20/20) — опции G и H;
- сгорание и измерение при температуре 0 °С (0/0) — варианты I и J,

где во всех случаях стандартное давление составляет 101,325 кПа.

Единственное, в чем версии 3.02 и 3.03 программы *combust* не соответствуют положениям *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), заключается в том, что в них не включены вычисления неопределенности. Кроме того, программа не является полной реализацией *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), поскольку в ней отсутствуют стандартные условия при температуре 15 °С/0 °С и 60 °F/60 °F.

После загрузки программы *combust* вся входная информация запрашивается приемлемым для пользователя способом; кроме выбора опций, все, что пользователь должен предоставить, — это компонентный состав природного газа, выраженный в молярных процентах или молярных долях, 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.

Вычисления для газов, насыщенных парами воды, проводят в соответствии с принципом, согласно которому при выборе «насыщенного» варианта вычисления 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, распечатанный на бумажном носителе состав 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 (см. 10.3).

17.2 Реализация в электронных таблицах

Электронную таблицу, частично реализующую *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), также можно получить по запросу с сайта gost.e-ecolog.ru . Электронная таблица *combust300.xls* написана с использованием Microsoft Excel 2000 и позволяет вычислять как для идеального, так и для реального газа следующие показатели (цифра в скобках после единицы измерения — это количество отображаемых десятичных знаков):

- высшую молярную теплоту сгорания, кДж · моль$^{-1}$ (2);
- низшую молярную теплоту сгорания, кДж · моль$^{-1}$ (2);
- высшую молярную теплоту сгорания, МДж · кг$^{-1}$ (3);
- низшую массовую теплоту сгорания, МДж · кг$^{-1}$ (3);
- высшую молярную теплоту сгорания, МДж · кг$^{-1}$ (3);
- низшую объемную теплоту сгорания, МДж · кг$^{-1}$ (3);
- среднюю молекулярную массу (5);

- коэффициент сжимаемости (5);
- относительную плотность (удельный вес) (5);
- плотность, кг · м$^{-3}$ (5);
- высшее число Воббе, МДж · кг$^{-1}$ (2);
- низшее число Воббе, МДж · м$^{-3}$ (2).

Пользователь может выбирать вариант вычисления вышеуказанных свойств для любого из следующих наборов стандартных условий:

- сгорание и измерение при температуре 15 °С (15/15) — рабочий лист A;
- сгорание при температуре 25 °С и измерение при температуре 0 °С (25/0) — рабочий лист B;
- сгорание при температуре 15 °С и измерение при температуре 0 °С (15/0) — рабочий лист C;
- сгорание и измерение при температуре 0 °С (0/0) — рабочий лист D;
- сгорание при температуре 25 °С и измерение при температуре 20 °С (25/20) — рабочий лист E;
- сгорание и измерение при температуре 20 °С (20/20) — рабочий лист F,

где во всех случаях стандартное давление составляет 101,325 кПа. В электронной таблице [на рабочем листе с обозначением настоящего стандарта] можно получить рекомендации по соответствующему выбору стандартных условий.

Единственное отличие электронной таблицы *combust300.xls* от *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]) состоит в том, что она не включает в себя вычисления неопределенности.

Примечание — В дополнение к реализации положений *ГОСТ 31369 (см. также [1])* электронная таблица *combust300.xls* включает в себя дополнительные рабочие листы, позволяющие вычислять другие физические свойства, а именно:

a) лист *flames* — это рабочий лист, который позволяет выполнять:

- вычисления нижнего и верхнего концентрационных пределов воспламеняемости в воздухе при температуре 25 °С (% об.), в соответствии с модифицированным (средним гармоническим) методом Ле-Шателье (см. [*100*] и [*101*]);
- требуемого количества воздуха для полного сгорания газа (V/V);
- максимальной адиабатической температуры пламени для ограниченного круга компонентов, см. [*102*];

b) лист *z-sgerg* — это рабочий лист, который позволяет вычислять коэффициент сжимаемости по теплоте сгорания и относительной плотности с использованием стандартного вириального уравнения GERG (метод SGERG) (см. [*103*], [*104*]);

c) лист *ngvgas* — это рабочий лист, который позволяет вычислять октановое число моторным методом и метановое число природного газа (см. [*93*], [*105*], [*106*]);

d) лист *coalcv* — это рабочий лист, который позволяет вычислять теплоту сгорания угля с использованием предельного (элементного) анализа различными методами (см. [*107*]).

