

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет будівництва і архітектури

Кафедра теплогазопостачання і вентиляції

Атестаційна випускна робота магістра
Косілова Володимира Володимировича

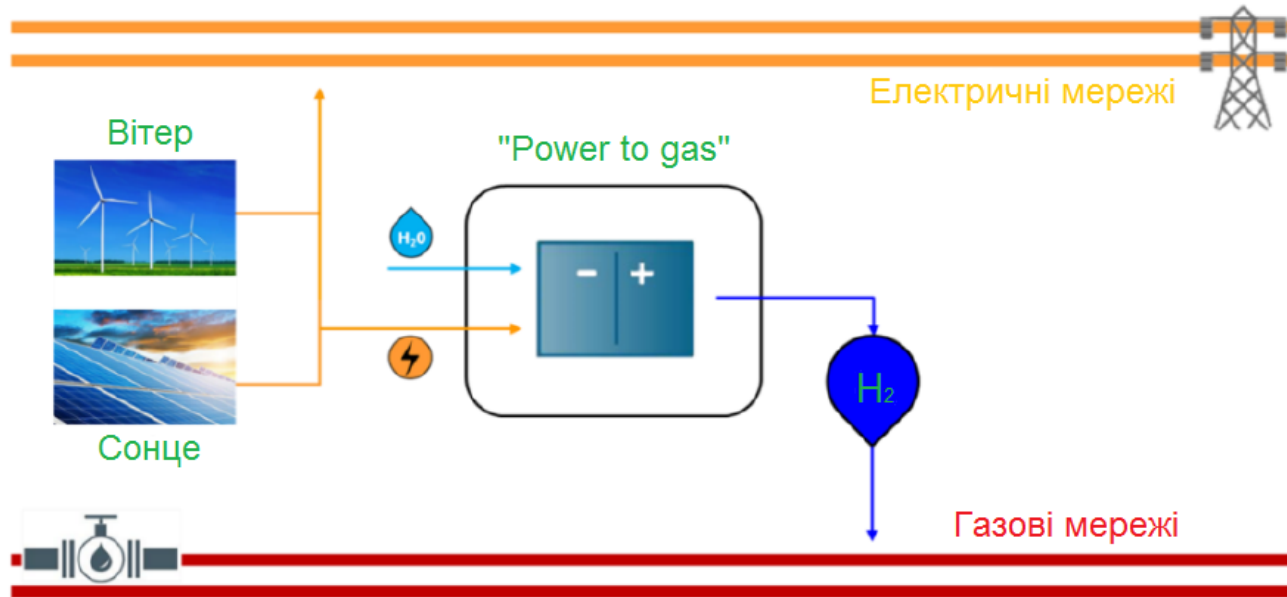
На тему: ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ
ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В
ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

Керівник: кандидат технічних наук Франчук Ю.Й.

Київ 2023

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

Актуальність теми



На сьогодні, в Україні та світі набула розповсюдження концепція “power to gas”, - перетворення надлишків електроенергії від відновлювальних джерел енергії за допомогою електролізерів на умовно екологічно чисте паливо – “зелений водень”. Отриманий водень не накопичують окремо а відразу закачують до газових мереж.

Перебувають в процесі дослідження питання щодо транспортування водню до безпосереднього споживача та використання газо-водневої суміші на місці.

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

Мета і задачі

Метою даної роботи є визначення рекомендованої області концентрацій водню у ПГ, керуючись вимогами чинного законодавства України до фізико-хімічних показників та нормами безпеки.

Задачі:

- систематизація результатів фізико-хімічних досліджень ПГ, що виконані ЛХА АТ “Київгаз” за останні декілька років;
- теоретичний розрахунок фізико-хімічних показників (ФХП) системи ПГ-Н₂ (вміст водню від нуля до ста мольних відсотків з кроком в один мольний відсоток). Розрахунки проводились виходячи з компонентного складу та включали в себе визначення змін: абсолютної та відносної густини, масової та об’ємної теплоти згоряння а також числа Воббе;
- розрахунок змін меж спалахування суміші ПГ-Н₂ в повітрі;
- проведення хроматографічних аналізів сумішей ПГ-Н₂. Встановленням їх кількісного складу та обчислення ФХП реальних сумішей;
- порівняти розрахунки з результатами аналізів реальних сумішей.

Об’єкт досліджень: фізико-хімічні показники паливних сумішей ПГ-Н₂.

Предмет дослідження: залежності ФХП природного газу від вмісту водню.

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

Експериментальна частина та розрахунки



Відбір проб ПГ на: ГРС-9, ГРС-ТЕЦ-5, ГРС-ТЕЦ-6, ГРС-12 відповідно до ДСТУ ISO 10715:2009 «Природний газ. Настанови щодо відбирання проб».

Визначення компонентного складу методом газової хроматографії в ЛХА УАВР АТ «Київгаз». Хроматограф «Кристаллюкс 4000М». Відносна похибка $\delta \leq 3\%$. ДСТУ ISO 6974-3:2007 «Природний газ. Визначення складу із заданою невизначеністю методом газової хроматографії».

Розрахунки фізико-хімічних показників виконано згідно ДСТУ EN ISO 6976:2020 «Природний газ. Обчислення теплоти згоряння, густини та числа Воббе на основі компонентного складу».



Акціонерне товариство "Київгаз"
Управління аварійно-відновлювальних робіт
Лабораторія хроматографічного аналізу

Протокол якості газу № 108

Місце відбору проби газу ГРС-ТЕЦ-5
Умови відбору проби газу Р = 35.7 кгс/см², Т = 8.1 °С;
Дата відбору 11 грудня 2023 року;
Дата проведення аналізу 11 грудня 2023 року;
Тип хроматографа Кристаллюкс 4000М
Аналіз виконано За ДСТУ ISO 6974:2007 та ДСТУ ISO 6976:2009
хроматографічним методом

Сертифікат калібрування хроматографа від 17.11.2023 року № UA/12-02/231117/0970
Сертифікат визнання вимірвальних можливостей від 29.12.2022 року
№ ПП-318/22 чинний до 28.12.2024 року.

