

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ**

**Факультет інженерних систем і екології
Кафедра теплогазопостачання і вентиляції**

**ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА
ДО АТЕСТАЦІЙНОЇ ВИПУСКНОЇ РОБОТИ
НА ЗДОБУТТЯ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА**

на тему:

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

Косілов Володимир Володимирович

Київ 2023 р.

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ**

**Факультет інженерних систем і екології
Кафедра теплогазопостачання і вентиляції**

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

“ _____ ” _____ 2023 р.

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА
ДО АТЕСТАЦІЙНОЇ ВИПУСКНОЇ РОБОТИ
НА ЗДОБУТТЯ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА

на тему:

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

Виконав студент групи зТВм-22

Спеціальність: будівництво та цивільна інженерія

Спеціалізація: теплогазопостачання і вентиляція

Косілов Володимир Володимирович
(прізвище, ім'я та по батькові повністю)

Керівник Франчук Юрій Йосипович
(прізвище та ініціали)

кандидат технічних наук
(вчене звання, науковий ступінь)

Ідентичність підтверджую

Київ 2023 р.

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ**

Факультет: інженерних систем і екології

Кафедра: теплогазопостачання і вентиляції

Освітній рівень: «магістр за ОПП/ОНП»

Спеціальність: будівництво та цивільна інженерія

Спеціалізація: теплогазопостачання і вентиляція

ЗАТВЕРДЖУЮ

Декан факультету

“ ____ ” _____ 2023 р.

ЗАВДАННЯ

**ДО ВИКОНАННЯ АТЕСТАЦІЙНОЇ ВИПУСКНОЇ РОБОТИ
НА ЗДОБУТТЯ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА**

Косілова Володимира Володимировича

(прізвище, ім'я та по батькові студента)

1. Тема роботи ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ПАЛИВНИХ СУМІШЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗУ З ВОДНЕМ В ГАЗОВИХ МЕРЕЖАХ

затверджена наказом ректора КНУБА

№ _____ від “ ____ ” _____ 2023 р.

2. Керівник роботи

Франчук Юрій Йосипович, кандидат технічних наук

(прізвище, ім'я та по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

3. Строк подання студентом роботи до захисту _____

4. Зміст пояснювальної записки за розділами:

Розділ 1. Літературний огляд

Розділ 2. Методики експерименту

Розділ 3. Результати розрахунків ФХП газоводневих сумішей

Розділ 4. Хроматографічний аналіз газоводневих сумішей

Розділ 5. Охорона праці

Розділ 6. Екологія

5. Графічний матеріал за розділами

Розділ 1. Дві таблиці;

Розділ 2. Графічних матеріалів не містить;

Розділ 3. Рисунків 12, одна таблиця;

Розділ 4. Рисунків 4, одна таблиця;

Розділ 5. Рисунок 1, одна таблиця;

Розділ 6. Графічних матеріалів не містить.

6. Календарний план виконання роботи:

Види робіт та їх зміст	Дата виконання
Розділ 1. <i>Пошук літературних джерел за темою та їх аналіз. Написання першого розділу.</i>	03.03.2023
Розділ 2. <i>Розроблено алгоритм для обчислення потрібних фізико-хімічних показників (ФХП) на основі формул із діючих нормативних документів. Виконано перевірку достовірності отриманих результатів. Написання другого розділу.</i>	29.05.2023
Розділ 3. <i>Збір вихідних даних для визначення компонентного складу та розрахунків ФХП природного газу. Проведено їх систематизацію та аналіз. Розраховано ФХП газоводневих сумішей та їх безпекових характеристик. Оформлення отриманих результатів.</i>	15.08.2023
Розділ 4. <i>Постановка та проведення хроматографічних аналізів газоводневих сумішей. Аналіз та оформлення результатів для четвертого розділу.</i>	21.09.2023
Розділ 5. <i>Аналіз небезпечних факторів при роботі у потенційно вибухонебезпечному середовищі. Розробка заходів з охорони праці. Оформлення п'ятого розділу.</i>	01.11.2023
Розділ 6. <i>Аналіз факторів, що впливають на екологію. Розрахунки викидів парникових газів. Оформлення розділу.</i>	12.12.2023
Остаточне оформлення роботи	14.12.2023
Направлення роботи на рецензування, перевірку на плагіат	19.12.2023
Попередній захист роботи на кафедрі	20.12.2023

7. Консультанти розділів атестаційної випускної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Перевірів	
		Дата	Підпис
Розділ 5.	Клімова І.В., доцент		
Розділ 6.	Клімова І.В., доцент		

8. Дата видачі завдання _____

Зав. кафедри _____
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник _____
(підпис) (прізвище та ініціали)

Студент _____
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕЗЮМЕ (summary) до атестаційної випускної роботи студента:		Косілов Володимир Володимирович		
Заклад вищої освіти	Київський національний університет будівництва і архітектури			
Тема АРМ	Визначення фізико-хімічних показників паливних сумішей природного газу з воднем в газових мережах			
	Determination of physicochemical parameters of fuel mixtures of natural gas with hydrogen in gas networks			
Освітній ступень	Магістр за освітньо-професійною/науковою програмою навчання			
Факультет	Факультет інженерних систем та екології			
Кафедра	Теплогазопостачання та вентиляції			
Спеціальність	Будівництво та цивільна інженерія			
Спеціалізація	Теплогазопостачання та вентиляції			
Керівник	Франчук Ю.Й., кандидат технічних наук, доцент кафедри			
Обсяг роботи:	Пояснювальна записка			Креслень формату А1
	сторінок	розділів	таблиць	
	87	6	14	19
Мета і задачі дослідження	<p>Метою даної роботи є визначення рекомендованої області концентрацій водню в природному газі (ПГ), керуючись вимогами чинного законодавства України до фізико-хімічних показників та нормами безпеки.</p> <p>Задачами було: систематизація результатів фізико-хімічних досліджень ПГ, що виконані підрозділом АТ “Київгаз” за останні декілька років. Теоретичний розрахунок фізико-хімічних показників (ФХП) системи ПГ-Н₂ у якій вміст водню змінюється в широкому діапазоні. 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 зміни меж спалахування суміші ПГ-Н₂ в повітрі. Проведення хроматографічних аналізів ряду сумішей природного газу з різною концентрацією водню. Встановленням їх кількісного складу та обчислення ФХП реальних сумішей. Порівняння результатів теоретичних розрахунків та отриманих результатів аналізів реальних сумішей.</p>			
Об’єкт і предмет дослідження	Об’єктом досліджень є фізико-хімічні показники паливних сумішей. А предметом досліджень стали залежності фізико-хімічних показників природного газу від вмісту водню.			
Методи	Вирішення поставлених задач досягали методом			

дослідження	обчислення основних властивостей, що характеризують якість газу, а саме вищої та нижчої теплоти згоряння, густини, відносної густини й вищого та нижчого числа Воббе. Методом газової хроматографії виконано визначення компонентного складу сумішей ПГ-Н ₂ з подальшим обчисленням ФХП.
Розділ 1. Літературний огляд	У першому розділі було проаналізовано наукові статті вітчизняних та зарубіжних авторів, що стосувались фізико-хімічних та безпекових характеристик паливних сумішей природного газу. Основна увага приділена газовадневим паливним сумішам та проблемам при їх потенційному використанні. Значна увага приділена законодавчій та нормативній базі України у розрізі якості мережевого газу. Виявлено, що вміст водню в мережевому газі який постачається споживачам не регламентовано.
Розділ 2. Методики експерименту	Описано методики розрахунків ФХП природного газу виходячи із його компонентного складу. А також подано, методи розрахунку: границь займання горючих газів, необхідний надлишковий тиск газоподібного палива який потрібно підтримувати для забезпечення теплової потужності газопальникових пристроїв та ін.
Розділ 3. Результати розрахунків ФХП газовадневих сумішей	Визначено типовий компонентний склад та ФХП мережевого газу Києва. На основі цих даних розраховано зміну ФХП природного газу при збільшенні вмісту водню. Визначено, що при збільшенні концентрації Н ₂ масова теплота згоряння стрімко зростає. Об'ємна теплота згоряння, густина та відносна лінійно знижується. Залежність числа Воббе має не лінійний характер. При збільшенні вмісту водню більше 7 мольних відсотків теплота згоряння виходить за нижні допустимі законодавством України межі. Вплив водню на інші ФХП значно слабший. Частина розділу присвячена визначенню границь займання паливної суміші ПГ-Н ₂ в повітрі при різній концентрації водню. Отримані результати вказують на розширення вікна займання сумішей при зростанні концентрації водню. Виявлено, що основні зміни відбуваються за рахунок зсуву верхньої границі займання.
Розділ 4. Хроматографічний аналіз газовадневих сумішей	Для підтвердження теоретичних розрахунків викладених в попередніх розділах було проведено хроматографічні аналізи реальних сумішей ПГ-Н ₂ . Приготовано суміші з трьома різними концентраціями водню. Точно визначено їх компонентний склад та розраховано ФХП і межі спалахування суміші в повітрі. Отримані дослідні дані вкладаються у прогнозовані зміни ФХП паливних сумішей природного газу з

	воднем.
<i>Розділ 5. Охорона праці</i>	Розділ присвячено визначено небезпечних факторів при роботі у потенційно вибухонебезпечному середовищі природного газу та водню. Розроблено з охорони праці та протипожежної безпеки. Визначено, що приміщення лабораторії не належить до вибухопожежонебезпечної категорії «А» оскільки надлишковий тиск вибуху не перевищує 5 кПа.
<i>Розділ 6. Екологія</i>	В даному розділі проводиться оцінка викидів парникових газів, таких як діоксин вуглецю та оксиди азоту, в процесі горіння природного газу та його сумішей з воднем. Коротко розглядаються методи зниження викидів CO ₂ і NO _x . Показано, що використання газодневих сумішей (з часткою водню до 7%) у якості традиційного палива не вирішує проблему викидів парникових газів.
<i>Висновки по роботі:</i>	<p>Встановлено, що густина та об'ємна теплота згоряння знижуються прямо-пропорційно збільшенню концентрації водню. Для задоволення встановлених законодавством України вимог до природного газу запропоновано регламентувати вміст водню на рівні не більше 7 мольних відсотків.</p> <p>Для безпечної експлуатації газових мереж, локалізації та ліквідації витоків газу доведеться вдосконалити існуючі або навіть розробити нові заходи безпеки.</p>
<p>Ключові слова: природний газ, вміст водню, аналіз газу, склад газу, теплота згоряння, густина газу, розширене число Воббе.</p> <p>Keywords: natural gas, hydrogen content, gas analysis, gas composition, heat of combustion, gas density, extended index Wobbe.</p>	

Керівник

_____ (підпис) (прізвище та ініціали)

Студент

_____ (підпис) (прізвище та ініціали)

“ ___ ” _____ 2023 р.

Зміст

Вступ	10
1. Літературний огляд	15
2. Методики експерименту	29
3. Результати розрахунків фізико-хімічних характеристик газоводневих сумішей	38
4. Хроматографічний аналіз газоповітряних сумішей	53
5. Охорона праці	59
6. Екологія	70
Висновки	75
Список літератури	76
Додатки	82

Вступ

Енергетичний сектор є основою економічного розвитку будь-якої країни. Стабільна система постачання електроенергії має вирішальне значення для сталого розвитку та економічної безпеки, сильно впливає на екологію, може створити нові можливості або, навпаки, діяти як обмеження. Сьогодні вся світова енергетика зазнає значних змін. Україна тут не є винятком, проте зміни в національній енергетиці відбуваються поволі та з відчутним запізненням.

Природний газ становить значний сегмент як світового так і Українського енергетичного портфеля. Як найменш вуглецеве вичопне паливо з багатими запасами в усьому світі, природний газ може стати «перехідним паливом» протягом наступних кількох десятиліть для переходу до низьковуглецевої енергетичної економіки. Дійсно, очікується, що його частка в світовому виробництві електроенергії зросте з 22% у 2010 році до 24% у 2040 році [1-2].

При спалюванні природного газу виділяється майже вдвічі менше CO₂, ніж при виробництві електроенергії з вугілля. Це значний стимул і перевага для виробництва електроенергії на основі природного газу. Дійсно, автори статті [3], оцінюють кліматичні переваги природного газу порівняно з виробництвом електроенергії на основі вугілля. Повідомляють, що у довгостроковій перспективі газові електростанції мають значно більші переваги для пом'якшення зміни клімату, ніж вугільні електростанції.

Оскільки очікується, що в усьому світі згодом набудуть чинності жорсткі стандарти викидів, особливо для CO₂, зросте попит на розробку передових і ефективних технологій для перетворення природного газу в електроенергію з повним уловлюванням вуглецю...

Державна стратегія України в галузі енергетики передбачає певні зміни в структурі генерації та споживання енергії із різних джерел (рис. 1), і на перший погляд заплановані зміни мають відбуватися згідно із загальносвітовими трендами. Енергетична стратегія України на загал відповідає світовим тенденціям: посиленню ролі відновлюваних джерел енергії (ВДЕ) та збереженню ролі природного газу у

середньостроковій перспективі. Зросте споживання із ВДЕ, скоротиться пряме спалювання органічного викопного палива, особливо вугілля, певного розвитку зазнають інші альтернативні джерела енергії.



Рис. 1. Зміни структури енерговидобутку в Україні згідно із Стратегією до 2035 р. [4].

На першому етапі (до кінця 2020 р.) головною метою Енергетичної стратегії 2035 р. було реформування ринків газу та електроенергії. Так, за останні роки у законодавчому полі України дійсно відбулися значні зміни, що стосуються саме цих ринків. Глибокої трансформації зазнав «Нафтогаз України», проведений анбандлінг та реструктуризація компанії, що відповідає вимогам Третього енергопакету ЄС щодо справедливої конкуренції на ринку енергоносіїв.

Разом із зростанням попиту на природний газ та розширенням сфери застосування зростатимуть і вимоги до його якості.

Для вирішення питання балансу газу в Україні та зниження залежності від традиційних імпорتنих енергоносіїв, особливо у періоди військово-політичних протистоянь, енергозбереження та досягнення глобальних екологічних цілей [5, 6] за останні десятиліття дослідниками запропоновано ряд речовин, часткової або

навіть повної заміни традиційних видів палив. У випадку з природним газом (ПГ), запропоновано використовувати суміші з біогазом, синтез-газом, амоніаком, воднем та різними технологічними газами [7-15]. Особливо багато уваги приділено частковій заміні природного газу так званим “зеленим воднем” який в теорії має бути вироблений за рахунок надлишку електроенергії з відновлювальних джерел енергії (ВДЕ) [11-15].

На сьогодні, в Україні та світі набула розповсюдження концепція “power to gas”, суть якої у перетворенні надлишків електроенергії від ВДЕ за допомогою електролізерів на екологічно чисте паливо – “зелений водень” [16]. Такий водень не накопичують окремо а відразу закачують до газових мереж. Вважається [16], що загальне розуміння технічних аспектів як виробляти “зелений водень” вже вирішені. Проте, і досі перебувають в процесі дослідження [16 - 18] питання щодо транспортування водню до безпосереднього споживача та використання газо-водневої суміші на місці.

В деяких газових мережах світу максимальний відсоток вмісту водню обмежено законодавчо. У таблиці 1 подано огляд обмежень у деяких промислово розвинених країнах. В Україні, вимоги до складу та фізико-хімічних властивостей природного газу (ПГ) регулюються низкою нормативних документів [19-22]. І тільки в [22] деяка увага приділена допустимим концентраціям водню в системах природного газу. Також, в [22] рекомендується розглядати це питання в кожному випадку окремо. Таким чином, вміст водню в мережевому газі України не регламентується.