Следует отметить также, что рабочий лист A (15/15) в дополнение к обычному набору свойств, установленному в *ГОСТ 31369* (*см. также* [*1*]), включает методологию вычисления коэффициента выбросов диоксида углерода на основе молярной, массовой, объемной, как высшей, так и низшей теплоты сгорания (см. [*108*]).

Для того чтобы использовать любой из рабочих листов программы *combust300.xls* в Excel пользователю необходимо только ввести соответствующий компонентный состав природного газа в молярных процентах по каждому компоненту в соответствующую числовую графу (помеченную 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 в том, что это число равно 100,00, прежде чем принимать результаты вычислений, которые окрашены красным цветом, а предупреждение (также отмечено пурпурным цветом) показывает, что сумма молярных процентов не равна 100, при этом отсутствует фильтр ошибок для предотвращения ошибочного вычисления. В том случае, если сумма молярных процентов не равна 100, записанные результаты применяют к нормализованным (отмеченными зеленым цветом) процентам. Для вводимого компонентного состава есть и другие предупреждения о выходе за пределы диапазона. Все заблокированные ячейки (наименования чистых компонентов и перечни свойств) выделены черным цветом.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном документе

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 31369—2021 (ISO 6976:2016)	MOD	ISO 6976:2016 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава»

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта:

- MOD — модифицированный стандарт.

Библиография

[1] ISO 6976:2016 Natural gas — Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition

[2] *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*

[3] *ISO 6976:1995 Natural gas — Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition*

[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. Process-Des. 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)[1)]

[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] *Chase M. W. jr, NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, Part 1 Al-Co, J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph 9 (1998), 1963 p.*

[23] *NIST chemistry web-book, United States National Institute of Standards and Technology,* gost.e-ecolog.ru *chemistry*

[1)] 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).

[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 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: Landolt-Börnstein: 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*] *Wagner W., De Reuck K.M. International Thermodynamic Tables of the Fluid State — 13, Methane, IUPAC Commission on Thermodynamics. Blackwell Science, Oxford, 1996*

[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*] *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*

[*40*] *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*

[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*] *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*

[*43*] *Lemmon E.W., Huber M.L. Thermodynamic properties of n-Dodecane,* Energy Fuels *2004, 18 pp. 960—967*

[*44*] *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*

[*45*] *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*

[*46*] *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*

[*47*] *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*

[48] *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*

[49] *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*

[50] *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*

[51] *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*

[52] *Span R., Wagner W. Equations of state for technical applications. III. Results for polar fluids. Int. J. Thermophys. 2003, 24 (1) pp. 111—162*

[53] *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*

[54] *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*

[55] *Wagner W., De Reuck K.M. International Thermodynamic Tables of the Fluid State — 9, Oxygen, IUPAC Commission on Thermodynamics, Blackwell Scientific Publications, London, 1987*

[56] *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*

[57] *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*

[58] *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)*

[59] *ISO 12213-2:2006 Natural gas — Calculation of compression factor — Part 2: Calculation using molar-composition analysis*

[60] *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)*

[61] *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*

[62] *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*

[63] *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*

[64] *Tillner-Roth R., Harms-Watzenberg F., Baehr H.D. Eine neue Fundamentalgleichung fur Ammoniak, DKV-Tagungberichte 1993, 20 pp. 167—181*

[65] *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*

[66] *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.*

[67] *Rigby M., Prausnitz J.M. Solubility of water in compressed nitrogen, argon and methane, J. Phys. Chem. 1968, 72 pp. 330—334*

[68] *Wieser M.E., Berglund M. Atomic weights of the elements 2007, Pure Appl. Chem. 2009, 81 (11) pp. 2131—2156*