Відбір проб виконаний згідно заявки № 10584_2023р.

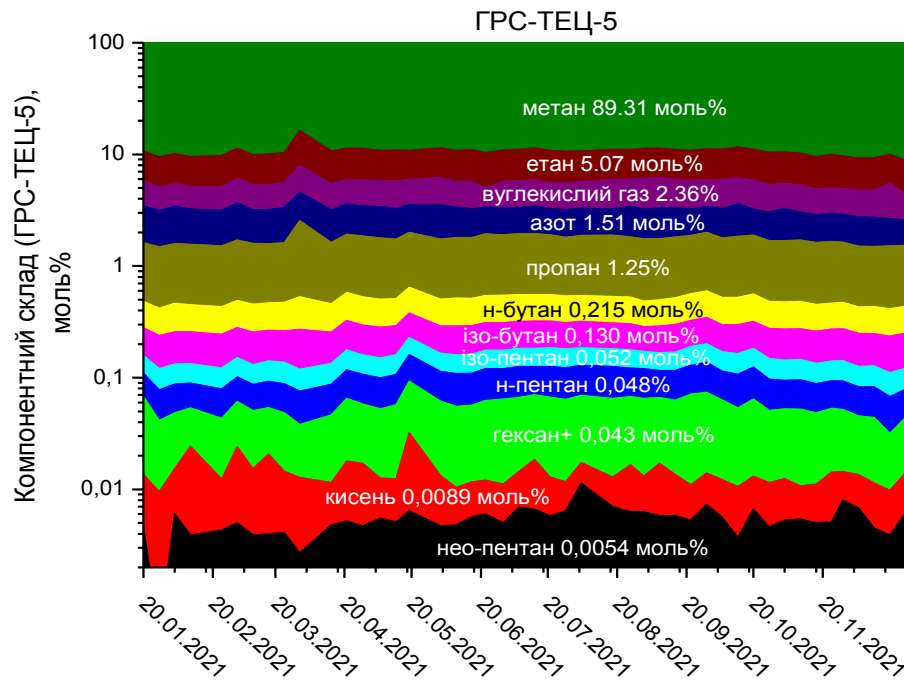
Результати аналізу газу при стандартних умовах:

Найменування ФХП	Од. вимір.	Фактичні показники	Вимоги НД*	
			Резервна невизначеність	Норма
Метан (CH ₄)	Мол.%	90.020	0.20	>90
Етан (C ₂ H ₆)	Мол.%	4.650	0.19	<7
Пропан (C ₃ H ₈)	Мол.%	1.060	0.06	<3
n-бутан (C ₄ H ₁₀)	Мол.%	0.172	0.011	<1

Порівняння з Кодексом ГРМ.
Оформлення протоколу.

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

Компонентний склад та ФХП природного газу



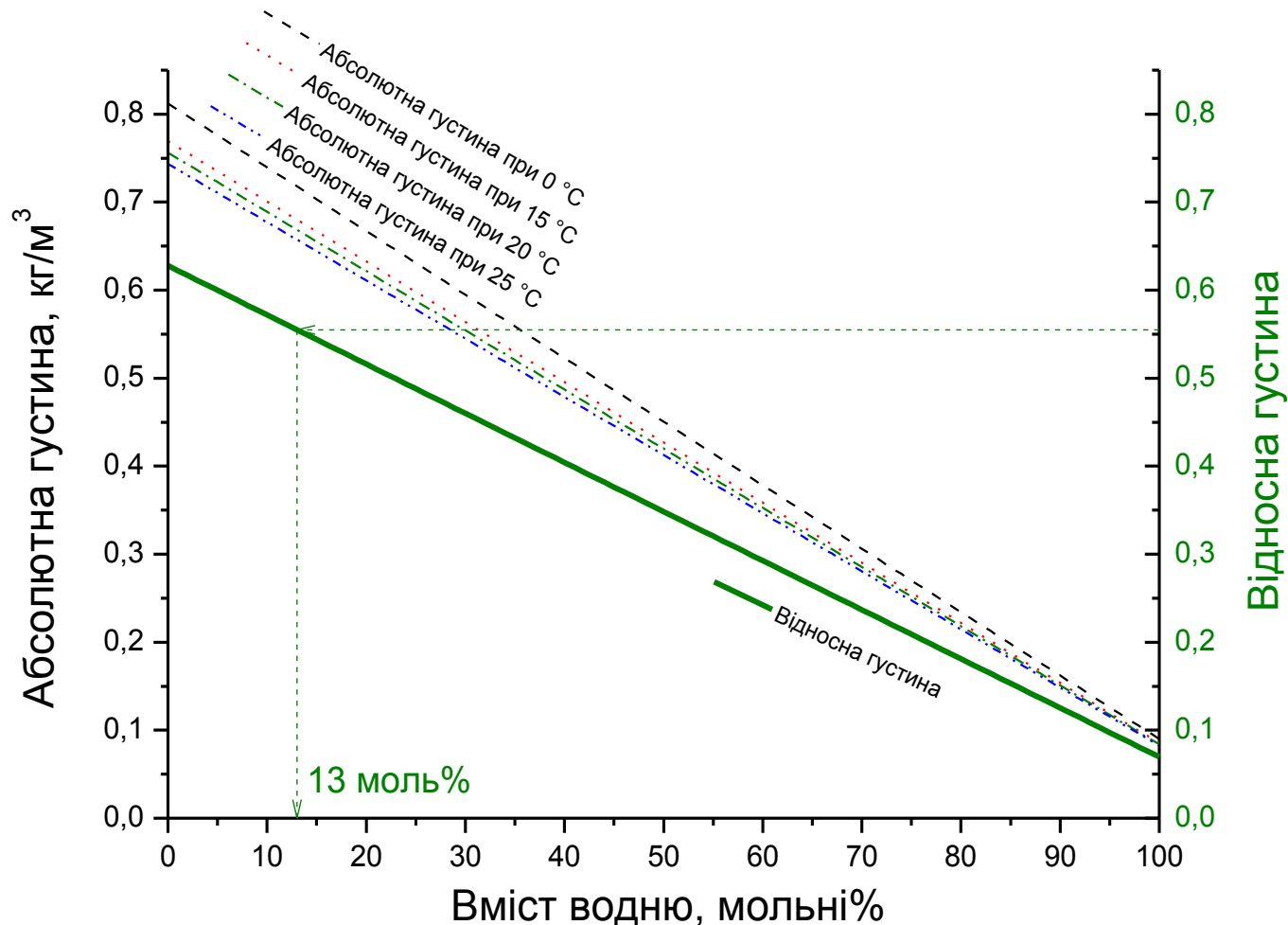
Зміна складу ПГ впродовж 2021 року на ГРС-ТЕЦ-5.