Таблиця 1. Максимальна допустима концентрація водню в газових мережах деяких країн [23].

Країна	Нідерланди	Германія	Франція	Іспанія	Австрія	Швейцарія
H₂, %об	12	10	6	5	4	4
Країна	Італія	Швеція	Бельгія	Велика Британія	Японія	Україна
H₂, %об	3	0,5	0,1	0,1	0	не регламентовано

Ще одним аспектом є надлишкова потужність газотранспортної (ГТС) та газорозподільної систем (ГРС) України. В 2020 році надлишок потужності ГТС був триразовий [16]. Тому, додаткове завантаження ГТС воднем виглядає раціонально.

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

В усіх досліджених літературних джерелах для спрощення розрахунків фізико-хімічні характеристики ПГ приймали рівними метану. Тому, по факту проводились розрахунки двокомпонентної системи водень-метан. Важливо підкреслити, що чистий метан і особливо водень як горючі гази мають доволі відмінні (для водню сильно відмінні) властивості у порівнянні із природним газом, що транспортується та розподіляється газовими мережами України.

Так, теплоти згоряння “типового” природного газу більша від такої для чистого метану приблизно на $\sim 3,5$ %, абсолютна та відносна густина більші на ~ 12 %. Відповідно змінюються й інші похідні параметри. На перший погляд такі відмінності можуть здатися не значними, але все різко змінюється з точки зору газотранспортних та газорозподільних компаній. Точність результатів вимірювань при обліку десятків і сотень мільйонів кубометрів транспортованого ПГ навіть не значні розбіжності у вимірюваннях густини можуть призвести до значних фінансових розходжень. Аналогічна ситуація і для теплоти згоряння, особливо на тлі Закону України щодо запровадження на ринку природного газу обліку та розрахунків за обсягом газу в одиницях енергії [24].

Для більш точних розрахунків характеристик системи ПГ-Н₂ спочатку необхідно визначити характеристики типового ПГ, що транспортується газорозподільною системою. У нашому окремому випадку розглянуто ситуацію при якій до ПГ додається “зелений” водень та проходить через газорозподільчі мережі міста Києва. Тому, однією з перших задач даної роботи була систематизація результатів фізико-хімічних досліджень ПГ, що виконані сертифікованою

Лабораторією хроматографічного аналізу (ЛХА) АТ “Київгаз” за останні декілька років.

Наступною задачею є теоретичний розрахунок фізико-хімічних показників (ФХП) системи ПГ-Н₂ у якій вміст водню змінюється в широкому діапазоні (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.

Ще одним завданням було розрахувати зміни меж спалахування суміші ПГ-Н₂ в повітрі.

Кінцевою задачею було проведення хроматографічних аналізів ряду сумішей природного газу з різною концентрацією водню. Встановленням їх кількісного складу та обчислення ФХП реальних сумішей. Далі, необхідно порівняти результати теоретичних розрахунків з результатами аналізів реальних сумішей.

Об’єктом досліджень даної роботи є фізико-хімічні показники паливних сумішей. А предметом досліджень стали залежності фізико-хімічних показників природного газу від вмісту водню.

1. Літературний огляд

Зміни фізико-хімічних властивостей природного газу при додаванні водню потрібно розглядати в контексті категорій якості. Власна річ, необхідно ретельно проаналізувати стан нормативно-правової бази України, що особливо актуально у процесі різких геополітичних змін. Тому, аналіз відображення якості газу в нормативних документах може бути корисним.

1.1 Показники якості газу

Потреба в міжнародному стандарті щодо показників якості природного газу була основною причиною для створення ISO 13686. Стандартизація показників якості займає особливе місце у сферах діяльності різних міжнародних технічних комітетів.

Природний газ, який забезпечує приблизно 20% первинної енергії у світі, схоже значно збільшує свою частку на ринку. Разом із тим зараз немає жодного загальновизнаного визначення якості природного газу. Щоб задовольнити цю потребу варто встановити визначення параметрів (компонентів і властивостей) без конкретизації значень чи меж цих параметрів. Більш того, потрібно розглядати природний газ широкого вжитку, який передають місцевим газорозподільним мережам.

Таким чином, було розроблено ISO 13686:2013 Naturalgas – Quality designation (імплементований в Україні як ДСТУ ISO 13686:2015 Природний газ – показники якості [21]). Цей стандарт не наводить будь-яких обмежень щодо необробленого газу, що його транспортують трубопроводами чи газорозподільними мережами до виробничих або переробних підприємств. Стандарт встановлює показники, необхідні для опису остаточно обробленого і, за потреби, змішаного (синтетичного) природного газу.

Основний текст ДСТУ ISO 13686:2015 містить перелік термінів та визначення понять, перелік показників та їх одиниці вимірювання й посилання на стандарти щодо вимірювання. Також в стандарті розглянуто питання взаємозамінності газів.

ДСТУ ISO 13686:2015 дає наступні визначення таких термінів:

природний газ (*natural gas*) - газоподібне паливо, добуте з підземних джерел, що складається зі складної суміші вуглеводнів, переважно метану, але також містить етан, пропан та вищі вуглеводні, хоча в значно менших кількостях. Природний газ також містить деякі негорючі гази, наприклад азот і діоксид вуглецю, та незначні кількості залишкових компонентів. Природний газ залишається в газоподібному стані за температури й тиску, за яких його зазвичай використовують. Газ виробляють у процесі оброблення неочищеного газу або зі скрапленого природного газу і, за потреби, змішуванням, що дає змогу одержати газ, придатний для безпосереднього використання. Підготовлений природний газ магістральними трубопроводами можна далі передавати в місцеву газорозподільну мережу в межах країни або через національні кордони. Це є предметом контрактних вимог між покупцем і продавцем і, у деяких випадках, національних або державних вимог щодо якості.

замінник природного газу (*substitute natural gas*) - промисловий або змішаний газ із властивостями, які роблять його взаємозамінним з природним газом. Замінник природного газу іноді називають синтетичним природним газом. До замінників природного газу відносять також гази, які видобувають термообробленням біомас.

якість газу (*gas quality*) - характерна ознака природного газу стосовно його складу (основні, другорядні та залишкові компоненти) і його фізичних властивостей (теплота згоряння, число Воббе, фактор стисливості, відносна густина й точка роси).

стандартні умови (*reference conditions*) Стандартні умови температури, тиску та вологості (стан насичення), які використовують для вимірювань та обчислень властивостей природних газів, його замінників і подібних газоподібних речовин. Стандартні умови позначають нижньою позначкою «s»: $p_s = 101,325$ кПа, $T_s = 288,15$ К (15.00 °C). Використано визначення з ISO 13443 [25].

одорування (*odorization*) Додавання одоранту, найчастіше органічних сполук сірки з інтенсивним запахом, до природного газу для того, щоб виявляти витікання газу в дуже низьких концентраціях за запахом (до того, як він утворить небезпечну

концентрацію в повітрі). Природний газ зазвичай без запаху. Необхідно додавати одорант до газу для дотримання заходів безпеки. Це дає змогу виявити газ за запахом у дуже низьких концентраціях. Одоранти, використовувані для одоруння газу, визначено в ISO 13734 [26].

Для визначання якості природного газу рекомендовано визначати показники розділені на декілька груп: основні, другорядні, незначні компоненти а також фізичні властивості. Фактично, вибрані показники будуть залежати від цільової призначеності, і мало ймовірно, що всі показники, наведені в стандарті, буде використано. Основні, другорядні компоненти й незначні компоненти може бути визначено, як наведено в таблиці 1.1. У стандарті не наведено граничних значень, але проведення аналізів для визначання властивостей природного газу може бути встановлено в контрактах, а також у державних і федеральних кодексах деяких країн.

Таким чином, ДСТУ ISO 13686:2015 узагальнює показники якості газу не встановлюючи жорстких меж.

Таблиця 1.1. Компоненти та властивості природного газу.

№	Компонент	Одиниці	Відповідний стандарт	Група
1	Метан	молярна частка, %	ISO 6974 (частини 1-6)	Основні компоненти
2	Етан	молярна частка, %	ISO 6974 (частини 1-6)	
3	Пропан	молярна частка, %	ISO 6974 (частини 1-6)	
4	Бутан	молярна частка, %	ISO 6974 (частини 1-6)	
5	Пентан	молярна частка, %	ISO 6974 (частини 1-6)	
6	Вищі гексани	молярна частка, %	ISO 6974 (частини 1-6), ISO 6975	
7	Азот	молярна частка, %	ISO 6974 (частини 1-6)	
8	Діоксид вуглецю	молярна частка, %	ISO 6974 (частини 1-6), ISO 6975	
9	Водень	молярна частка, %	ISO 6974-3 та ISO 6974-6, ISO 6975	Другорядні компоненти
10	Кисень	молярна частка, %	ISO 6974-3 та ISO 6974-6, ISO 6975	
11	Моноксид вуглецю	молярна частка, %	ISO 6974-3	
12	Гелій	молярна частка, %	ISO 6974-3 та ISO 6974-6, ISO 6975	
13	Сірководень	мг/м ³	ISO 6326-1 та ISO 6326-3, ISO 19739	Незначні компоненти
14	Меркаптанова сірка	мг/м ³	ISO 6326-3, ISO 19739	
15	Діалкіл (ди) сульфід	мг/м ³	ISO 19739	
16	Карбоніл сульфід	мг/м ³	ISO 6326-3, ISO 19739	
17	Загальна сіра	мг/м ³	ISO 6326-5, ISO 19739	
18	Ртуть	мкг/м ³	ISO 6978-1, ISO 6978-2	
19	Значення молярної теплоти згоряння	МДж/моль	ISO 6976, ISO 15971	Фізичні властивості
20	Значення масової теплоти згоряння	МДж/кг	ISO 6976, ISO 15971	
21	Значення об'ємної теплоти згоряння	МДж/м ³	ISO 6976, ISO 15971	
22	Відносна густина	-	ISO 6976, ISO 15970	
23	Індекс Воббе	МДж/м ³	ISO 6976, ISO 15971	
24	Точка роси води	°С (К)	ISO 6327, ISO 18453	
25	Вміст рідкої води	мг/м ³	ISO 10101-1-3, ISO 18453, ISO 11541	
26	Точка роси вуглеводнів	°С (К)	ISO 23874	
27	Вміст рідких вуглеводнів	мг/м ³	ISO 6570	

1.2 Історичний підхід до відображення якості газу

У спадок від СРСР Україні дістався ГОСТ 5542-1987 “Газы горючие природные для промышленного и коммунально–бытового назначения. Технические условия” [27]. Цей багатостраждальний для України норматив радянського, а потім російського походження відмінявся, а потім його дія була поновлена.

ГОСТ 5542:87 є досить мінімалістичним. За фізико-хімічними показниками (ФХП) природні горючі гази повинні відповідати вимогам та нормам, що наведені у Таблиці 1.2, та практично не торкається питань хімічного складу.

Теплота згорання газу, котрий дозволено постачати промисловим і комунально-побутовим споживачам, повинна становити не менше 31,8 МДж/м³. При стандартних умовах (температура 20 °С (293,15 К) при тиску 760 мм вод. ст. (101,325 кПа)). Концентраційні межі спалахування газу у суміші з повітрям повинні лежати у межах: від 5 %об до 15 %об. Для порівняння – для водню нижча теплота згорання становить 10,785 МДж/м³, а нижня і верхня межа спалахування – 4% і 80% відповідно.

Цікаво, що ГОСТ визначав критерій взаємозамінності палив – індекс Воббе. Він повинен був становити для мережевого природного газу 41,2 – 54,5 МДж/м³ (у перерахунку на температуру 20 °С), а допустиме відхилення цього критерія від номінального значення для різних природних газів повинно було становити не більше 5%. Таким чином, забезпечується вимога сталої теплової потужності газоспалювального агрегату при переході з одного виду газу на інший. Інші вимоги щодо взаємозамінності газів у цьому документі відсутні.

Таким чином, ГОСТ 5542-87 досить жорстко регламентував тільки ФХП, не встановлюючи вимог до хімічного складу горючих газів, що постачаються. При цьому, у ГОСТі прослідковується обмеження можливості постачання горючих газів лише сумішшю вуглеводнів природного походження (природним газом), що власне і відображається у назві ГОСТу.

На території України ГОСТ остаточно втратив чинність 01.01.2022.

1.3 Сучасний стан справ в Україні

У 2022 році з метою визначення вартості природного газу виходячи з параметрів його якості як товару (енергетичної цінності) та приведення параметрів природного газу на внутрішньому ринку до його параметрів на митному кордоні України з державами - членами Європейського Союзу, що є передумовою інтеграції ринку природного газу України з ринком природного газу Європейського Союзу, Верховна Рада України прийняла закон Про внесення змін до деяких законів України щодо запровадження на ринку природного газу обліку та розрахунків за обсягом газу в одиницях енергії [24].

Закон в першу чергу цікавий тим, що постановляє забезпечувати надання у платіжних документах за послуги з постачання теплової енергії додаткової інформації про спожитий споживачем обсяг теплової енергії у кіловат-годинах (кВт•год). З чого випливає необхідність контролю і обліку не тільки спожитого об'єму газу а і його калорійності.

Наголошується, що постачання природного газу здійснюється відповідно до договору, за яким постачальник зобов'язується поставити споживачеві природний газ належної якості та кількості. Якість та інші фізико-хімічні характеристики природного газу визначаються згідно із нормативно-правовими актами. Обов'язок постачальника забезпечити на безоплатній основі споживача інформацією про обсяги споживання ним природного газу в одиницях енергії, одиницях об'єму (при здійсненні розрахунку обсягу в одиницях енергії шляхом переведення) та про інші показники споживання ним природного газу. Інформація про розмір середньозваженої вищої теплоти згоряння, обсяг енергії спожитого природного газу, а також про його фізико-хімічні характеристики (число Воббе, точка роси за вологою та точка роси за вуглеводнями, вміст азоту, сірки тощо) може надаватися споживачам через особистий кабінет споживача на веб-сайті постачальника шляхом посилання на сторінку на веб-сайті відповідного оператора газорозподільної або газотранспортної системи, на якому розміщується відповідна інформація.

Кожен оператор затверджує маршрут у межах своєї системи. Вимоги до маршруту визначаються технічним регламентом природного газу. До прийняття технічного регламенту природного газу вимоги до маршруту визначаються кодексом газорозподільних (ГРС) [19] систем та кодексом газотранспортної системи (ГТС) [20].

Оператор газотранспортної системи з дня набрання чинності цим Законом здійснює розподіл потужностей у точках входу до газотранспортної системи та/або в точках виходу з газотранспортної системи, розрахунок їх вартості для надання послуг транспортування після 1 травня, що настає за датою припинення або скасування воєнного стану в Україні, в одиницях вимірювання, що базуються на одиницях енергії.

Перерахунок розподілу потужностей у точках входу до газотранспортної системи та/або в точках виходу з газотранспортної системи, замовлених до 1 травня, що настає за датою припинення або скасування воєнного стану в Україні, що визначені в одиницях об'єму (метрах кубічних), в обсяги, визначені в одиницях енергії, здійснюється за коефіцієнтом, що відповідає значенню вищої теплоти згоряння та дорівнює 10,64 кВт•год/куб. м.

Вимоги ГОСТу 5542-87, кодексів ГТС та ГРС а також проекту Технічного регламенту природного газу [28] зведені до таблиці 1.2.

