

УДК 681.12

ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКІСНОГО ВМІСТУ КОМПОНЕНТІВ ПАРОВОЇ ФАЗИ СКРАПЛЕНОГО НАФТОВОГО ГАЗУ

Й.Й. Білинський, Б.П. Книш*

Вінницький національний технічний університет, вул. Хмельницьке шосе, 95,
м. Вінниця, 21012, тел.: (0432)27-22-24, e-mail tutmos-3@i.ua

Запропоновано метод визначення кількісного вмісту компонентів парової фази суміші скрапленого нафтового газу, що дозволяє підвищити загальну точність завдяки урахуванню не тільки кількісного складу пропану й бутану, але й домішок, які впливають на якість скрапленого газу та згубно діють на технологічне обладнання. Проведено моделювання, яке дозволило оцінити вплив температур та тисків на результати вимірювання кількісного вмісту компонентів парової фази скрапленого нафтового газу.

Ключові слова: пропан, бутан, тиск, скраплений нафтовий газ, кількісний вміст компонентів.

Предложен метод определения количественного содержания компонентов паровой фазы смеси сжиженного углеводородного газа, который позволяет повысить общую точность благодаря учету не только количественного состава пропана и бутана, но и примесей, которые ухудшают параметры сжиженного газа и пагубно влияют на технологическое оборудование. Проведено моделирование, которое позволило оценить влияние температур и давлений на результаты измерения количественного содержания компонентов паровой фазы сжиженного углеводородного газа.

Ключевые слова: пропан, бутан, давление, сжиженный углеводородный газ, количественное содержание компонентов.

The method for determining the quantitative content of components of the vapor phase mixture of liquefied petroleum gas, thus improving the overall accuracy by incorporating not only the quantity of propane and butane, but impurities that impair settings liquefied petroleum gas and adversely affect the equipment. The simulation has allowed to evaluate the effect of temperature and pressure on the measurement results of the quantitative content of the vapor phase components of liquefied petroleum gas.

Keywords: propan, butane, pressure, liquefied petroleum gas, the quantitative content of the components.

Вступ. На сьогодні знаходять широке використання скраплені нафтові гази як паливо у двигунах автомобільного транспорту, так і в установках муніципальних, промислових і сільськогосподарських об'єктів [1]. Скраплений нафтовий газ – це суміш пропану (C_3H_8), бутану (C_4H_{10}) і домішок (приблизно 1%) [2].

Варто відзначити, що у зимовий і літній час співвідношення у суміші пропан-бутан різне: зимовий варіант пального – 70/30; літній варіант – 50/50 або 60/40. Це пояснюється тим, що при низьких температурах навколишнього середовища тиск пропану вищий, ніж у бутану, а відповідно вища його випаровуваність, що гарантує безперебійну подачу газу у сильні морози [3]. Бутан, вартість якого менша, ніж пропану, випаровується менш інтенсивно, тобто при високих температурах навколишнього середовища знижується ризик виникнення

високого тиску [4].

Крім суміші пропан-бутан у скрапленому нафтовому газі присутня незначна частка домішок – етилен, пропілен, бутилен, амілен, гексилен, гептилен. Їх вплив протягом довготривалого періоду на технологічне обладнання погіршує його роботу і може призвести до виходу з ладу. Це пов'язано з їх недостатньою розчинністю (етилен, пропілен, бутилен) та активним окисленням (амілен, гексилен, гептилен) [5]. Тому постійне визначення кількісних складових скрапленого нафтового газу є надзвичайно важливим актуальним завданням, оскільки необхідно знати не тільки суміш пропан-бутану, але й наявність домішок.