№	Показник	Одиниці вимір.	ГРС ТЕЦ-5	ГРС-12 "Хотів"	ГРС-9	ГРС ТЕЦ-6	Середнє значення	Стандарт. відхил.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Метан (CH ₄)	Моль. %	89,3074	89,4161	89,4224	89,4093	89,3867	1,0492
2	Етан (C ₂ H ₆)	Моль. %	5,0705	5,0598	4,9609	5,0272	5,0298	0,5772
3	Пропан (C ₃ H ₈)	Моль. %	1,2541	1,2813	1,2315	1,2379	1,2526	0,1471
4	н-Бутан (C ₄ H ₁₀)	Моль. %	0,2152	0,2220	0,2170	0,2118	0,2170	0,0229
5	ізо-Бутан	Моль. %	0,1300	0,1340	0,1293	0,1290	0,1307	0,0079
6	н-Пентан (C ₅ H ₁₂)	Моль. %	0,0481	0,0472	0,0486	0,0481	0,0480	0,0087
7	ізо-Пентан	Моль. %	0,0515	0,0520	0,0522	0,0517	0,0519	0,0062
8	нео-Пентан	Моль. %	0,0054	0,0053	0,0055	0,0057	0,0055	0,0013
9	н-Гексан (C ₆ H ₁₄)	Моль. %	0,0431	0,0417	0,0445	0,0446	0,0434	0,0088
10	Азот (N ₂)	Моль. %	1,5091	1,5433	1,5063	1,4424	1,5062	0,1969
11	Діоксид вуглецю (CO ₂)	Моль. %	2,3585	2,1730	2,3759	2,3917	2,3180	0,2936
12	Кисень (O ₂)	Моль. %	0,0089	0,0084	0,0070	0,0085	0,0082	0,0033
13	Відносна густина		0,6373	0,6278	0,6284	0,6286	0,6307	0,0184
14	Абсолютна густина	кг/м ³	0,7576	0,7561	0,7569	0,7571	0,7569	0,0087
15	Теплота згоряння	МДж/м ³	38,24	38,32	38,20	38,24	38,25	0,1879
16	вища	кВт-год	10,62	10,64	10,61	10,62	10,62	0,0522
17	Теплота згоряння	МДж/м ³	34,55	34,62	34,51	34,54	34,55	0,1770
18	нижча	кВт-год	9,60	9,62	9,58	9,59	9,60	0,0492
19	Число Воббе вище	МДж/м ³	48,22	48,37	48,18	48,23	48,25	0,2215
20		кВт-год	13,39	13,44	13,38	13,40	13,40	0,0615
21	Число Воббе нижче	МДж/м ³	43,56	43,80	43,53	43,57	43,62	0,4311
22		кВт-год	12,10	12,17	12,09	12,10	12,12	0,1198

Середньорічні значення компонентного складу та ФХП ПГ за маршрутами постачання у 2021 році.

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

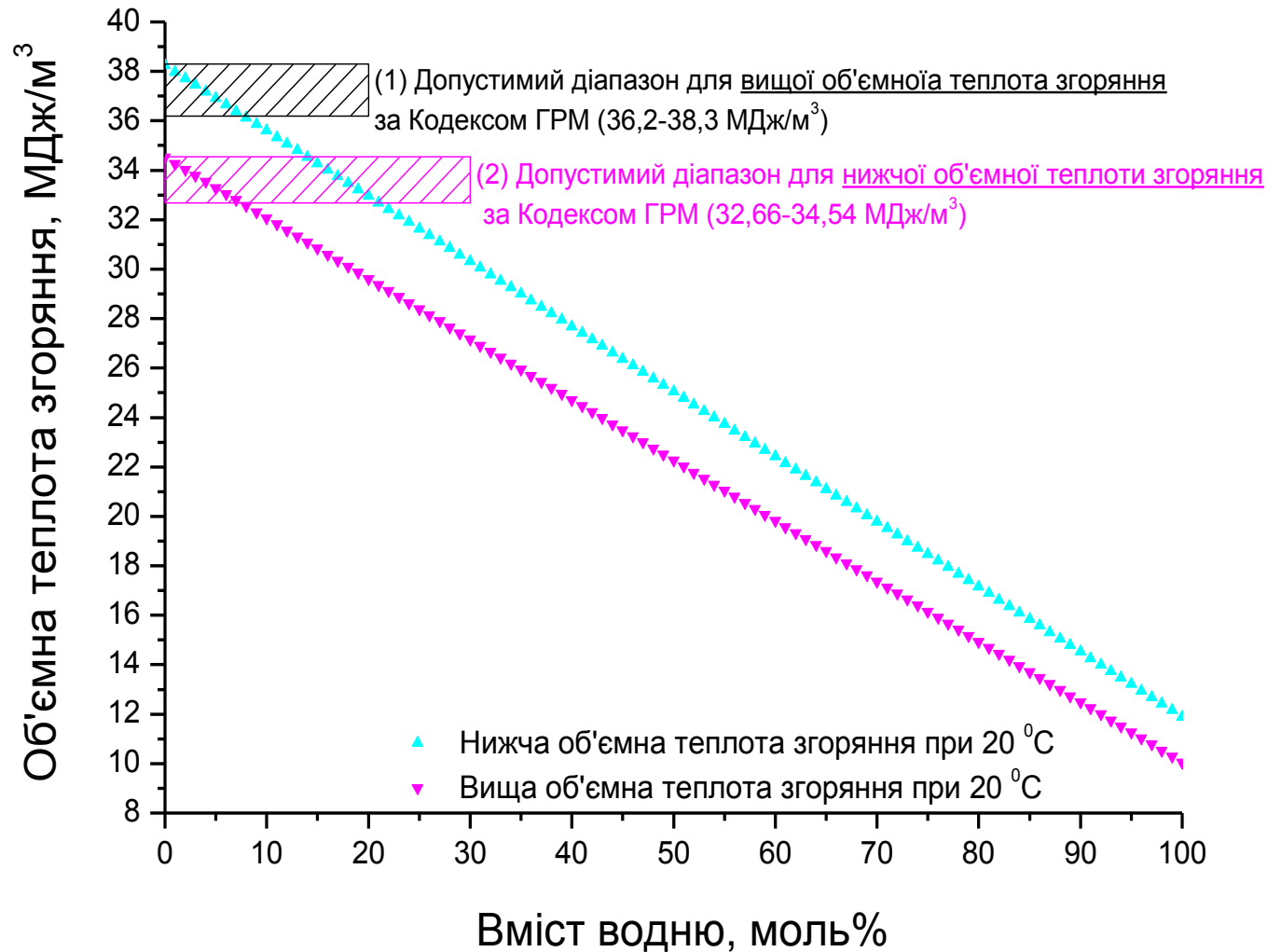
Зміни відносної та абсолютної густини ПГ при збільшенні вмісту H_2 .