З аналізу таблиці 3 видно, що нормативні документи найбільшу увагу приділяють фізико-хімічним властивостям ПГ. Хімічний склад основних горючих компонентів регламентують тільки кодекси ГРС та ГТС. З одного боку, хімічний склад ПГ не має принципіального значення якщо його теплоти згорання, густина, числа Воббе та безпекові показники (рівень одоризації, межі спалахування та корозійна активність) задовольняють “газові” компанії та кінцевого споживача (в такому разі усі вимоги до ФХП повинні бути чітко регламентовані). З іншої сторони, на сьогоднішній день розрахунок ФХП природного газу здійснюється саме через визначення компонентного складу. Тому, необхідне хоча б чітке розуміння вміст саме яких саме компонентів визначати для подальших розрахунків...

Таблиця 1.2. Вимоги нормативних документів до складу та ФХП природного газу.

Показник	ГОСТ 5542-87	Кодекс ГТС, Кодекс ГРС	Технічний регламент ПГ	Одиниці вимірювання
Вміст метану, не менше	-	90	-	мол.%
Вміст етану, не більше	-	7	-	мол.%
Вміст пропану, не більше	-	3	-	мол.%
Вміст бутан, не більше	-	2	-	мол.%
Вміст пентану та інших більш важких вуглеводнів, не більше	-	1	-	мол.%
Вміст азоту (N ₂), не більше	-	5	-	мол.%
Вміст діоксиду вуглецю (CO ₂), не більше	-	2	2,5	мол.%
Вміст кисню (O ₂), не більше	1	0,2	0,02 або 1,0	мол.%
Вміст водню (H ₂), не більше	-	-	0,5	мол.%
Вміст сірководню (H ₂ S), не більше	20	6	5	мг/м ³
Вміст меркаптанової сірки, не більше	36	20	6	мг/м ³
Вміст механічних домішок, не більше	1	0	1	мг/м ³
Температура точки роси за вологою при абсолютному тиску газу 3,92 Мпа, не більше	нижче температури газу	мінус 8 (-8)	мінус 8 (-8)	°С
Температура точки роси за вуглеводнями при температурі газу не нижче 0 °С	нижче температури газу	0	0	°С
Теплота згорання <u>вища</u> при 20 °С та 101,325 кПа, не менше	-	36,200 - 38,300	35,100 - 44,928	МДж/м ³
	-	10,06-10,64	9,75-12,48	кВт·год/м ³
Теплота згорання <u>вища</u> при 0 °С та 101,325 кПа, не менше	-	38,850-41,100	37,980-48,384	МДж/м ³
Теплота згорання <u>нижча</u> при 20 °С та 101,325 кПа, не менше	31,8	32,66-34,54	-	МДж/м ³
Область значень числа Воббе (вище)	41,200 - 54,500	-	48,312-57,816	МДж/м ³
Допустиме відхилення числа Воббе від номінального значення, не більше	± 5	-	-	%
Відносна густина	-	-	0,555-0,750	-
Одоризація	3	-	-	бали

До того ж, встановлення чітких меж компонентного складу скерує дії газодобувних підприємств та виробників біогазу стосовно підготовки (очищення та ін..) своєї продукції перед її передачею суміжним підприємства.

В кінці кінців, можна розподіляти природний газ за його хімічним складом та ФХП на сорти. Що також спонукатиме продавців газу покращувати якість продукції та конкурувати за кращі контракти на ринку.

Таким чином, для всього цього необхідні чітко визначити показники якості природного газу та їх межі. Оскільки, разом із зростанням попиту на природний газ та розширенням сфери застосування зростатимуть і вимоги до його якості (важливо розрізняти якість газу та якість надання послуг газопостачання). На разі, діючі нормативно-правові документи лише у загальних рисах встановлюють критерії якості природного газу. Окремо слід підкреслити, що у діючій нормативній документації вплив водню на якість палива не розглядається.

ДСТУ ISO 13686:2015 “Природний газ – показники якості” рекомендує визначати показники розділені на декілька груп: основні, другорядні, незначні компоненти а також фізичні властивості. Вибрані показники будуть залежати від цільового призначення природного газу. Передбачається, що конкретні показники та їх діапазони можуть бути встановлені в контрактах та/або державних кодексах.

В Україні Технічний Регламент природного газу не затверджений тому газові компанії керуються кодексами ГРС та ГТС, вимоги до якості в яких значно еволюціонували в порівнянні із радянським ГОСТом.

Загалом, українське законодавство навіть після затвердження поточних нормативно-правових документів має продовжувати вдосконалювати вимоги до якості природного газу з урахуванням майбутніх викликів.

1.4 Водень як енергоносіє.

На тлі загострення енергетичної та економічної кризи всеохоплюючого масштабу набуває особливої актуальності постання перед людством проблеми пошуку нових, альтернативних, екобезпечних джерел енергії та ефективного їх використання. Серед аргументовано визначених світовим науково-технічним співтовариством в результаті наполегливих за останні 15–20 років досліджень низки альтернативних джерел енергії, найбільш перспективними з них визнано водень та водневу енергетику. Але водень лише з поверхневого погляду здається майже ідеальним об'єктом з точки зору і джерела енергії, і проміжної сировини. Таке оцінювання водню спирається лише на два показники: з одного боку, на нескінченність запасів сировини (води), а з іншого — на високий рівень екологічної чистоти (продуктом його перетворень є також вода) [15].

Спроби науковців технологічно оцінювати окремі питання водневої проблеми на етапах одержання водню та на етапі його використання (у тому числі зберігання, транспортування, техніка безпеки) натикаються на комплекс взаємопов'язаних труднощів, подолання яких вимагає значних витрат коштів та часу, і отже, найбільш складні з них знаходяться на стадії досліджень та розробок. Проблема водню, водневої та атомно-водневої енергетики, яка є не лише найактуальнішою для світової економіки, але й досить складною, за своєю комплексністю характеризується своєрідною внутрішньою суперечністю. З одного боку, в проблемі домінує фактор привабливості водню за показниками: а) необмеженості ресурсу базової для його одержання сировини — води; б) високого рівня екологічної чистоти (продуктом його використання є також вода). З іншого боку, очевидним є такий більш серйозний фактор, як незадовільність багатьох техніко-економічних показників процесів як стадії одержання водню (низька рентабельність процесів, некомпенсуємість витрат енергії на одержання 1 м³ H₂ та одержаної енергії при його використанні тощо), так і стадії його використання («воднева корозія», зберігання та транспортування, техніка безпеки тощо). Такі протиріччя самої сутності проблеми разом із досить специфічними властивостями водню обумовлюють складність

проблеми, причому на усіх етапах її вирішення. Саме тому, незважаючи на наполегливі зусилля науково-технічної спільноти розвинутих країн, суттєвих («проривних») досягнень у комплексному вирішенні проблеми поки що не маємо. Проте слід констатувати, хоча і повільний, науково-технічний (НТ) прогрес у розв'язанні окремих питань проблеми за останні 20 років.

Деякі відомості про водень як просту речовину. Водень Н — перший, найлегший хімічний елемент Періодичної системи Менделєєва: електронна формула — $1s^1$; атомний радіус — 0,046 нм; енергія іонізації $H^0 \rightarrow H^+$ — 13,595 еВ; енергія споріднення до електрона — 0,75 еВ; електронегативність за Полінгом — 2,1; енергія дисоціації H_2 — 436 кДж/моль, причому ступінь дисоціації при 2000 °С — 0,0013, а при 5000 °С — 0,95. Ступені окиснення водню в його сполуках: найбільш поширений +1 (H^+); рідше –1 (H^-), зокрема у гідридах s-металів, наприклад, $NaNH_2$, CaH_2 , тощо. У вільному стані H_2 в природі зустрічається дуже рідко. Але він — самий розповсюджений елемент Всесвіту; наприклад, у стані плазми він складає близько половини маси Сонця та більшості зірок. У сполуках з більшістю неметалів, зокрема з O_2 , C, S(x), N_2 , Cl_2 , рідше з P(x), I_2 , Br_2 , він входить до складу усіх рослинних та тваринних організмів, нафти, вугілля, природного газу, води тощо.

Основні властивості водню. Він є безбарвним газом без запаху та смаку. Густина водню при 273,15 К й 101,32 кПа — 0,0899 кг/м³ (0,0695 по відношенню до повітря); він у 14,4 рази легше за повітря. Його мольний об'єм — 22,43 м³/кмоль. Коефіцієнти стискання (pV/RT) при 273,15 К: 1,0006 (0,101325 МПа); 1,0644 (10,1325 МПа). Теплоємність, кДж/(кг·К): C_{0p} — 14,235; C_{0v} — 10,090. Теплота згоряння $\Delta H_{згор}$ — 143,06 МДж/кг. Температурний коефіцієнт об'ємного розширення — $3658 \cdot 10^{-1} K^{-1}$ в інтервалі 273 – 373 К. В'язкість динамічна газу — $0,88 \cdot 10^{-5} Pa \cdot s$ (при 293,15 К). Теплопровідність при 273,15 К й 1013 ГПа — 0,1717 Вт/(м·К) (7,3 при відношенні до повітря). Розчинність: а) у рідинах при 298,15 К й 101,32 кПа: у воді — 1,73 см³/г; в метанолі — 11,0 см³/г; б) в металах, (об'єм H_2)/(1 об'єм Me): Pd —

850 об'ємів (при стандартних умовах); Fe (губчасте) — 0,14 об'ємів (при 973 К й атмосферному тиску) [15, 29].

Крім того, H_2 виявляє деякі специфічні властивості. Він кипить (зріджується) та плавиться (затвердіває) відповідно при $-252,6$ °C та $-259,1$ °C (лише гелій виявляє нижчі температури плавлення та кипіння). Критична температура водню дуже низька (-240 °C), тому його зрідження пов'язане з великими труднощами, оскільки критичний тиск складає 12,8 атм, а критична густина— $0,0312$ г/см³. Зріджений H_2 дуже легкий (густина при -253 °C — $0,0708$ г/см³) та текучий (в'язкість при -253 °C — $13,8$ сПз). Водень виявляє найбільшу серед усіх газів теплопровідність, яка при умові 0 °C та 1 атм дорівнює $0,174$ Вт/(м·К). Питома теплоємність за таких же умов складає $14,208 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К). Швидкість поширення H_2 у навколишньому середовищі є найбільшою серед газів. Водень досить легко проникає через поверхні металів та інших матеріалів, особливо зависоких температур та тисків. Високою є запалювальна здатність водню та висока швидкість розповсюдження його полум'я [15, 29].

Хімічна активність водню. При стандартних умовах (298 К й 101,325 кПа) H_2 малоактивний. Без нагрівання реагує лише з F_2 та при освітленні ультрафіолетом з Cl_2 . З неметалами реагує активніше, ніж з металами. З киснем реагує практично необоротно з утворенням води та виділенням $285,75$ МДж/моль теплоти. У присутності каталізатора (Pt, Pd, Ni) ця реакція йде досить швидко при $80 - 130$ °C. З азотом у присутності каталізатора та за високих тисках утворює амоніак, з галогенами — галогеніди гідрогену ($HHal$). З халькогенідами утворює водневі сполуки H_2S , H_2Se , H_2Te . З вуглецем H_2 реагує лише при високих температурах з утворенням вуглеводнів. Практичне значення мають реакції H_2 з CO (оксо-синтези), в перебігу яких залежно від умов та каталізаторів отримують метанол, вуглеводні, у тому числі синтетичне паливо.

Вплив властивостей водню на специфіку умов його використання в енергетиці та у сучасних технологіях, зокрема стосовно умов зберігання, транспортування та техніки безпеки. Водень — не токсичний, але пожежо- та

вибухонебезпечний газ. Температура вибухового самозапалювання у повітрі 577 °С. Концентраційні межі запалювання у повітрі: 4 – 80 % за об'ємом. Функціональні властивості H_2 обумовлюються значною мірою аномальними значеннями низки фізико-хімічних характеристик, зокрема у порівнянні з такими ж характеристиками кисню при стандартних умовах (298 К й 101,32 кПа). [30].

Крім того, слід враховувати ще деякі специфічні властивості H_2 : а) найбільшу серед відомих газів поширюваність водню в атмосферному просторі та у часі за стандартних умов; б) високу здатність до активованої адсорбуємості H_2 поверхнями металів, сплавів та особливо інтерметалідами (очевидно, має місце каталітична активізація водню певними металами на їх поверхнях); в) високу проникність H_2 через адсорбційно-активовані поверхні металів (інколи інших матеріалів) у середину їх структури за рахунок дифузії H_2 в кристалічні решітки металів [30].

Поняття про так звану «водневу корозію». Дифузія H_2 у кристалічні решітки металів призводить до явища так званої «водневої корозії» металів, механізм якої ще остаточно не визначений. З точки зору орієнтовного механізму цього виду корозії слід мати на увазі, що хімічні та фізико-хімічні взаємодії за участю водню каталізуються металами, зокрема нікелем, який є компонентом сталей (наприклад, каталітичні процеси гідрогенування-дегідрогенування вуглеводнів). Саме в цьому контексті можлива каталітична взаємодія водню з вуглецевими компонентами сталей з утворенням, наприклад, метану. Крім того, слід враховувати чітко виражену енергетичну здатність H_2 до утворення при контакті з металами та інтерметалідами їх гідридів. Отже, утворення усередині кристалів чи на міжкристалічних поверхнях металів такого роду хімічних сполук провокує розрив металічних та міжкристалічних зв'язків, що призводить до руйнування структури металу. Саме тому така корозія є небезпечним явищем та передбачає систему дорогих мір з її запобігання [15].

Особливості обслуговуючих водневих технологій процесів: зберігання, транспортування та споживання водню з додержанням вимог техніки безпеки. Аналіз сутності дещо специфічних фізико-хімічних та функціональних властивостей

водню, включаючи небезпеку «водневої корозії», вимагає застережливості з точки зору науково-технічної компетентності, а також передбачуваності необхідних мір техніки безпеки щодо підходу до проектування, побудови та експлуатації обладнання та технологій, пов'язаних з воднем. Газуватий H_2 зберігають у мокрих та сухих газгольдерах та ємкостях високого тиску. Транспортують водень усталених балонах підтиском до 20 МПа. Розробляють проекти підземного зберігання значних об'ємів H_2 у так званих підземних газових сховищах (ПГС). Рідкий H_2 зберігають та транспортують у спеціальних герметичних резервуарах з високоефективною тепловою ізоляцією. Посудини ємністю від 15 до 75 л можуть мати екран із рідкого N_2 . Автомобільний транспорт використовує цистерни-причіпи чи напівпричіпи ємністю 25–75 м³; об'єм залізничних цистерн — 100 – 125 м³. Проводяться розробки в галузі технологій одержання та зберігання H_2 у твердому та шуговатому (до 50 % твердої фази) станах [15].

2. Методики експерименту

Проби природного газу (ПГ) відбиралися у порядку встановленому ДСТУ ISO 10715:2009 [31] та Кодексів газотранспортних та Газорозподільних систем [19, 20] для подальших визначень фізико-хімічних показників методом газової хроматографії в ЛХА АТ “Київгаз” та Вимірювальній хіміко-аналітичній лабораторії Боярського Лінійно-виробничого управління магістральних газопроводів, паралельно. Аналізи компонентного складу проведено на хроматографі Кристаллюкс 4000М згідно ДСТУ ISO 6974-3:2007 [32]. Відносна похибка вимірювань $\delta \leq 3 \%$. Розрахунки фізико-хімічних показників виконано згідно ДСТУ EN ISO 6976:2020 [33]. Таким чином, отримано масив між лабораторно-відтворених даних, які можна вважати достовірними та на які можна спиратися у подальших розрахунках.