Існує ряд методів і засобів визначення кількісного вмісту парової фази скрапленого нафтового газу. До них відносяться арбітражний

метод, за яким по тиску охолодженої суміші скрапленого нафтового газу визначають кількісний вміст [6], методи виконання вимірювання маси скрапленого нафтового газу з подальшим визначенням його компонентного складу, розроблені компанією «АВК-Петербург» і широко впроваджені в ГНС «Лукойл» [7], радіочастотний метод, який дозволяє проводити автоматичний контроль [8]. На основі останнього реалізований сенсор комплексного вимірювання ДЖС-7М та вимірювальна система СУ-5Д, створені ЗАТ «Техносенсор» та ЗАТ «ЭЛСИ ПЛЮС» відповідно [9, 10]. Основними недоліками вищенаведених методів і засобів визначення кількісного вмісту парової фази скрапленого нафтового газу є складність технічного виконання і відповідно висока вартість, складність процесу вимірювання та низька точність, що пов'язана з визначенням співвідношення лише суміші пропан-бутан, тоді як наявність домішок не враховується.

Метою роботи є розробка методу визначення кількісного вмісту компонентів парової фази суміші скрапленого нафтового газу при використанні різних температурних режимів.

Основна частина. Для систем газозабезпечення найбільш придатним є технічний пропан (C_3H_8), оскільки він має високу пружність парів до $-35^{\circ}C$ (температура кипіння пропану при атмосферному тиску – $-42,1^{\circ}C$). Навіть при низьких температурах з балону легко відбирати потрібну кількість парової фази в умовах природного випаровування. Це дозволяє встановлювати газові балони із скрапленим пропаном на вулиці

зимою і відбирати парову фазу при низьких температурах.

На відміну від пропану при згоранні молекули бутану в реакцію вступають чотири атоми вуглецю і десять атомів водню, що пояснюється його більш високою теплотворністю. Бутан (C_4H_{10}) – це більш дешевий газ, але відрізняється від пропану низькою пружністю парів, тому використовується тільки при температурах вище нуля. Температура кипіння бутану при атмосферному тиску – $-0,5^{\circ}C$.

Тиск як самого пропану, так і бутану і їх суміш суттєво залежать від температури [11]. З підвищенням температури тиск збільшується. Залежність абсолютного тиску бутану та пропану від температури зображена на рис. 1.

Для узагальнення експериментальних даних досліджень різних процесів і речовин використовують критеріальні системи, що базуються на аналізі рівнянь руху та теплопровідності. Для використання таких рівнянь, які є рівняннями подібності, необхідні таблиці фізичних властивостей робочих середовищ. Неточність визначення фізичних властивостей або відсутність їх для деяких речовин, зокрема скраплених нафтових газів, фізичні властивості яких в літературі мають досить суперечливі дані, звичайно при випадкових тисках і температурах не дозволяє використовувати рівняння подібності. В той же час існують точні дані про критичні параметри і молярної маси речовини. Це дозволяє, використовуючи приведені параметри і закон відповідних станів, який підтверджений численними дослідженнями і теоретично обґрунтований сучасною кінетичною теорією речовини, визначити невідомі параметри.

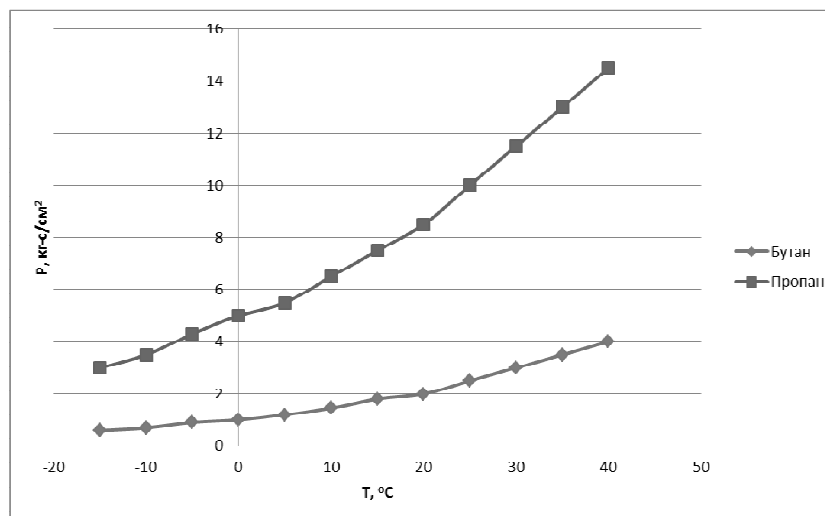


Рисунок 1 - Залежність абсолютного тиску бутану і пропану від температури

З рис.1 видно, що залежність абсолютного тиску бутану є практично лінійною у діапазоні від -15°C до 15°C та від 20°C до 40°C , для пропану – від 5°C до 20°C та від 20°C до 40°C , що полегшує процес визначення вмісту складових скрапленого газу.