При збільшенні вмісту водню у паливній суміші густина лінійно знижується та виходить із запропонованого діапазону 0,555 – 0,750 при концентрації H_2 13 мольних відсотків.

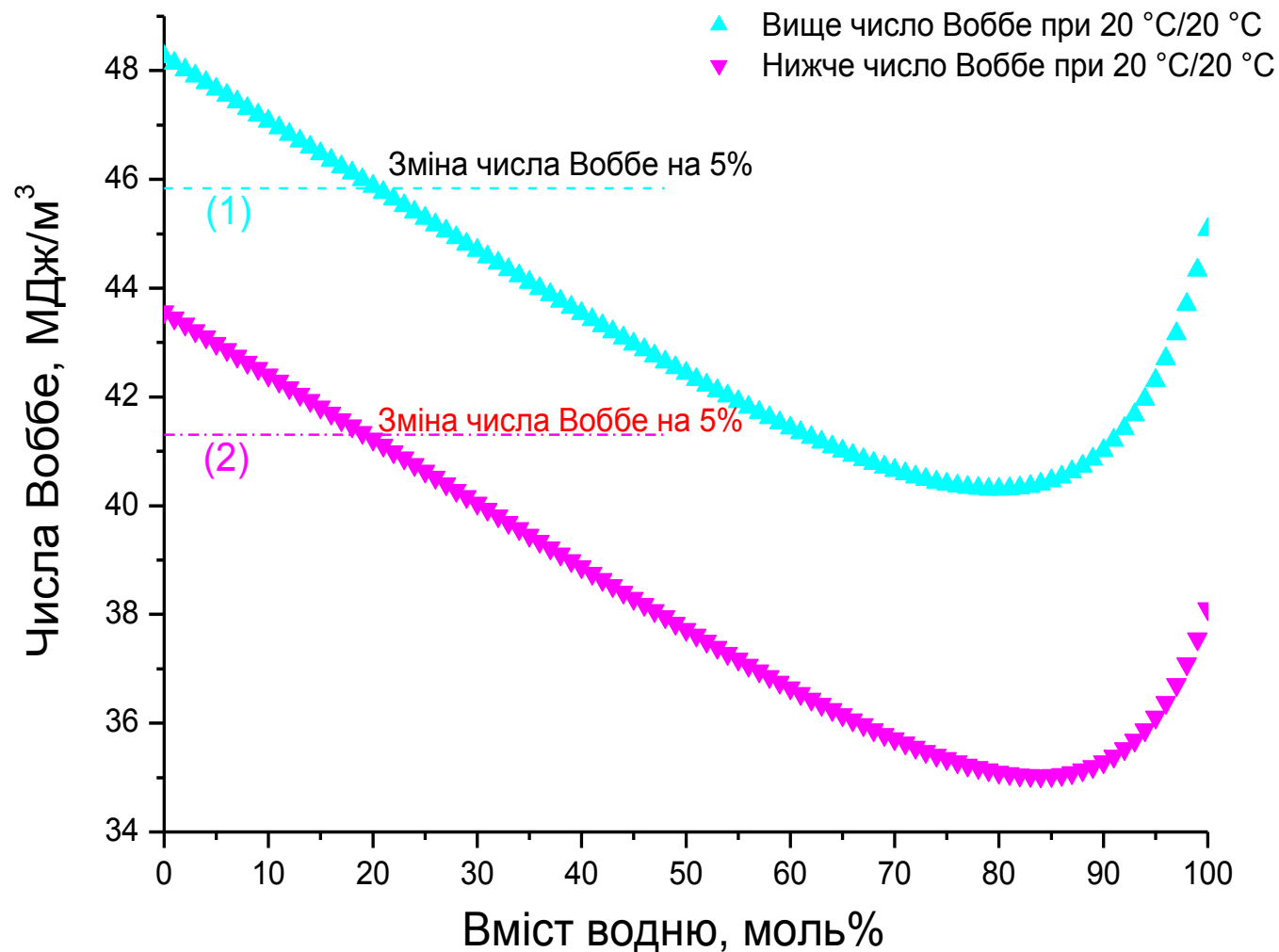
ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

Зміни об'ємної теплоти згоряння ПГ при збільшенні вмісту H_2 .



При збільшенні вмісту водню у паливній суміші об'ємна теплота згоряння лінійно знижується та виходить за нижню межу допустимого діапазону при концентрації H_2 7 мольних відсотків.