Принципи обчислення. У стандарті [33] викладено методи обчислення теплоти згоряння (вищої та нижчої), густини, відносної густини та числа Воббе (вищого та нижчого) будь-якого природного газу, замітника природного газу або іншого горючого газового палива на основі відомого молярного складу.

Згідно з цими методами, теплоту згоряння обчислюють за формулами, у яких для всіх окремих хімічних сполук, наявних у газовій суміші, табличні значення їхньої молярної вищої теплоти згоряння ідеального газу зважують за молярною часткою цих сполук, і далі усі складники формули підсумовують та отримують усереднене за молярними частками значення молярної вищої теплоти згоряння для ідеальної газової суміші. Далі представлено формули, за якими перетворюють цю величину у нижчу теплоту згоряння ідеального газу, а потім у вищу та нижчу теплоту згоряння ідеального газу на основі маси чи об'єму.

Аналогічно, густину та відносну густину згідно з цими методами обчислюють за формулами, у яких для всіх окремих хімічних сполук, наявних у газовій суміші, табличні значення їхньої молярної маси зважують за молярною часткою цих сполук,

і далі усі складники формули підсумовують та отримують усереднене за молярними частками значення молярної маси. Подано формули, за якими перетворюють цю усереднену за молярними частками молярну масу на густину ідеального газу або відносну густину.

Значення густини та відносної густини для реального газу потім отримують, застосовуючи коефіцієнт об'ємної поправки (коефіцієнт реального газу), принцип обчислювання якого описано нижче.

Щодо теплоти згоряння, то перетворювання цієї величини для стану ідеального газу на величину для стану реального газу за своїм принципом є не таким простим. Спочатку потрібно було би внести невелику ентальпійну поправку (залишкову ентальпію) в молярну теплоту згоряння (вищу чи нижчу) ідеального газу, щоб отримати молярну теплоту згоряння реального газу. Однак, для цілей цього стандарту вважають, що ентальпійна поправка є настільки малою, що нею можна обґрунтовано знехтувати (див. ISO/TR 29922).

Унаслідок знехтування ентальпійною поправкою молярна та масова теплота згоряння реального газу фактично дорівнюють відповідним величинам для ідеального газу. Однак, щоб отримати значення об'ємної теплоти згоряння (вищої чи нижчої) з відповідного значення для ідеального газу, застосовують згаданий вище коефіцієнт об'ємної поправки (коефіцієнт реального газу).

Врешті, подано формули, за якими обчислюють числа Воббе як для ідеального, так і для реального газу на основі інших властивостей, що їх тут розглянуто.

Спираючись на компонентний склад суміші природного газу з воднем виконано розрахунок меж вибуховості згідно [34, 35].

Допоміжні дані, разом із непевностями, подано в **додатку А**. Позначки й одиниці подано в **додатку Б**.

2.1 Властивості ідеальних і реальних газів

Ентальпія згоряння. Найголовнішою фізичною величиною, через яку обчислюють теплоту згоряння на основі перших принципів, є (стандартна) молярна ентальпія згоряння ідеального газу (ідеальна молярна теплота згоряння) для газів – чистих компонентів суміші. Ця величина є складною функцією температури; отже, її потрібні значення залежать від стандартної температури згоряння t_1 . З практичних міркувань, не обчислюються відповідні значення молярної ентальпії згоряння за будь-якої довільної стандартної температури згоряння. Натомість використано дані таблиці з ДСТУ EN ISO 6976:2020 [33] для температури $t_1 = 25\text{ °C}$, 20 °C , $15,55\text{ °C}$ (60 °F), 15 °C (59 °F) та 0 °C .

Обчислення коефіцієнта реального газу. Для будь-яких значень об'ємної теплоти згоряння потрібна поправка, що враховує відхил об'єму реального газу від об'єму ідеального газу. Цією поправкою нехтувати не можна, і її також потрібно враховувати, обчислюючи густину, відносну густину та числа Воббе. У ISO/TR 29922 обґрунтовано спосіб, у який треба вводити поправки, зумовлені неідеальністю газу щодо об'єму, розглянуто пов'язані з цим принципи і пояснено прийняті спрощення, завдяки яким обчислювання є нескладним, як це показує формула (2.1). Поправку, зумовлену неідеальністю газу щодо об'єму, вводять за допомогою коефіцієнта реального газу Z для суміші. Потрібний для обчислення коефіцієнт реального газу Z за стандартних умов вимірювання об'єму, визначено за формулою (див. ISO/TR 29922):

$$Z(t_2, p_2) = 1 - \left(\frac{p_2}{p_0}\right) \times \left[\sum_{j=1}^N x_j \cdot S_j(t_2, p_0)\right]^2, \quad (2.1)$$

де $p_0 = 101,325\text{ кПа}$ ($14,696\text{ psi}$) і стандартний тиск вимірювання об'єму p_2 виражено в тих самих одиницях.

Підсумовують за всіма N компонентами суміші. Формула (2.1) справедлива для діапазону тиску $90 < p_2, \text{ кПа} < 110$ ($13,05 < p_2, \text{ psi} < 15,95$). У таблиці 2 ДСТУ EN ISO 6976:2020 [33] подано значення так званого коефіцієнта підсумовування $s_j(t_2, p_0)$ за чотирьох широко застосовуваних значень стандартної температури

вимірювання об'єму для всіх компонентів природного газу та заміників природного газу.

2.2 Обчислення молярної теплоти згоряння

Вища теплота згоряння. Вищу молярну теплоту згоряння суміші відомого складу за температури t_1 обчислено за формулою (2.2):

$$(H_c)_G(t_1) = (H_c)_G^0(t_1) = \sum_{j=1}^N x_j \cdot [(H_c)_G^0]_j(t_1), \quad (2.2)$$

де $(H_c)_G^0(t_1)$ — вища молярна теплота згоряння ідеальної газової суміші;

$(H_c)_G(t_1)$ — вища молярна теплота згоряння реальної газової суміші;

$[(H_c)_G^0]_j(t_1)$ — ідеальна вища молярна теплота згоряння j -го компонента;

x_j — молярна частка j -го компонента.

Значення $(H_c)_G^0(t_1)$ не залежать від тиску; через це стандартний тиск згоряння p_1 незастосовний і його пропущено у прийнятих позначках. Значення $[(H_c)_G^0]_j(t_1)$ за температур ($t_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $15,55 \text{ }^\circ\text{C}$, $15 \text{ }^\circ\text{C}$ та $0 \text{ }^\circ\text{C}$) подано в таблиці 3 [33].

Нижча теплота згоряння. Нижчу молярну теплоту згоряння суміші відомого складу за температури t_1 обчислено за формулою (2.3):

$$(H_c)_N(t_1) = (H_c)_N^0(t_1) = (H_c)_G^0(t_1) - \sum_{j=1}^N x_j \cdot \frac{b_j}{2} \cdot L^0(t_1), \quad (2.3)$$

де $(H_c)_N^0(t_1)$ — нижча молярна теплота згоряння ідеальної газової суміші;

$(H_c)_N(t_1)$ — нижча молярна теплота згоряння реальної газової суміші;

$L^0(t_1)$ — стандартна ентальпія випаровування води за температури t_1 (додатку А);

b_j — число атомів водню в кожній молекулі компонента j . Значення b_j взято з таблиці 1 [33].

2.3 Обчислення масової теплоти згоряння

Вища теплота згоряння. Вищу масову теплоту згоряння суміші відомого складу за температури t_1 обчислено за формулою (2.4):

$$(Hm)_G(t_1) = (Hm)_G^0(t_1) = (H_c)_G^0(t_1)/M, \quad (2.4)$$

де $(Hm)_G^0(t_1)$ — вища масова теплота згоряння ідеальної газової суміші;

$(Hm)_G(t_1)$ — вища масова теплота згоряння реальної газової суміші;

M — молярна маса суміші, яку обчислено за формулою:

$$M = \sum_{j=1}^N x_j \cdot M_j \quad (2.5)$$

де M_j — молярна маса j -го компонента (таблиця 1 [33]).

Нижча теплота згоряння. Нижчу масову теплоту згоряння суміші відомого складу за температури t_1 обчислено за формулою (2.6):

$$(Hm)_G(t_1) = (Hm)_N^0(t_1) = (Hc)_N^0(t_1)/M, \quad (2.6)$$

де $(Hm)_N^0(t_1)$ — нижча масова теплота згоряння ідеальної газової суміші;

$(Hm)_G(t_1)$ — нижча масова теплота згоряння реальної газової суміші.

2.4 Обчислення об'ємної теплоти згоряння

Вища теплота згоряння ідеального газу. Вищу об'ємну теплоту згоряння ідеального газу за температури згоряння t_1 для суміші відомого складу, об'єм якої виміряно за температури t_2 і тиску p_2 , обчислено за формулою (2.7):

$$(Hv)_G^0(t_1; t_2, p_2) = (Hc)_G^0(t_1)/V^0, \quad (2.7)$$

де $(Hv)_G^0(t_1; t_2, p_2)$ — вища об'ємна теплота згоряння ідеальної газової суміші;

V^0 — ідеальний молярний об'єм суміші, що обчислено за формулою (2.8):

$$V^0 = R \cdot T_2/V^0, \quad (2.8)$$

де R — універсальна газова стала (див. додаток А.1)

T_2 — абсолютна температура.

Нижча теплота згоряння ідеального газу. Нижчу об'ємну теплоту згоряння ідеального газу за температури згоряння t_1 для суміші відомого складу, об'єм якої виміряно за температури t_2 і тиску p_2 , обчислено за формулою (2.9):

$$(Hv)_N^0(t_1; t_2, p_2) = (Hc)_N^0(t_1)/V^0, \quad (2.9)$$

де $(Hv)_N^0(t_1; t_2, p_2)$ — нижча об'ємна теплота згоряння ідеальної газової суміші.

Вища теплота згоряння реального газу. Вищу об'ємну теплоту згоряння за температури згоряння t_1 , для реальної газової суміші відомого складу, об'єм якої виміряно за температури t_2 і тиску p_2 , обчислено (2.10) за формулою:

$$(Hv)_G(t_1; t_2, p_2) = (Hc)_G^0(t_1)/V, \quad (2.10)$$

де $(Hv)_G(t_1; t_2, p_2)$ — вища об'ємна теплота згоряння реальної газової суміші;
 V — реальний молярний об'єм суміші, що обчислено за формулою (2.11):

$$V = Z(t_2, p_2) \cdot R \cdot T_2/p_2, \quad (2.11)$$

де $Z(t_2, p_2)$ — коефіцієнт реального газу за стандартних умов вимірювання об'єму.
 Коефіцієнт реального газу $Z(t_2, p_2)$ обчислено за формулою (2.1), застосовуючи значення $s_j(t_2, p_0)$, що їх подано для індивідуальних чистих речовин у таблиці 2 [33].

Нижча теплота згоряння реального газу. Нижчу об'ємну теплоту згоряння реального газу за температури згоряння t_1 , для суміші відомого складу, об'єм якої виміряно за температури t_2 і тиску p_2 , обчислено за формулою (2.12):

$$(Hv)_N(t_1; t_2, p_2) = (Hc)_N^0(t_1)/V, \quad (2.12)$$

$(Hv)_N(t_1; t_2, p_2)$ — нижча об'ємна теплота згоряння реальної газової суміші.

2.5 Обчислення пов'язаних властивостей

Відносна густина ідеального газу. Відносна густина ідеального газу не залежить від вибору стандартного стану; її обчислено за формулою (2.13):

$$G^0 = M/M_{air}, \quad (2.13)$$

де G^0 — відносна густина ідеального газу;

M — молярна маса суміші, яку обчислено за формулою (2.5);

M_{air} — молярна маса сухого повітря стандартного складу (додаток А.3).

Густина ідеального газу. Густина ідеального газу залежить від його температури t й тиску p ; її обчислено за формулою (2.14):

$$D^0(t_2, p_2) = M/V^0, \quad (2.14)$$

де $D^0(t_2, p_2)$ — густина ідеального газу за стандартних умов вимірювання об'єму;

M — молярна маса суміші, яку обчислено за формулою (2.5);

V^0 — ідеальний молярний об'єм суміші, що обчислено за формулою (2.8).

Вище число Воббе ідеального газу. Вище число Воббе ідеального газу обчислене за формулою (2.15):

$$W_G^0(t_1; t_2, p_2) = \frac{(Hv)_G^0(t_1; t_2, p_2)}{\sqrt{G^0}}, \quad (2.15)$$

де $W_G^0(t_1; t_2, p_2)$ — вище число Воббе ідеального газу;

$(Hv)_G^0(t_1; t_2, p_2)$ — вища об'ємна теплота згоряння ідеальної газової суміші, яку обчислено по формулі (2.7).

Нижче число Воббе ідеального газу. Нижче число Воббе ідеального газу обчислене за формулою (2.16):

$$W_N^0(t_1; t_2, p_2) = \frac{(Hv)_N^0(t_1; t_2, p_2)}{\sqrt{G^0}}, \quad (2.16)$$

де $W_N^0(t_1; t_2, p_2)$ — нижче число Воббе ідеального газу;

$(Hv)_N^0(t_1; t_2, p_2)$ — нижча об'ємна теплота згоряння ідеальної газової суміші, яку обчислено відповідно формули 2.9.

Відносна густина реального газу. Відносну густину реального газу за стандартних умов вимірювання об'єму (t_2, p_2) обчислено за формулою (2.17):

$$G(t_2, p_2) = \frac{G^0 \cdot Z_{air}(t_2, p_2)}{Z(t_2, p_2)}, \quad (2.17)$$

де $G(t_2, p_2)$ — відносна густина реального газу;

$Z(t_2, p_2)$ — коефіцієнт реального газу;

$Z_{air}(t_2, p_2)$ — коефіцієнт реального газу для сухого повітря стандартного складу.

Коефіцієнт реального газу $Z(t_2, p_2)$ обчислено за формулою (2.1), застосовуючи значення $s_j(t_2, p_0)$, які подано для індивідуальних чистих речовин у таблиці 2 [33].

Коефіцієнт реального газу $Z_{air}(t_2, p_2)$ обчислюється за формулою (2.18):

$$Z_{air}(t_2, p_2) = 1 \cdot \frac{p_2}{p_0} \cdot [1 - Z_{air}(t_2, p_0)], \quad (2.18)$$

де $p_0 = 101,325$ кПа (14,696 psi), стандартний тиск для вимірювання об'єму p_2 виражено в тих самих одиницях і (див. додаток А.3):

$$Z_{\text{air}}(t_2 = 0 \text{ }^\circ\text{C}, p_0) = 0,999419;$$

$$Z_{\text{air}}(t_2 = 15 \text{ }^\circ\text{C}, p_0) = 0,999595;$$

$$Z_{\text{air}}(t_2 = 15,55 \text{ }^\circ\text{C}, p_0) = 0,999601;$$

$$Z_{\text{air}}(t_2 = 20 \text{ }^\circ\text{C}, p_0) = 0,999645.$$

Густина реального газу. Густина реального газу за стандартних умов вимірювання об'єму обчислено за формулою (2.19):

$$D(t_2, p_2) = \frac{D^0(t_2, p_2)}{Z(t_2, p_2)}, \quad (2.19)$$

де $D(t_2, p_2)$, — густина реального газу.