В роботі запропоновано метод визначення кількісного вмісту компонентів парової фази скрапленого нафтового газу при використанні різних температурних режимів. При цьому тиск скрапленого газу при відповідних температурних режимах можна описати системою рівнянь

$$\begin{cases} k_1 P_1 + k_2 P_2 + k_3 P_3 = P \\ k_1 P'_1 + k_2 P'_2 + k_3 P'_3 = P' \\ k_1 P''_1 + k_2 P''_2 + k_3 P''_3 = P'' \end{cases} \quad (1)$$

де k_1, k_2, k_3 – кількісний вміст пропану, бутану та домішок; P_1, P'_1, P''_1 – тиски пропану при температурах T_1, T_2, T_3 ; P_2, P'_2, P''_2 – тиски бутану при температурах T_1, T_2, T_3 ; P_3, P'_3, P''_3 – тиски домішок при температурах T_1, T_2, T_3 , відповідно; P, P', P'' – тиски скрапленого нафтового газу при температурах T_1, T_2, T_3 .

Рішення системи рівнянь (1) дає змогу визначити кількісний вміст пропану, бутану та домішок k_1, k_2, k_3 , відповідно:

$$\begin{cases} k_1 = \frac{(P_3'' P' - P_3' P'')(P_3' P_2 - P_3 P_2') - (P_3'' P'_1 - P_3' P_1'')(P_3' P_2 - P_3 P_2') - (P_3' P - P_3 P') (P_3'' P'_2 - P_3' P_2'')}{-(P_3' P_1 - P_3 P_1') (P_3'' P'_2 - P_3' P_2'')}, \\ k_2 = \frac{P_3' P - P_3 P'}{P_3' P_2 - P_3 P_2'} - k_1 \frac{P_3' P_1 - P_3 P_1'}{P_3' P_2 - P_3 P_2'}, \\ k_3 = 1 - k_1 - k_2. \end{cases} \quad (2)$$

Для скраплених нафтових газів, які термодинамічно подібні, приведені рівняння стану, тобто рівняння, записані у приведених параметрах ($P_{np} = P/P_0 = \pi$; $V_{np} = V/V_0 = \varphi$; $T_{np} = T/T_0 = \tau$, де P_0 – критичний тиск, потрібний для скраплення газу при критичній температурі; V_0 – критичний об'єм, що відповідає критичній температурі; T_0 – критична температура, при підвищенні якої газ не може бути скраплений підвищенням тиску. Закони газового стану справедливі тільки для ідеального газу, тому в технічних розрахунках,

пов'язаних з реальними газами, їх використовують в межах $P = (2 - 10) \cdot 10^{-5} \text{ Н/м}^2$, T – більше 0°C , V – питомий об'єм (визначається за допомогою коефіцієнтом стиснення. Для насичених вуглеводних газів (суміш рідкої і парової фази) $P_{np} = P/P_0 < 0,5$ при будь-яких $T_{np} = T/T_0$ мають однаковий вигляд. Найбільш відомим і вживаним рівнянням стану для реальних речовин є рівняння Ван-дер-Ваальса [12]:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (3)$$

де a і b – константи, які відповідають певній речовині: $a = \frac{27 RT^2}{64 P_0}$, $b = \frac{1 RT}{8 P_0}$.