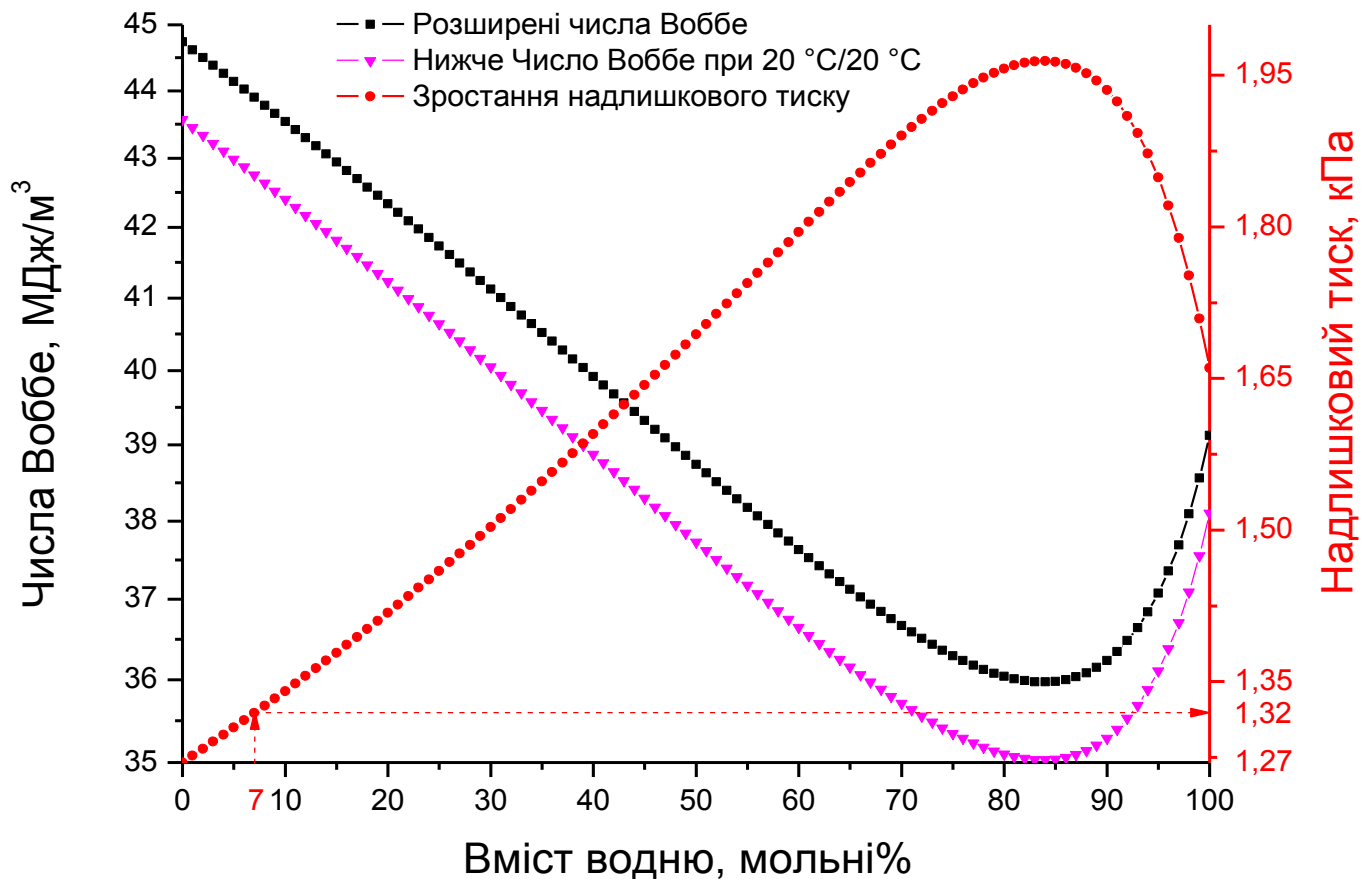
ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ
ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ
Зміни числа Воббе при збільшенні вмісту H_2 .



При збільшенні вмісту водню більше 19 мольних % зміни числа Воббе становлять більше 5%.

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

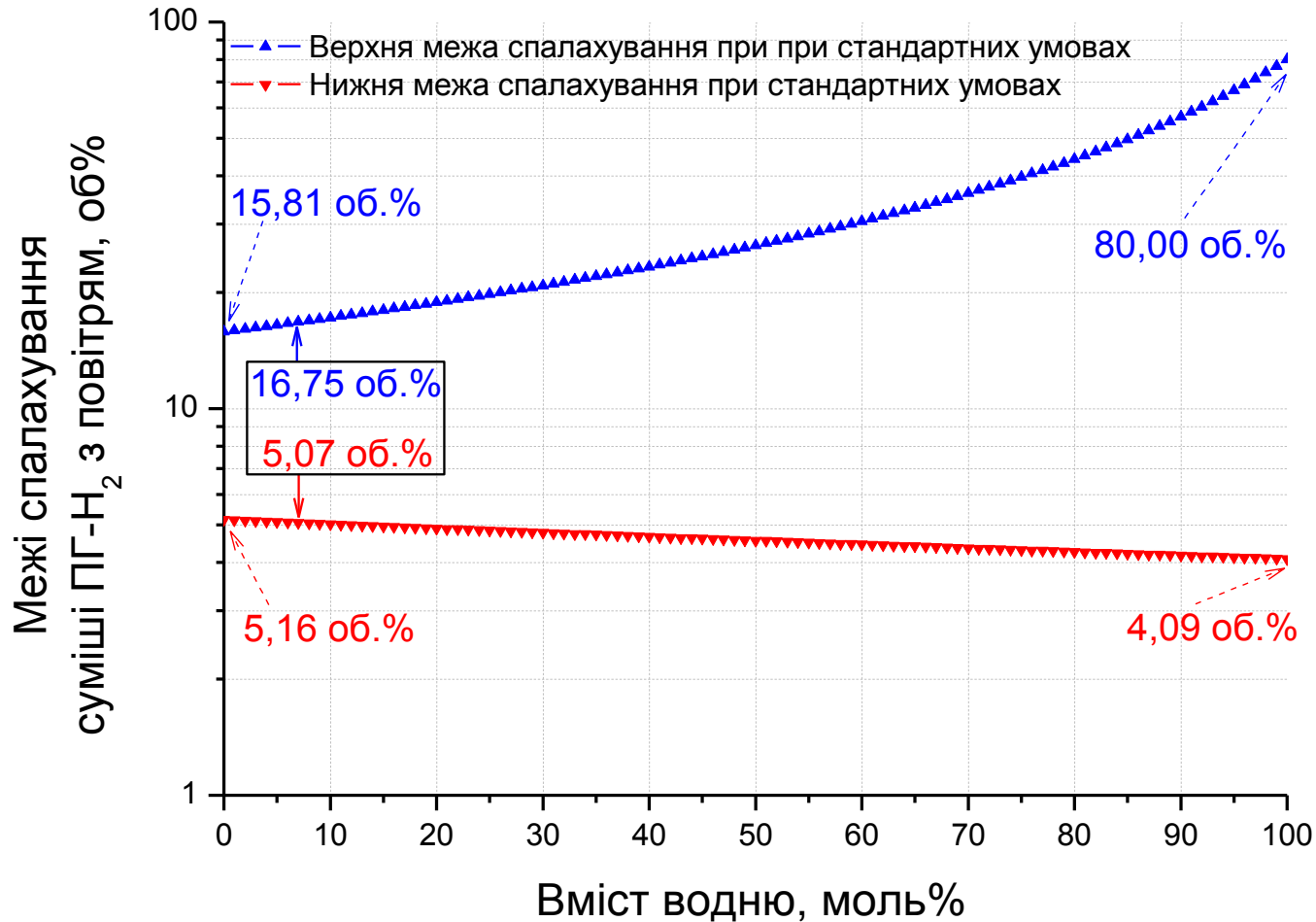
Зміни розширеного числа Воббе та надлишкового тиску перед пальником при додаванні H_2 .