Вище число Воббе реального газу. Вище число Воббе реального газу обчислено за формулою (2.20):

$$W_G(t_1; t_2, p_2) = \frac{(Hv)_G(t_1; t_2, p_2)}{\sqrt{G(t_2, p_2)}}, \quad (2.20)$$

де $W_G(t_1; t_2, p_2)$ — вище число Воббе реального газу;

$(Hv)_G(t_1; t_2, p_2)$ — вища об'ємна теплота згоряння реальної газової суміші, яку обчислено відповідно до формули 10.

Нижче число Воббе реального газу. Нижче число Воббе реального газу обчислено за формулою (2.21):

$$W_N(t_1; t_2, p_2) = \frac{(Hv)_N(t_1; t_2, p_2)}{\sqrt{G(t_2, p_2)}}, \quad (2.21)$$

де $W_N(t_1; t_2, p_2)$ — нижче число Воббе реального газу;

$(Hv)_N(t_1; t_2, p_2)$ — нижча об'ємна теплота згоряння реальної газової суміші обчислена відповідно до формули 2.12.

Розширене число Воббе обчислене за формулою (2.22).

$$W_N^p = (Hv)_N(t_1; t_2, p_2) \cdot \sqrt{\frac{P}{G(t_2, p_2)}}, \quad (2.22)$$

де: W_N^p — розширене число Воббе;

$(Hv)_N(t_1; t_2, p_2)$ — нижча об'ємна теплота згоряння реальної газової суміші.

P — тиск паливної суміші перед пальником;

$G(t_2, p_2)$ — відносна густина паливної суміші.

Необхідний надлишковий тиск газоподібного палива який потрібно підтримувати для забезпечення теплової потужності газопальникових пристроїв розраховано згідно формули (2.23):

$$P_2 = P_1 \frac{D_2}{D_1} \left(\frac{H_{N1}}{H_{N2}} \right)^2, \quad (2.23)$$

де: P_2 – тиск який потрібно підтримувати перед пальником;

P_1 – тиск який підтримується перед пальником;

D_1 – густина паливної суміші яка замінюється;

D_2 – густина паливної суміші на яку замінюється;

H_{N1} – нижча теплота згоряння паливної суміші яка замінюється;

H_{N2} – нижча теплота згоряння паливної суміші на яку замінюється.

Розрахунок границь займання горючих газів. Границі займання розраховували за для температури 20 °С (додаток В.1) та відповідно до формули (2.24):

$$L = \frac{100}{\frac{r_1}{L_1} + \frac{r_2}{L_2} + \dots + \frac{r_i}{L_i}} \quad (2.24)$$

де L – нижня L_n або L_v межі займання, %; r_i – об'ємна частка i -го горючого компонента газової суміші, %; L_i – межа займання i -го компонента, % [34, 35]. Роз

3. Результати розрахунків ФХП газоводневих сумішей

3.1 Типовий компонентний склад мережевого газу Києва

Виконуючи першу поставлену задачу цієї роботи, а саме, встановлення типових характеристик природного газу, що транспортуються газорозподільною системою, виконано систематизацію результатів фізико-хімічних досліджень ПГ.

Результати аналізів компонентного складу природного газу, що надходив до міста Києва впродовж 2021 року по чотирьом маршрутам (ГРС-ТЕЦ-5, ГРС-12, ГРС-9 та ГРС-ТЕЦ-6) наведено на Рис. 3.1 – 3.4.

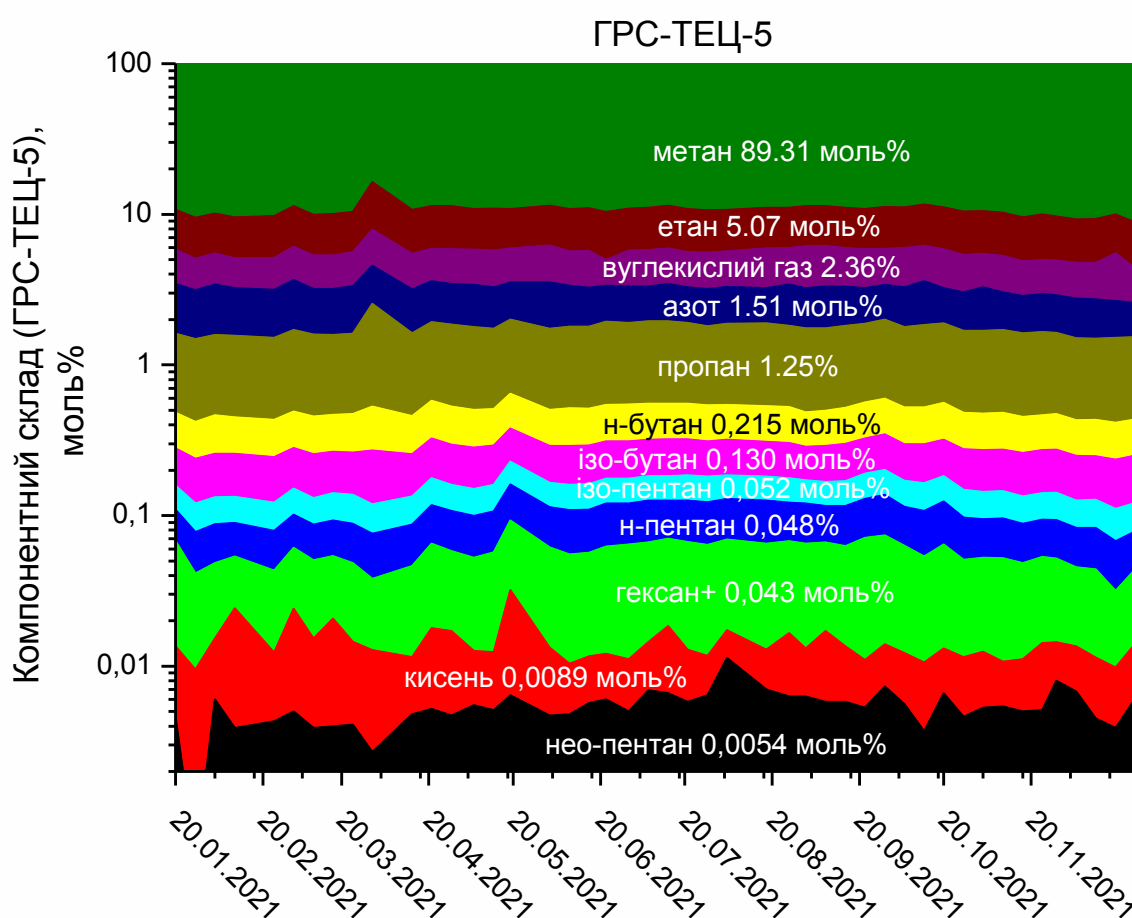


Рис. 3.1. Зміна складу ПГ впродовж 2021 року на ГРС-ТЕЦ-5.

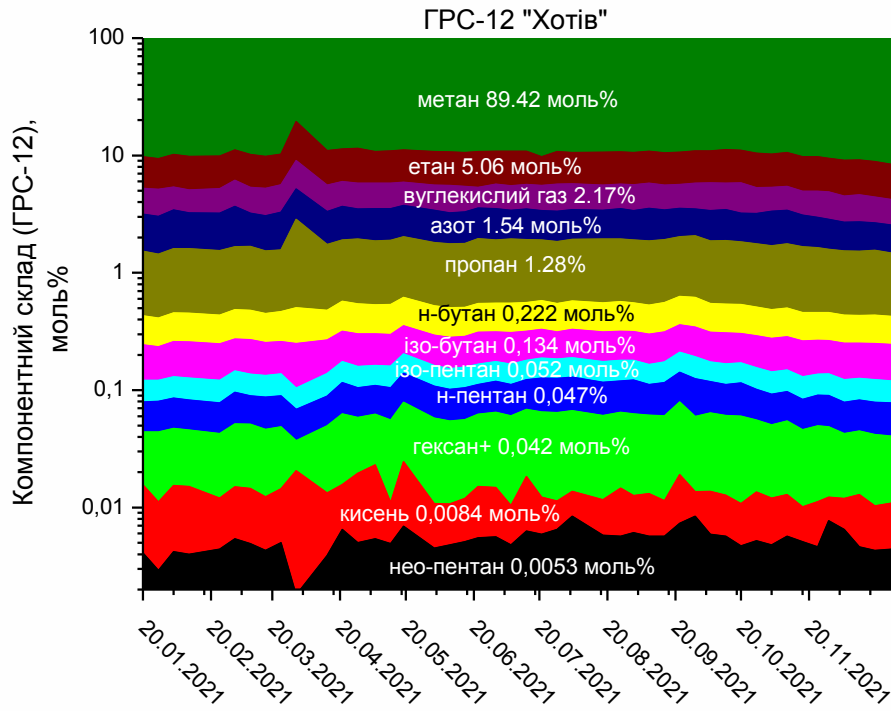


Рис. 3.2. Зміна складу ПГ впродовж 2021 року на ГРС-12 "Хотів".

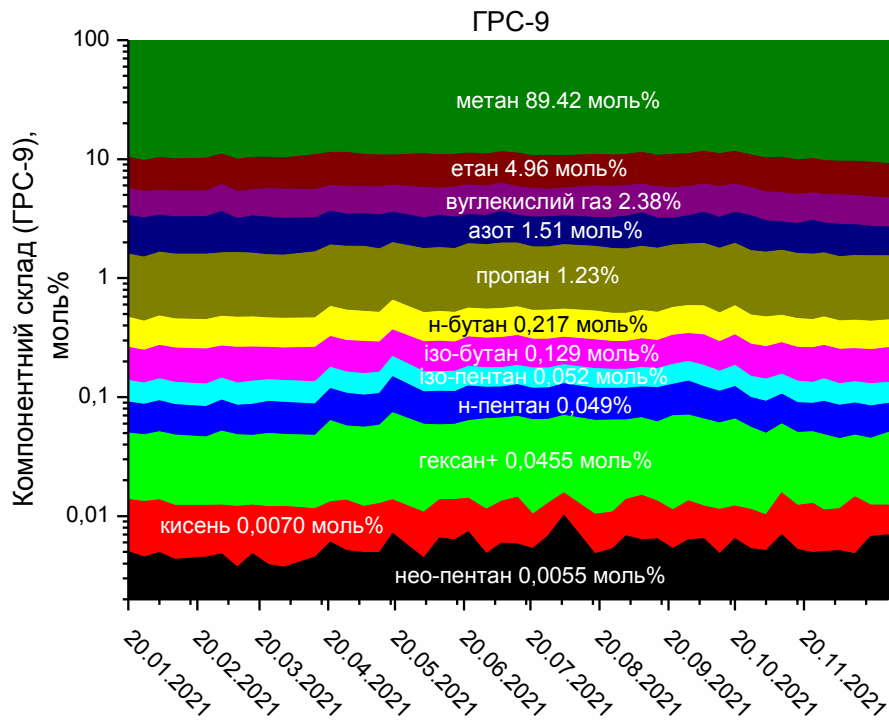


Рис. 3.3. Зміна складу ПГ впродовж 2021 року на ГРС-9.

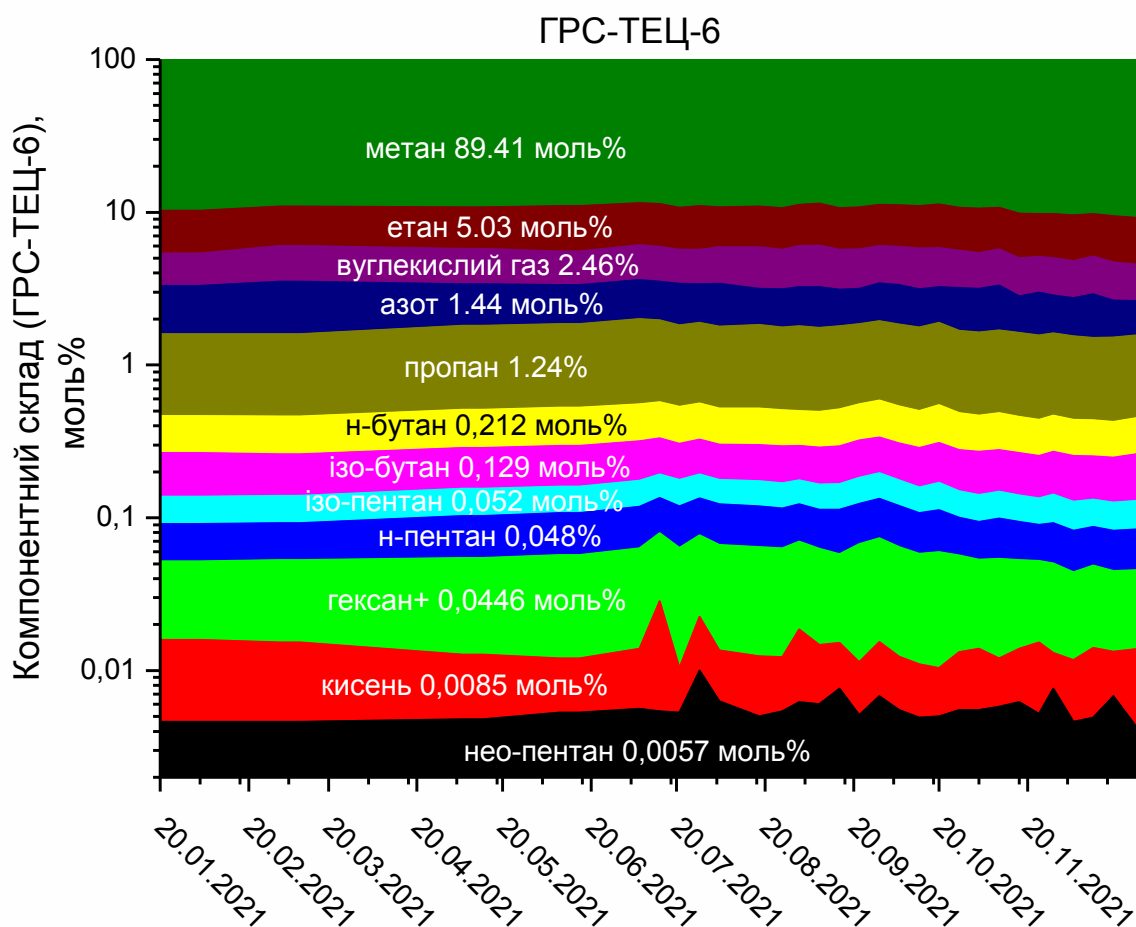


Рис. 3.4. Зміна складу ПГ впродовж 2021 року на ГРС-ТЕЦ-6.

З Рис. 3.1 – 3.4 видно, що основним компонентом ПГ є метан вміст якого становить майже 90 мольних відсотки. Інших вуглеводнів близько 6,7 мольних %. Неорганічних компонентів близько 3,8 %. Також, ПГ містить сірководень та етил меркаптан але їх вміст не постійний та дуже не значний. Тому, в подальшому їх внеском знехтувано.

У таблиці 3.1 наведені узагальнені результати лабораторних вимірювань компонентного складу природного газу, проби якого щотижнево відбиралися на

газорозподільчих станціях (ГРС) міста Києва впродовж 2021 року. Розрахунки наведено для сухого ПГ при температурі 20 °С та тиску 101,325 кПа.

Таблиця 3.1. Середньорічні значення компонентного складу та фізико-хімічних показників природного газу за маршрутами постачання у 2021 році.