Таким чином, рівняння відповідних станів:

$$\left(P + \frac{27 RT^2}{64 P_0 V^2} \right) \left(V - \frac{1 RT}{8 P_0} \right) = RT. \quad (4)$$

Звідси тиск скрапленого нафтового газу при температурі T описується так:

$$P = \frac{1 - \frac{27 T}{64 P_0 V} + \frac{27 RT^2}{512 P_0^2 V^2}}{\frac{V}{RT} - \frac{1}{8 P_0}}. \quad (5)$$

Тиски пропану при температурах T_1, T_2, T_3 , відповідно, використовуючи вираз (5), можна описати таким чином:

$$\begin{cases} P_1 = \frac{8 P_{01} R T_1 - \frac{27 R T_1^2}{8 V} + \frac{27 R^2 T_1^3}{64 P_{01} V^2}}{8 P_{01} V - R T_1}, \\ P'_1 = \frac{8 P_{01} R T_2 - \frac{27 R T_2^2}{8 V} + \frac{27 R^2 T_2^3}{64 P_{01} V^2}}{8 P_{01} V - R T_2}, \\ P''_1 = \frac{8 P_{01} R T_3 - \frac{27 R T_3^2}{8 V} + \frac{27 R^2 T_3^3}{64 P_{01} V^2}}{8 P_{01} V - R T_3}, \end{cases} \quad (6)$$

де P_{01} – критичний тиск пропану.

Тиски бутану при температурах T_1, T_2, T_3 , використовуючи вираз (5), можна описати таким чином:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_2 = \frac{8P_{02}RT_1 - \frac{27}{8} \frac{RT_1^2}{V} + \frac{27}{64} \frac{R^2T_1^3}{P_{02}V^2}}{8P_{02}V - RT_1}, \\ P'_2 = \frac{8P_{02}RT_2 - \frac{27}{8} \frac{RT_2^2}{V} + \frac{27}{64} \frac{R^2T_2^3}{P_{02}V^2}}{8P_{02}V - RT_2}, \\ P''_2 = \frac{8P_{02}RT_3 - \frac{27}{8} \frac{RT_3^2}{V} + \frac{27}{64} \frac{R^2T_3^3}{P_{02}V^2}}{8P_{02}V - RT_3}, \end{array} \right. \quad (7)$$

де P_{02} – критичний тиск бутану.

Тиски домішок при температурах T_1, T_2, T_3 , використовуючи вираз (5), можна описати таким чином:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_3 = \frac{8P_{03}RT_1 - \frac{27}{8} \frac{RT_1^2}{V} + \frac{27}{64} \frac{R^2T_1^3}{P_{03}V^2}}{8P_{03}V - RT_1}, \\ P'_3 = \frac{8P_{03}RT_2 - \frac{27}{8} \frac{RT_2^2}{V} + \frac{27}{64} \frac{R^2T_2^3}{P_{03}V^2}}{8P_{03}V - RT_2}, \\ P''_3 = \frac{8P_{03}RT_3 - \frac{27}{8} \frac{RT_3^2}{V} + \frac{27}{64} \frac{R^2T_3^3}{P_{03}V^2}}{8P_{03}V - RT_3}, \end{array} \right. \quad (8)$$

де P_{03} – критичний тиск домішок.

Враховуючи системи рівнянь (2), (6), (7), (8), можна визначити кількісний вміст пропану, бутану та домішок k_1, k_2, k_3 .

На рис. 2 наведені результати моделювання запропонованої математичної моделі, які показують кількісний вміст пропану, бутану та домішок скрапленого нафтового газу k_1, k_2, k_3 в умовах зміни температури T і тиску P .

У суміші скрапленого нафтового газу кількісний вміст пропану k_1 в умовах зміни тиску P має тенденцію до падіння в той самий час, коли при аналогічній зміні кількісний вміст бутану k_2 зростає. Зміна кількісного вмісту домішок k_3 є незначною, однак її варто враховувати. Причому не лише тиск P , але і відповідні значення температури T залежать від співвідношення сполук. На рис. 2 виділені температурні значення 273 K (T_1), 288 K (T_2), 303 K (T_3), які при відповідних співвідношеннях

пропану та бутану відповідають зимовому варіанту пального 70/30 (T_1) і літньому 60/40, 50/50 (T_2, T_3).