Для досягнення взаємозамінності ПГ та його семи відсоткової суміші з воднем потрібне не значне (близько 4 %) збільшення надлишкового тиску в газорозподільчих мережах низького тиску.

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

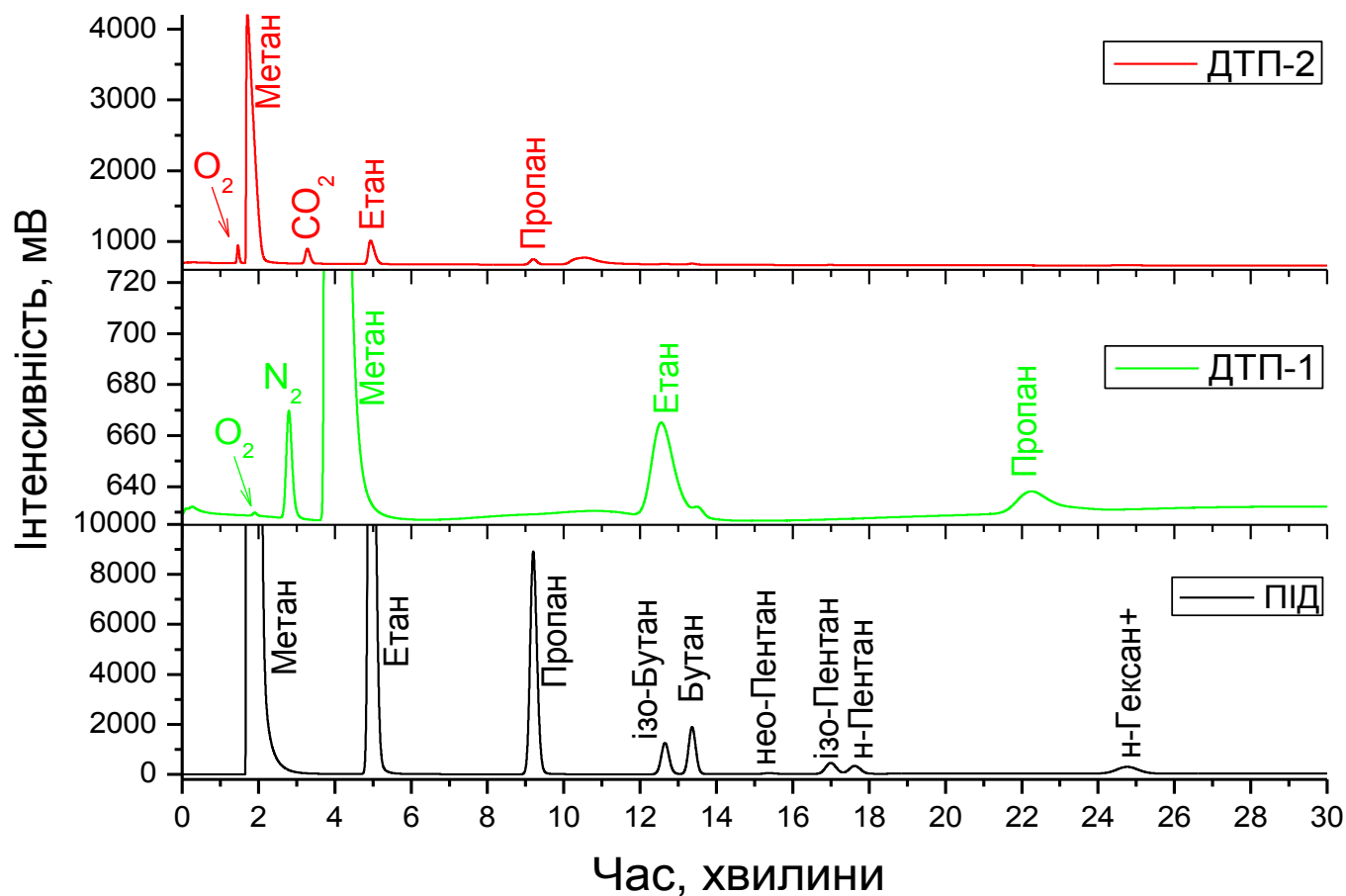
Вміст суміші горючих газів на нижній і верхній межі спалахування при стандартних умовах.



При збільшенні вмісту Н₂ в ПГ вибух може відбутися у дещо більш широкому діапазоні концентрацій палива в повітрі.

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

Типова хроматограма мережевого газу міста Києва.