№	Показник	Одиниці вимірювання	ГРС ТЕЦ-5	ГРС-12 "Хотів"	ГРС-9	ГРС ТЕЦ-6	Середнє значення	Стандартне відхилення
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Метан (СН ₄)	Моль. %	89,3074	89,4161	89,4224	89,4093	89,3867	1,0492
2	Етан (С ₂ Н ₆)	Моль. %	5,0705	5,0598	4,9609	5,0272	5,0298	0,5772
3	Пропан (С ₃ Н ₈)	Моль. %	1,2541	1,2813	1,2315	1,2379	1,2526	0,1471
4	н-Бутан (С ₄ Н ₁₀)	Моль. %	0,2152	0,2220	0,2170	0,2118	0,2170	0,0229
5	ізо-Бутан (2-метилпропан)	Моль. %	0,1300	0,1340	0,1293	0,1290	0,1307	0,0079
6	н-Пентан (С ₅ Н ₁₂)	Моль. %	0,0481	0,0472	0,0486	0,0481	0,0480	0,0087
7	ізо-Пентан (2-метилбутан)	Моль. %	0,0515	0,0520	0,0522	0,0517	0,0519	0,0062
8	нео-Пентан (2,2-диметилпропан)	Моль. %	0,0054	0,0053	0,0055	0,0057	0,0055	0,0013
9	н-Гексан (С ₆ Н 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 (СО ₂)	Моль. %	2,3585	2,1730	2,3759	2,3917	2,3180	0,2936
12	Кисень (О 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 вища	МДж/м ³	38,24	38,32	38,20	38,24	38,25	0,1879
16		кВт·год	10,62	10,64	10,61	10,62	10,62	0,0522
17	Теплота згоряння нижча	МДж/м ³	34,55	34,62	34,51	34,54	34,55	0,1770
18		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

Наведений в таблиці 3.1 компонентний склад можна назвати типовим для міста Києва з 2021 року і по сьогоднішній день. Подальші розрахунки ФХП сумішей водню з газом проводились на основі значень таблиці 3.1, колонка 8.

3.2 Розрахунки ФХП природного газу за різного вмісту водню

З використанням даних компонентного складу таблиці 3.1 розраховано зміни фізико-хімічних показників (ФХП) при збільшенні вмісту водню. Розрахунки проведено для вмісту водню від нуля (чистий природного газу) до 100 мольних відсотків (чистий водень) з кроком в 1 мольний % та для температур 0, 15, 15.55, 20 та 25 °С при тиску 101,325 кПа.

На першому етапі розраховано масову вищу та нижчу теплоти згоряння для зазначених температур. На рис. 3.5 зображено криві, що характеризують зміни вищої та нижчої масової теплоти згоряння природного газу (ПГ) при збільшенні вмісту водню за різних температур (температури відмічено на графіку).

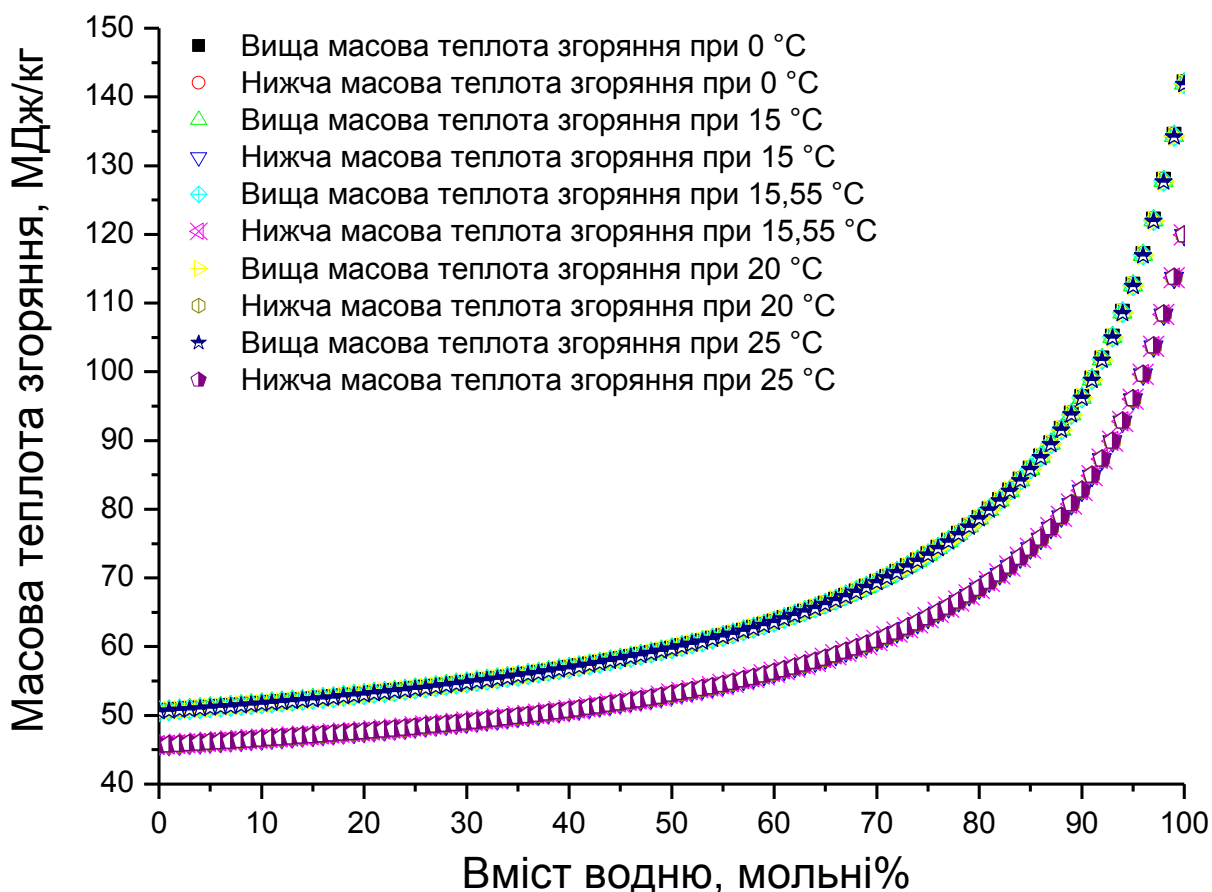


Рис. 3.5. Зміна вищої та нижчої масової теплоти згоряння ПГ при додаванні Н₂ за різних температур (температури відмічено на графіку).

З рисунку видно, що при збільшенні вмісту водню в ПГ масова теплота згоряння також збільшується. Також, видно, що криві вищої теплоти згоряння розраховані для різних температур накладаються одна на одну. Теж саме можна сказати і про характер кривих нижчої теплоти згоряння. Таким чином, масова теплота згоряння практично не залежить від температури.

Детальніше розглянемо зміну теплоти згоряння, рисунок 3.6. А саме, видно, що чим більше водню в суміші тим помітнішим стає “відставання” нижчої теплоти. Чисельно ця різниця добре видна на гістограмі внизу графіка, гістограма зростає з 9.41 МДж/кг до 21.94 МДж/кг. Також зеленою пунктирною лінією різниця виражена у відсотках. Для газу без водню різниця становить 9,7 % а при додаванні водню доходить до 15.46 %.

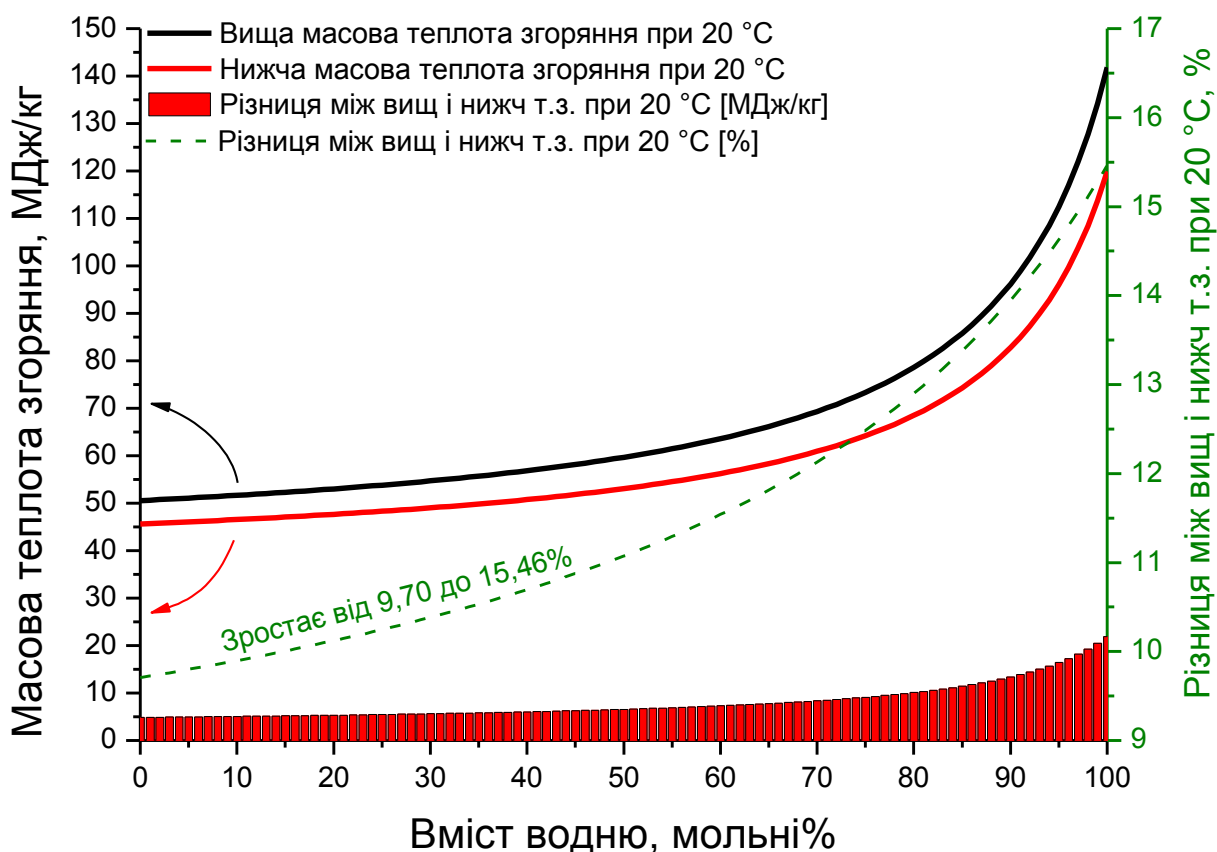
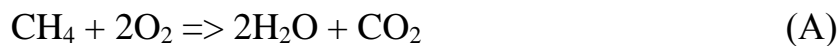


Рис. 3.6. Зміна вищої та нижчої масової теплоти згоряння ПГ при додаванні H_2 . та розходження між ними.

Ймовірно, таку тенденцію можна пояснити протіканням двох конкуруючих хімічних реакцій окислення паливної суміші. А саме, згоряння ПГ (переважно метану) (реакція А) та згоряння водню (реакція Б).



Очевидно, що в обох випадках продуктом реакції є вода. І тут важливо відмітити, що за реакцією А на один грам CH_4 виділяється 2.25 грам води а за реакцією Б на один грам H_2 утворюється 9 грам води. Таким чином, при збільшенні вмісту водню починає все більше переважати реакція Б з утворенням все більшої кількості води, на яку витрачається все більша кількість теплоти. Що призводить до поступового збільшення відставання нижчої теплоти згоряння.

Одними з основних характеристик ПГ є абсолютна та відносна густина. Про те, у жодному діючому в Україні нормативному документі, що стосується якості газу густини не регламентуються. В проекті Технічного регламенту ПГ пропонується обмежити відносну густину в діапазоні 0,555 – 0,750 [28]. Наступним кроком був розрахунок абсолютної густини сумішей ПГ- H_2 за різних температур а також розрахунок відносної густини. На рисунку 3.7 зображено зміну густини ПГ при збільшенні вмісту водню. Видно, що відносна густина суміші ПГ- H_2 лінійно знижується з 0.6307 до 0.0696. При збільшенні вмісту водню абсолютна густина також лінійно знижується ш все менше залежить від температури. Це ймовірно пов'язано з тим, що у водню менший коефіцієнт температурного розширення ніж у компонентів ПГ. Також, на рисунку зеленими пунктирними стрілками показано, що при концентрації водню в 13 мольних % відносна густина суміші ПГ- H_2 стане нижче допустимих 0,555.

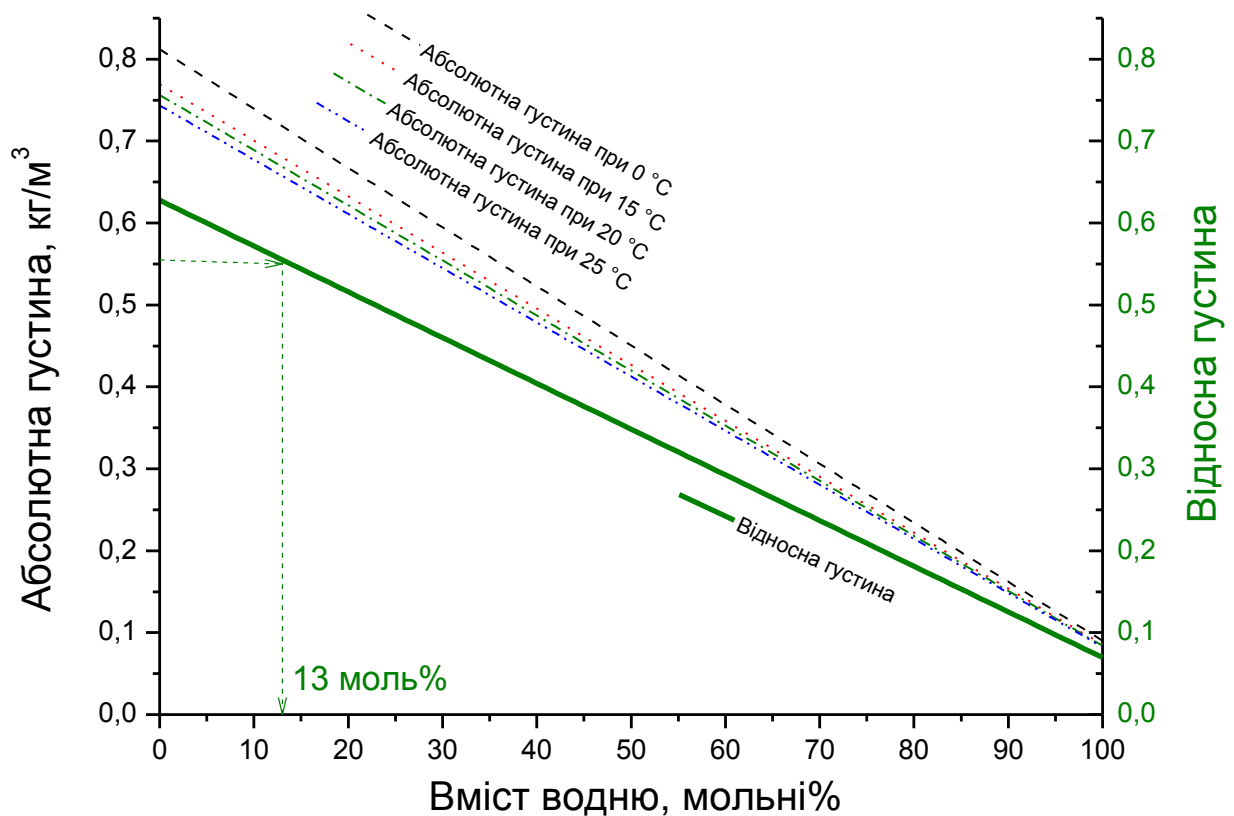


Рис. 3.7. Зміни відносної густини та абсолютної густини ПГ при додаванні Н₂.