[69] *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*

[70] *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*

[71] *Wieser M.E., Coplen T.B. Atomic weights of the elements 2009, Pure Appl. Chem. 2011, 83 (2) pp. 359—396*

[72] *Wieser M.E., Holden N., Coplen T.B., Bohlke J.K., Berglund M., Brand W.A. Atomic weights of the elements 2011, Pure Appl. Chem. 2013, 85 (5) pp. 1047—1078*

[73] *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.*

[74] *Van Der Veen A.M.H., Hafner K. Atomic weights in gas analysis, Metrologia 2014, 51 pp. 80—86*

[75] *ISO 15971:2008 Natural gas — Measurement of properties — Calorific value and Wobbe index*

[76] *ASTM D3588-98:2003 Standard Practice for Calculating Heat Value, Compressibility Factor and Relative Density of Gaseous Fuels, 9 p.*

[77] *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.*

[78] *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)*

[79] *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*

[80] *Alexandrov Y.I. Estimation of the Uncertainty for an Isothermal Precision Gas Calorimeter, Thermochim. Acta 2002, 382 (1—2) pp. 55—64*

[81] *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*

[82] *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.*

[83] *Rossini F.D. Fundamental Measures and Constants for Science and Technology. CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974*

[84] *Pramann A. Development of a Reference Gas Calorimeter, PTB Final Internal Report (Braunschweig, Germany, Mar. 2005), 181+19 p.*

[85] *Sayer C.F., Schley P. personal contacts within ISO TC 193/SC1/WG18*

[86] *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*

[87] *ISO 13443:1996 Natural gas — Standard reference conditions*

[88] *Wrobel J., Wright P. Calorific Values and Specific Gravities: Calculation from Composition, British Gas London Research Station Technical Report (Aug. 1973), 21 pp.*

[89] *The use of S.I. units in the gas industry. International Gas Union (Units Subcommittee), pamphlet (1976), 11 p.*

[90] *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.*

[91] *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*

[92] *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*

[93] *American Gas Association. Natural Gas Energy Measurement — Transmission Measurement Committee Report No 5 (Mar. 2009), 50+vii p.*

[94] *ISO 6974-1:2012 Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography — Part 1: General guidelines and calculation of composition*

[95] *ISO 6974-2:2012 Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography — Part 2: Uncertainty calculations*

[96] *Hasselbarth W., Bremser W. Correlation in natural gas composition data, Proc. 8th Int. Gas Res. Conf., Amsterdam (Nov. 2001), 15 p.*

[97] *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*

[98] *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.*

[99] *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*

[100] *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.*

[101] *Silver L. The Purging of Gas Plant and Holders. Gas J, 1947, pp. 317—9*

[102] *Spiers H.M. Calculation of the Maximum Temperature of Gas Flames, in Technical Data on Fuel (6th edition 1961), pp. 96—97*

[103] *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)*

[104] *ISO 12213-3:2006 Natural gas — Calculation of compression factor — Part 3: Calculation using physical properties*

[105] *ISO 15403-1:2006 Natural gas — Natural gas for use as a compressed fuel for vehicles — Part 1: Designation of the quality*

[106] *ISO/TR 22302:2014 Natural gas — Calculation of methane number*

[107] *Humphreys A.E. Calculation of the calorific value of coal, British Gas London Research Station Technical Report T627 (Dec. 1983), 4 p.*

[108] *BS 8609:2014 Natural gas — Calculation of carbon dioxide emission factors from composition*

УДК 662.767:544.031:006.354 МКС 75.060 MOD

Ключевые слова: газ природный, вспомогательная информация для вычисления физических свойств

Редактор *Л.С. Зимилова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 13.10.2022. Подписано в печать 02.11.2022. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 9,27.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «РСТ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Поправка к ГОСТ 34898—2022 (ISO/TR 29922:2017) Газ природный. Вспомогательная информация для вычисления физических свойств

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан | AZ | Азстандарт

(ИУС № 9 2023 г.)

gost.e-ecolog.ru