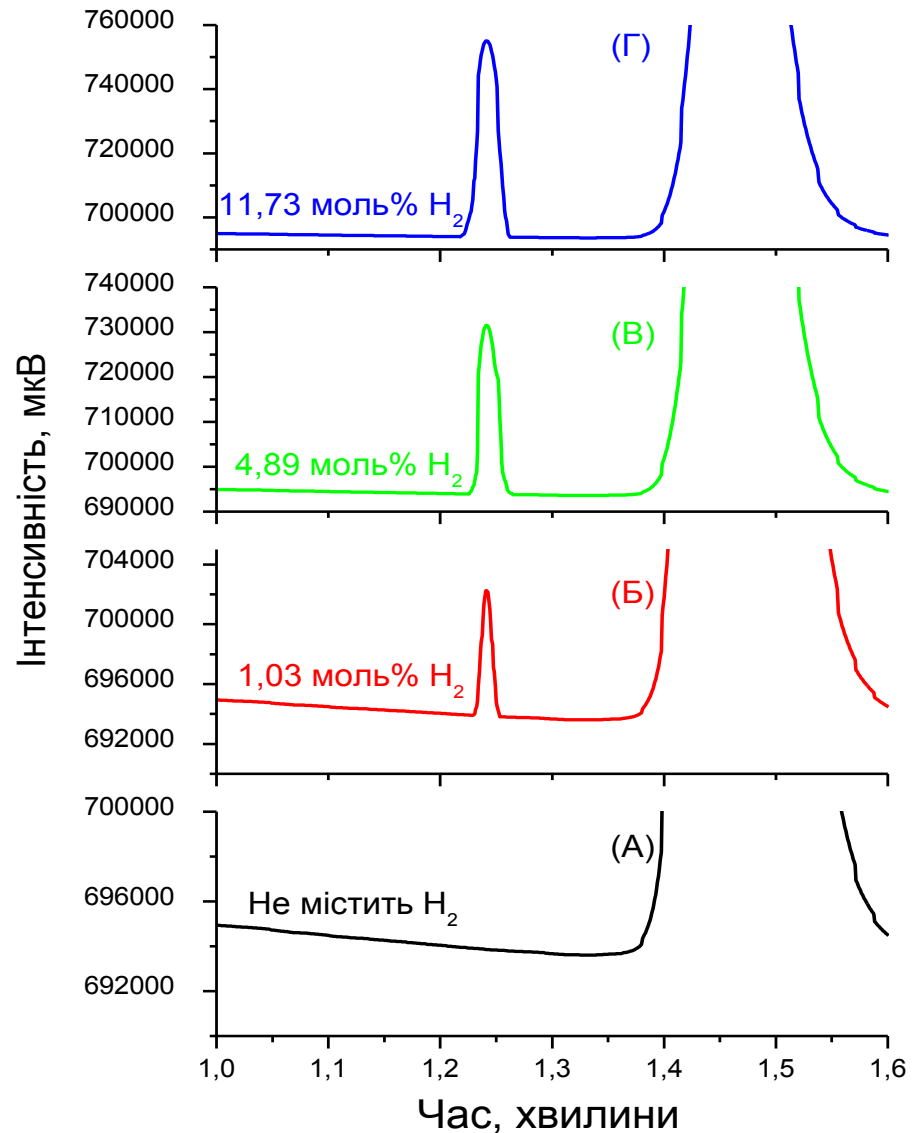
Природний газ складається з 12-ти основних компонентів.
Водень не зафіксовано.

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

Фрагменти хроматограм мережевого газу міста Києва з різним вмістом водню.

Міський мережевий газ Києва не має в своєму складі H_2 (фрагмент А).

На фрагментах Б, В, Г з'являється пік, що за своїм часом виходу відповідає водню. Інтенсивності та площі піків прямо пропорційні концентраціям H_2 у отриманих паливних сумішах та становлять: 1.03, 4.89 та 11.73 мольних відсотки водню (фрагменти Б, В, Г).



ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

№	Показники: (нормальні умови)	Одиниці вимір.	ФХП за різного вмісту водню: (нормальні умови)			
			4	5	6	7
1	2	3	4	5	6	7
1	Метан (CH ₄)	Моль. %	88,7562	87,8461	84,4135	78,3422
2	Етан (C ₂ H ₆)	Моль. %	5,2650	5,2110	5,0074	4,6472
3	Пропан (C ₃ H ₈)	Моль. %	1,3170	1,3035	1,2526	1,1625
4	н-Бутан (C ₄ H ₁₀)	Моль. %	0,2517	0,2491	0,2394	0,2222
5	ізо-Бутан (2-метилпропан)	Моль. %	0,1528	0,1512	0,1453	0,1349
6	н-Пентан (C ₅ H ₁₂)	Моль. %	0,0684	0,0677	0,0651	0,0604
7	ізо-Пентан (2-метилбутан)	Моль. %	0,0569	0,0563	0,0541	0,0502
8	нео-Пентан	Моль. %	0,0167	0,0165	0,0158	0,0147
9	н-Гексан (C ₆ H ₁₄)	Моль. %	0,0858	0,0849	0,0816	0,0757
10	Азот (N ₂)	Моль. %	2,0620	2,0409	1,9611	1,8201
11	Діоксид вуглецю (CO ₂)	Моль. %	1,9540	1,9340	1,8584	1,7247
12	Кисень (O ₂)	Моль. %	0,0136	0,0134	0,0129	0,0120
13	Водень (H ₂)	Моль. %	0,0000	1,0253	4,8928	11,7332
14	Вища масова теплота згоряння	МДж/кг	50,53	50,64	51,05	51,86
15	Нижча масова теплота згоряння	МДж/кг	45,64	45,73	46,06	46,71
16	Відносна густина		0,6310	0,6252	0,6034	0,5649
17	Абсолютна густина, кг/м ³	кг/м ³	0,7601	0,7531	0,7269	0,6805
18	Вища об'ємна теплота згоряння газу	МДж/м ³	38,41	38,14	37,11	35,29
19	Нижча об'ємна теплота згоряння газу	МДж/м ³	34,69	34,44	33,48	31,79
20	Вище число Воббе газу, МДж/м ³	МДж/м ³	48,35	48,23	47,77	46,95
21	Нижче число Воббе газу, МДж/м ³	МДж/м ³	43,67	43,55	43,10	42,29
22	Верхня межа спалахування	об. %	15,81	15,94	16,46	17,45
23	Нижня межа спалахування	об. %	5,15	5,13	5,08	4,99