У подальшому ході роботи розраховано вищу та нижчу об'ємну теплоту згоряння для температур 0, 15, 15,55, 20 та 25 °С при тиску 101,325 кПа. Вища та нижча об'ємна теплота згоряння регулюються чинними Кодексами [19, 20] і при стандартних умовах встановлюють 36,20 – 38,30 МДж/м³ для вищої теплоти згоряння та 32,66 – 34,54 МДж/м³ для нижчої теплоти згоряння.

На рис. 3.8. видно, що при збільшенні вмісту водню в суміші теплота згоряння також лінійно знижується. На рисунку 3.9 зображено прями, що характеризують зміну вищої та нижчої теплоти згоряння при 20 °С/20 °С. Видно, що при зростанні вмісту водню більше 7 мольних % вища і нижча теплота згоряння виходять за нижні допустимі законодавством межі (пунктирними лініями відмічено границі вищої (1) та нижчої (2) теплоти згоряння).

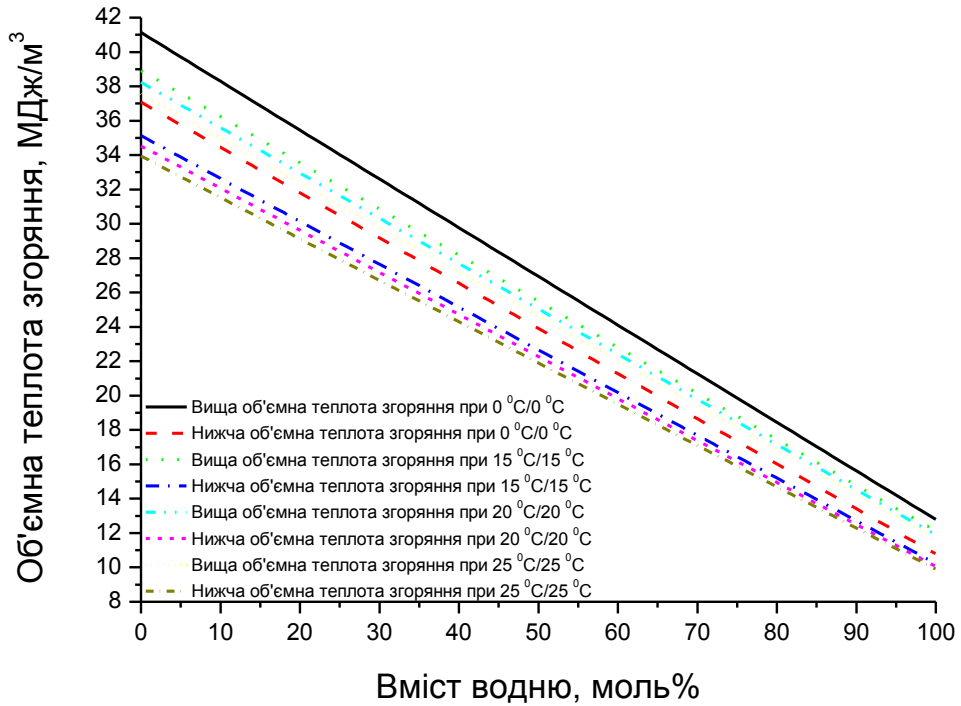


Рис. 3.8. Зміни об'ємної теплоти згоряння ПГ при збільшенні вмісту H_2 за різних температур.

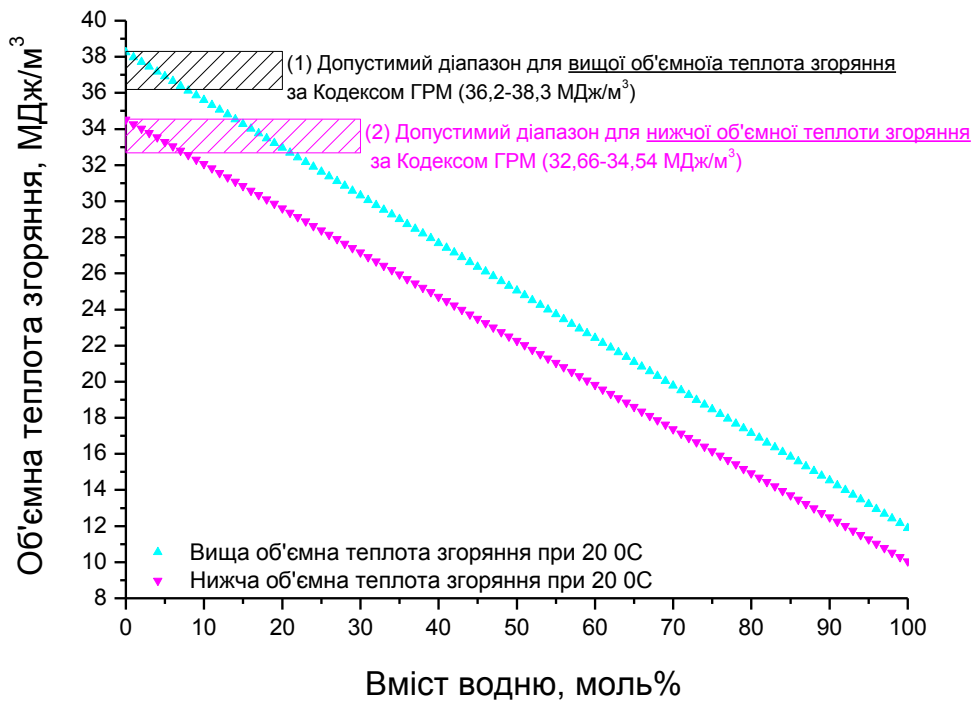


Рис. 3.9. Зміни об'ємної теплоти згоряння ПГ при збільшенні вмісту H_2 .

Важливим критерієм замінності одного палива на інше без змін в конструкції пальника та змін в його режимі роботи є індекс Воббе, який розраховується на основі теплоти згоряння та відносної густини палива. На рис. 3.10. зображено розрахункові криві для різних температур, що характеризують зміну вищого та нижчого числа Воббе при збільшенні вмісту водню в суміші. В концентраціях від нуля до приблизно 70 мольних % вище та нижче число Воббе знижується практично лінійно а потім поступово починає зростати.

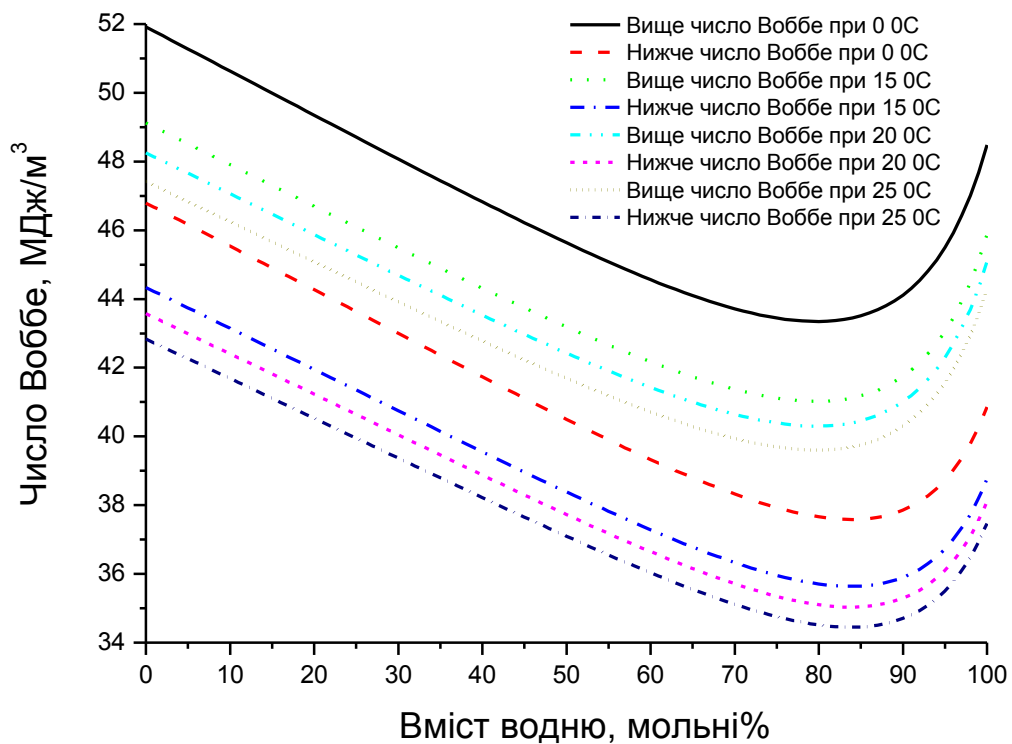


Рис. 3.10. Зміни числа Воббе при збільшенні вмісту H_2 за різних температур.

На рис. 3.11. пунктирними лініями (1) та (2) відмічено зменшення числа Воббе на 5%. Видно, що перетин залежностей з (1) та (2) відбувається при збільшенні вмісту водню більше 19 мольних %.

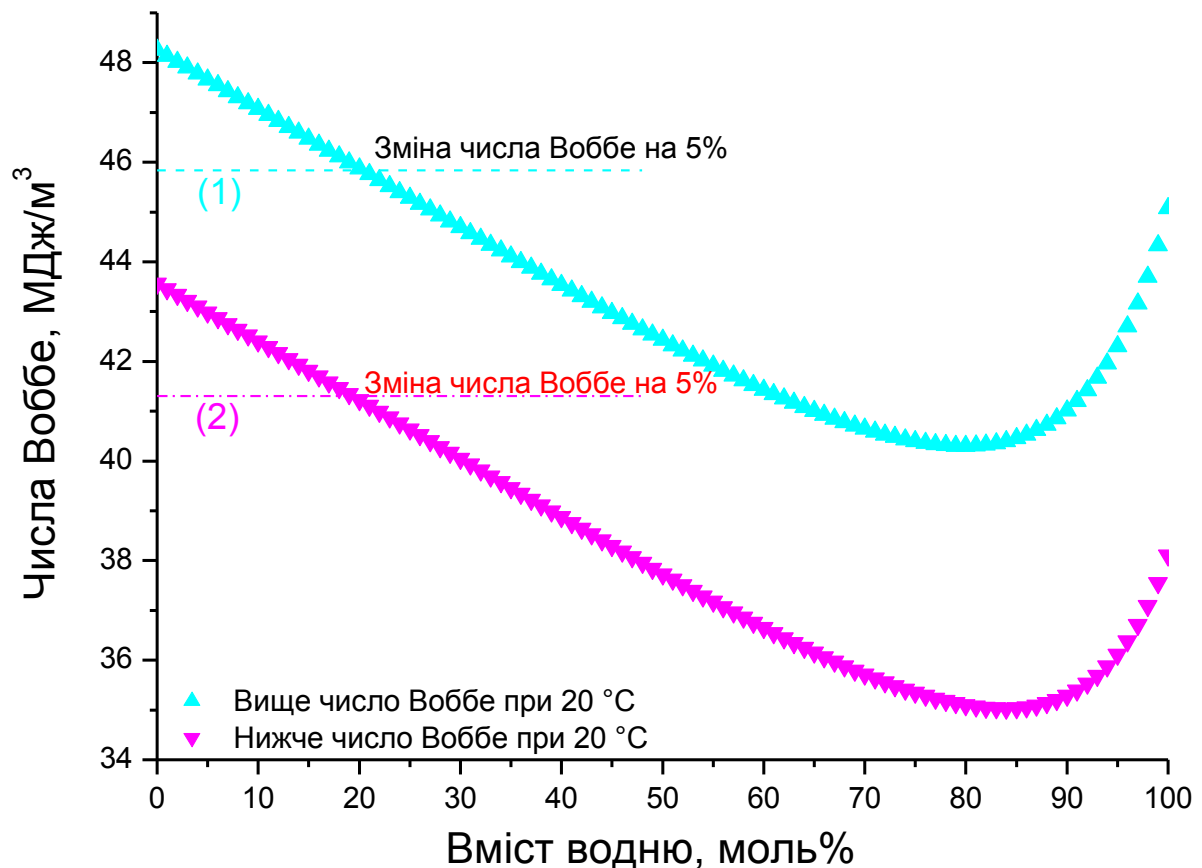


Рис. 3.11. Зміни числа Воббе при збільшенні вмісту H_2 при 20 °C.

Таким чином, найменші обмеження на вміст водню в суміші з ПГ накладає індекс Воббе. При вмісті водню до 19 мольних % не доведеться змінювати конструкцію пальників чи суттєво коригувати їх режим роботи. Додавання водню до ПГ призводить до прямо пропорційного зниження теплоти згоряння суміші і тому вкласилося у встановлені законодавством України вимоги можливо при вмісті водню не більше 7 мольних %.

Одним з доступних способів збереження теплової потужності газопальникових пристроїв при заміні одних газоподібного палива на інші є підвищення тиску перед пальником та дещо змінити його режимні параметри. Розширений індекс Воббе дозволяє врахувати тиск перед пальником та був розрахований згідно рівняння 2.23.

Необхідний тиск газоподібного палива який потрібно підтримувати для забезпечення теплової потужності газопальникових пристроїв розраховано згідно рівняння 24.

Для розрахунків за рівнянням 2.23 початковий тиск P_1 прийнято 1,27 кПа, так як це мінімальний номінальний тиск перед пальником для комунально-побутових пристроїв [36].

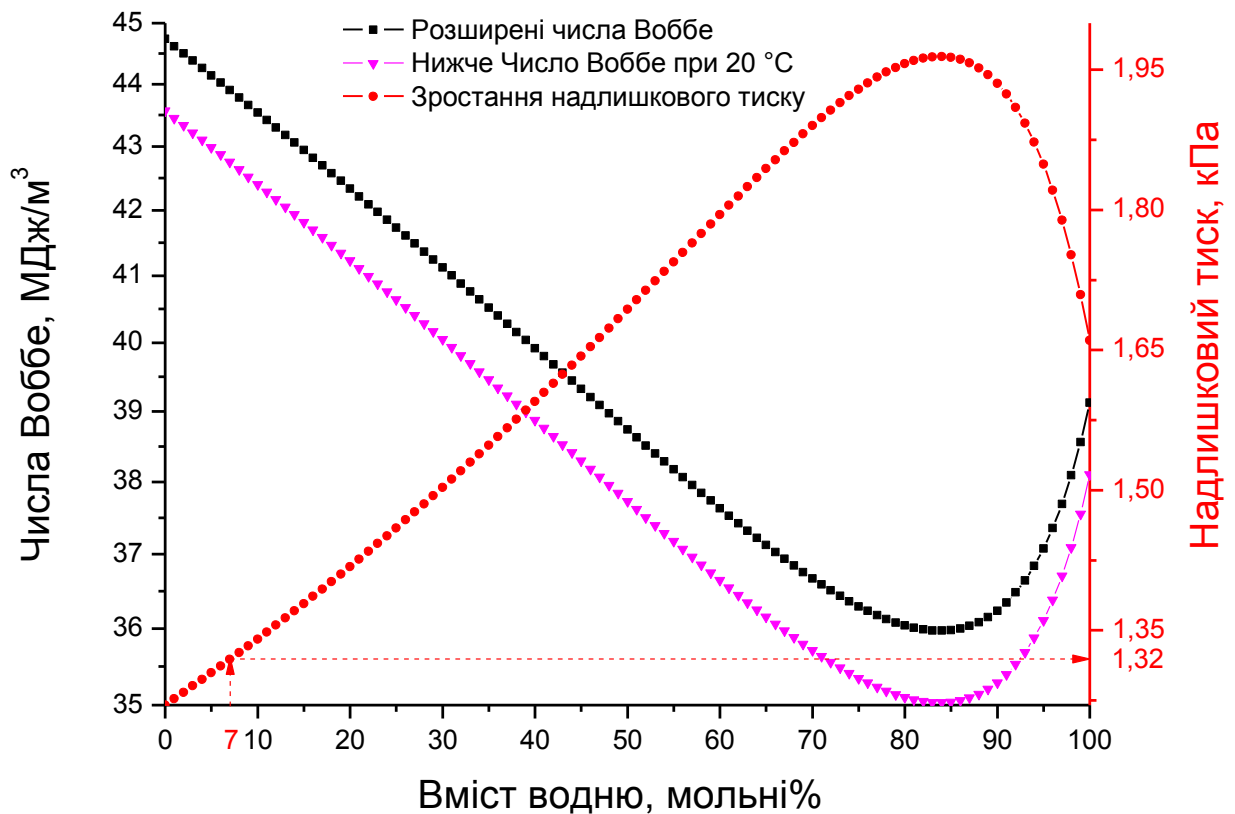


Рис. 3.12. Зміни розширеного числа Воббе та надлишкового тиску перед пальником при додаванні H_2 .