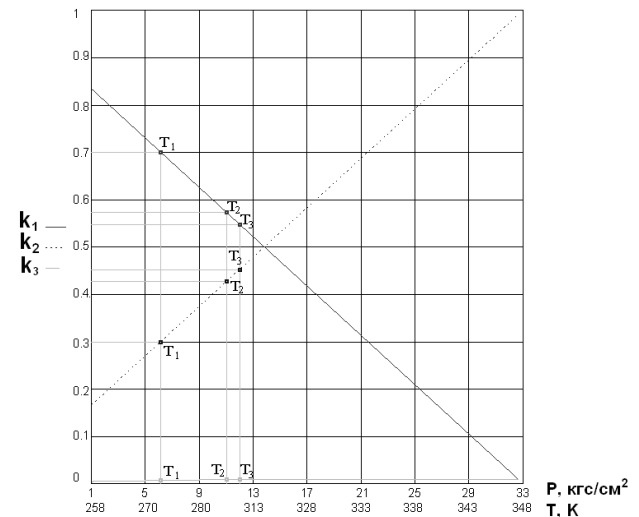


Рисунок 2 - Кількісний вміст пропану, бутану та домішок скрапленого нафтового газу k_1, k_2, k_3 в умовах зміни температури T і тиску P

ВИСНОВКИ

Таким чином встановлено, що запропонований підхід дозволяє підвищити загальну точність визначення кількісного вмісту компонентів парової фази скрапленого нафтового газу завдяки урахуванню не тільки кількісного складу пропану й бутану, але й домішок. Проведено моделювання, яке дозволило оцінити співвідношення компонентів парової фази скрапленого нафтового газу в умовах зміни тиску та температури. Виділено температурні значення, в межах яких проводяться вимірювання, що відповідає різним варіантам пального при відповідних співвідношеннях пропану та бутану.

1. Рачевский Б.С. Сжиженные углеводородные газы / Б.С. Рачевский. – М.: Нефть и газ, 2009. — 640 с.
2. Газы углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия : ГОСТ 21443-75 – [Чинний від 2010 – 07 – 19]. – М: Миннефтехимпром СССР, 2004. – 13 с.
3. Все, что нужно знать о СУГ! [Электронный ресурс] : Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступа : <http://www.gazadostavka.ru/o-kompanii/stati/vse-chto-nuzhno-znat-o-sug.html>.
4. Сжиженный углеводородный газ

[Електронний ресурс] : Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступу : http://www.etalongaz.ru/szhizhenny_gaz.html. 5. Деркач Ф. А. Хімія / Ф. А. Деркач. – Л.: Вид.-во Львівського ун-ту, 1968. – 311 с. 6. Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления: ГОСТ 20448-90 – [Чинний від 1992 – 01 – 01]. – М: Стандартиформ, 2005. – 7 с. 7. Методики выполнения измерений массы СУГ [Електронний ресурс] : Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступу : <http://www.avk-peterburg.ru/equipments/useful/art-2008-5>. 8. Измерение общей массы СУГ в резервуаре радиочастотным датчиком [Електронний ресурс] : Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступу : http://www.tsensor.ru/src/Public/doklad-tereshin_kazan2013_red2.pdf. 9. Летуновский А.А. Технические возможности снижения потерь в автогазозаправочном бизнесе /

Летуновский А.А. // АГЗК+АТ. – 2005. – №3. – С. 16 – 20. 10. Летуновский А.А. Технические возможности снижения потерь в автогазозаправочном бизнесе / Летуновский А.А. // АГЗК+АТ. – 2005. – №2. – С. 23 – 27. 11. Летуновский А.А. Проблемы и опыт разработки методик выполнения измерений для организации коммерческого учета СУГ / А.А. Летуновский // АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо. – 2008. - №5. – С. 29 – 32. 12. Преображенский Н.И. Сжиженные углеводородные газы / Н.И. Преображенский. – Л.: Недра, 1975. – 279 с.

Поступила в редакцію 04.11.2014р.

Рекомендували до друку: докт. техн. наук, проф. Кучерук В.Ю. та докт. техн. наук, проф. Середюк О.Є.