**Компонентний склад,
фізико-хімічні показники та
межі спалахування отриманих
сумішей природного газу та
водню.**

Розраховано:
NetChrom v.2.1.12.0
NetChromGaz v.1.2.2.7

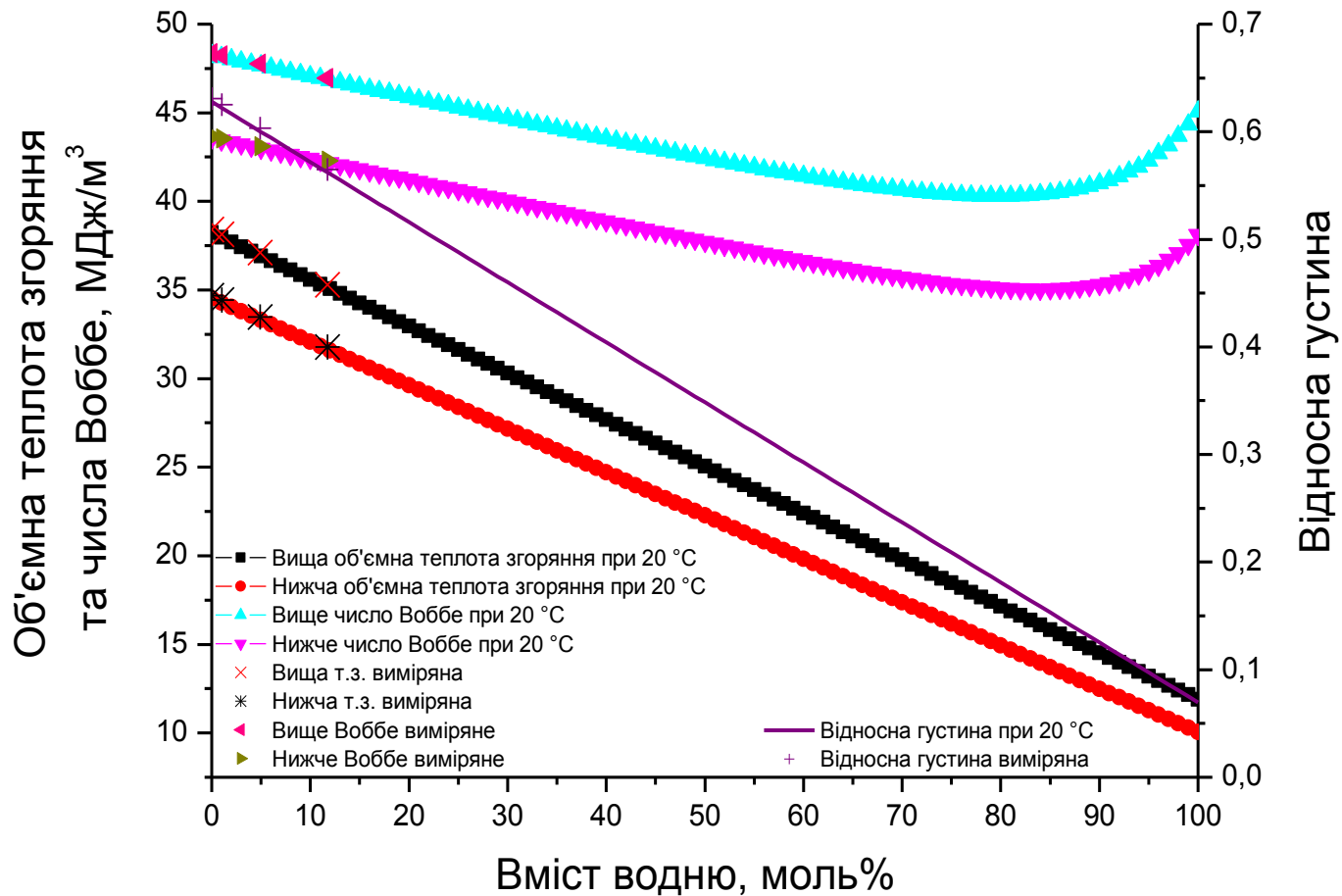
36,20* МДж/м³

32,66* МДж/м³

* Нижня межа згідно Кодексу ГРС

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

Порівняння розрахункових та вимірених ФХП паливних сумішей ПГ з Н₂.



Результати розрахунків та вимірювань практично повністю збігаються.

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

Висновки

- На основі характерного для міста Києва кількісного і якісного складу природного газу проведено теоретичні розрахунки зміни ФХП суміші природного газу з воднем.
- Встановлено, що густина та об'ємна теплота згоряння знижуються прямопропорційно збільшенню концентрації водню.
- Для задоволення критерію взаємозамінності Воббе в 5 % відхилення, вміст водню не повинен перевищувати 19 мольних %. Для задоволення встановлених законодавством України вимог до об'ємної теплоти згоряння вміст водню має бути в межах 7 мольних %. Таким чином, лімітуючим фактором для вмісту водню в природному газі є вимоги до теплоти згоряння.
- Показано, що для збереження сталої потужності газових пальників побутового обладнання потрібно підняти тиск в газорозподільчій мережі низького тиску так, щоб надлишковий тиск перед пальником зріс приблизно на 4 %. Що не є обтяжливим для газорозподільчої мережі низького тиску.
- При вмісті водню на рівні 7 мольних відсотків дещо зросте верхня межа спалахування газоповітряної суміші а нижня межа практично залишиться без змін. Для безпечної експлуатації газових мереж, локалізації та ліквідації витоків газу доведеться вдосконалити існуючі або навіть розробити нові заходи безпеки.
- Питання впливу суміші ПГ-Н₂ на конструкційні матеріали газових мереж та економічне обґрунтування залишаються актуальним та потребує подальшого вивчення.