Результати розрахунків наведені на рис. 3.12. Слід додати, що на рис. 3.12. для наочності нанесена крива яка відповідає зміні нижчого числа Воббе при 20 °C і, що ця крива вже була відображена на рис. 3.11.

З рис. 3.12. видно, що в разі збільшенні вмісту водню у ПГ до допустимих 7 мольних % для збереження теплової потужності пальника номінальний надлишковий тиск перед пальником потрібно збільшити з 1270 Па до 1320 Па (відмічено червоними стрілками на рис. 3.12.).

Таким чином, для досягнення взаємозамінності ПГ та його семи відсоткової суміші з воднем потрібно не значне (близько 4 %) збільшення надлишкового тиску в газорозподільчих мережах низького тиску.

3.3 Розрахунок границь займання газоводневих сумішей

Важливою характеристикою горючих газів з точки зору безпеки експлуатації газових мереж та локалізації і ліквідації аварійних ситуацій є їх горючі характеристики, а саме межі розповсюдження полум'я. Для сумішей ПГ-Н₂ виконано розрахунки верхньої і нижньої межі спалахування при 20 °С. Результати розрахунків зображено на рис. 3.13. у напівлогарифмічних координатах.

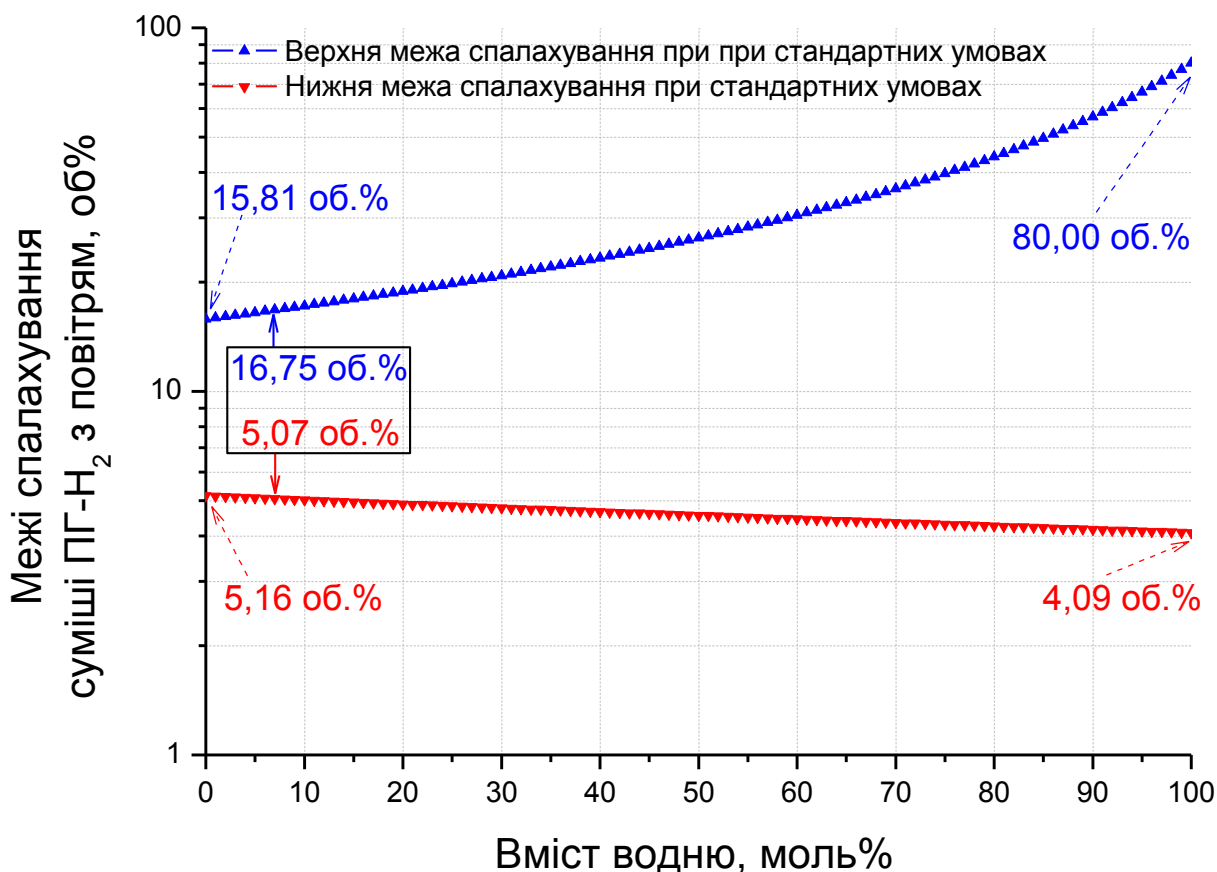


Рис. 3.13. Вміст суміші горючих газів на нижній і верхній межі спалахування при стандартних умовах.

З результатів розрахунків видно, що при збільшенні вмісту водню в суміші нижня межа спалахування практично лінійно опускається з 5,16 до 4,09 об'ємних відсотків. Верхня межа спалахування піднімається значно швидше з 15,81 до 80,00 об'ємних відсотків. Збільшення вмісту водню призводить до поступового

розширення діапазону між верхньою та нижньою межею спалахування. А при допустимих семи відсотковому вмісті водню діапазон спалахування лежить в межах 5,07 – 16,75 об'ємних відсотків, що не сильно відрізняється від традиційно прийнятих 5 – 15 об.%. Розширення діапазону відбувається переважно за рахунок зростання верхньої межі спалахування.

Таким чином, при збільшенні вмісту водню в природному газі вибух може відбутися у дещо більш широкому діапазоні концентрацій палива в повітрі. Ще однією не очевидною завадою є ускладнення виявлення “загазованостей” звичними та розповсюдженими в газорозподільчих компаніях газоаналізаторами. Їх сенсори реагують переважно на органічні речовини (хоч і мають перехресну чутливість до чадного газу, водню та ін.), невизначеність результатів зростає. Навіть хроматографічний метод виявлення витоків міського мережевого газу за МВВ 081/12-31-99 [37] не дасть надійних результатів. Відтак, ступінь загазованості яку відображатимуть прилади можуть бути суттєво викривлені, що може призвести до фатальних наслідків. Доведеться вдосконалити існуючі або навіть розробити нові заходи безпеки. Наприклад, застосовувати додаткові газоаналізатори з чутливими до водню детекторами та вдосконалити існуючі хроматографічні методики.

4. Хроматографічний аналіз газоводневих сумішей

Для підтвердження теоретичних розрахунків викладених в попередніх розділах було проведено хроматографічні аналізи реальних сумішей ПГ-Н₂. Аналізи компонентного складу проведено на хроматографі Кристаллюкс 4000М згідно ДСТУ ISO 6974-3:2007 [32].

Спочатку було отримано хроматограму ПГ, що відібрано із газопроводу середнього тиску на ГРС-ТЕЦ-5. Типова хроматограма зображена на рисунку 4.1. Хроматограма складається з показників отриманих з трьох детекторів: полуменево-іонізаційний (ПІД), детектор теплопровідності-1 (ДТП-1) та детектор теплопровідності-2 (ДТП-2).

На хроматограмі рисунку 4.1 підписано піки 12-ти компонентів ПГ міста Києва. Водню у складі ПГ не зафіксовано.

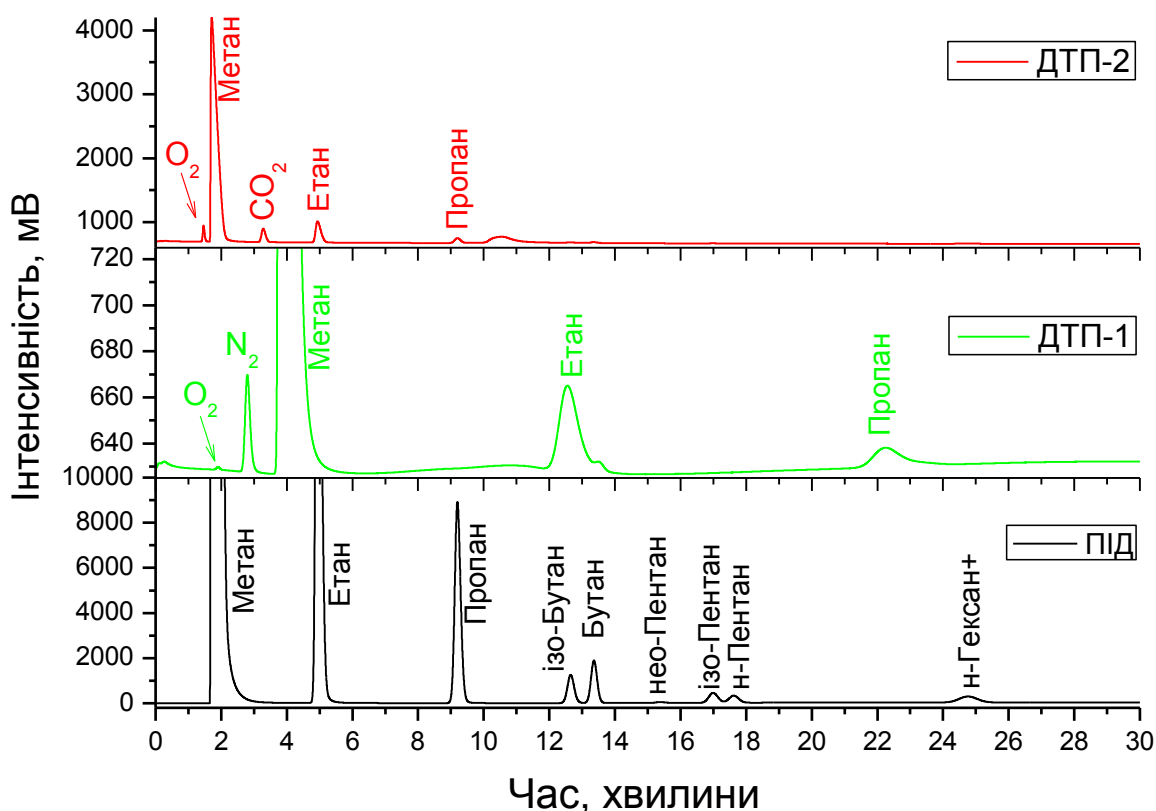


Рис. 4.1. Типова хроматограма мережевого газу міста Києва за ДСТУ ISO 6974-3:2007.

Далі було відзнято хроматограму сухого водню, що подавався до хроматографічного крану з генератору водню ГВЧ-12Х. На рисунку 4.2 зображено хроматограму водню за тих самих умов, що і на рисунку 4.1. Видно, що пік характерний для водню з'являється на ДТП-2 з часом виходу 1,21 – 1,26 хвилини.

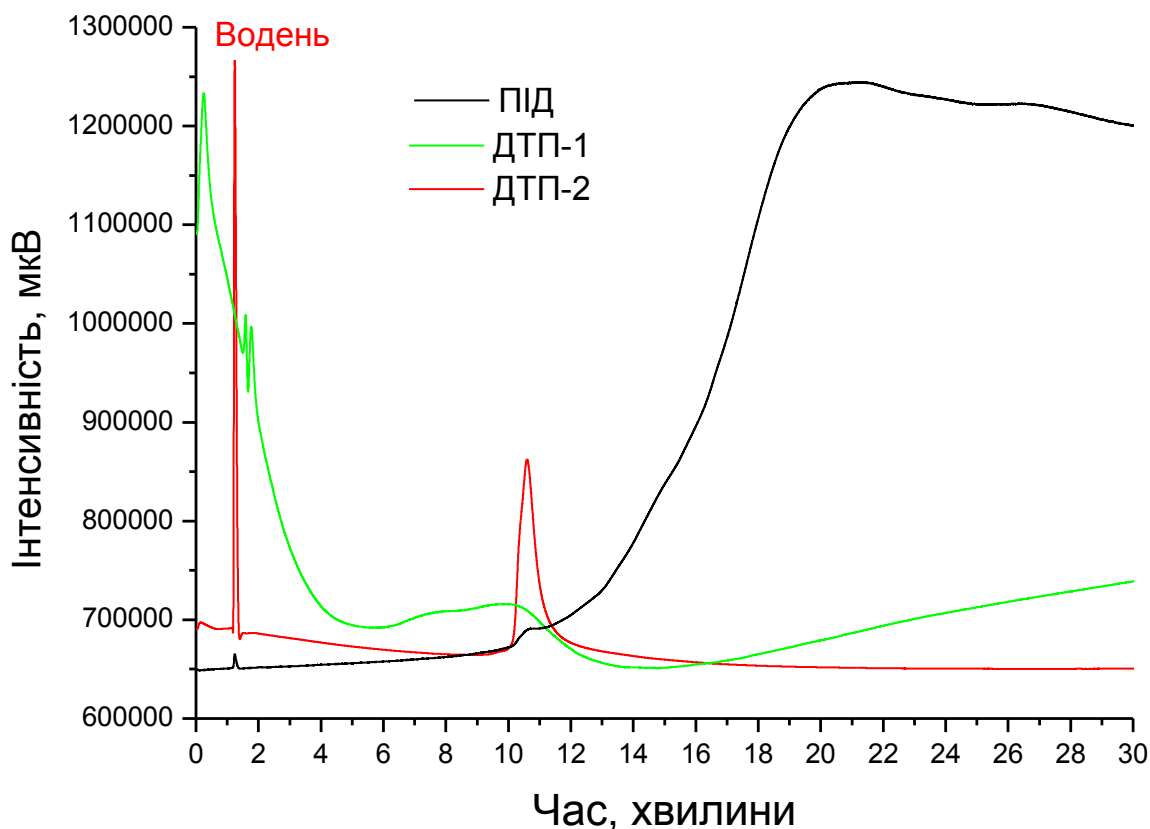


Рис. 4.2. Хроматограма чистого водню за ДСТУ ISO 6974-3:2007.

На наступному кроці було проведено хроматографічні аналізи трьох сумішей ПГ-Н₂. В градуйовану півлітрову газову піпетку з двома кранами, яка містила ПГ додавали розрахункову кількість водню для отримання сумішей з вмістом водню: 1, 5 та 10 мольних відсотки. Потім, отримані суміші подавали на аналізи до хроматографу. Відносна похибка виміряних концентрацій $\delta \leq 3\%$. В подальшому розглянемо фрагмент отриманих хроматограм, а саме, дані ДТП-2 з часом виходу 1,0 – 1,6 хвилин (рис. 4.3).

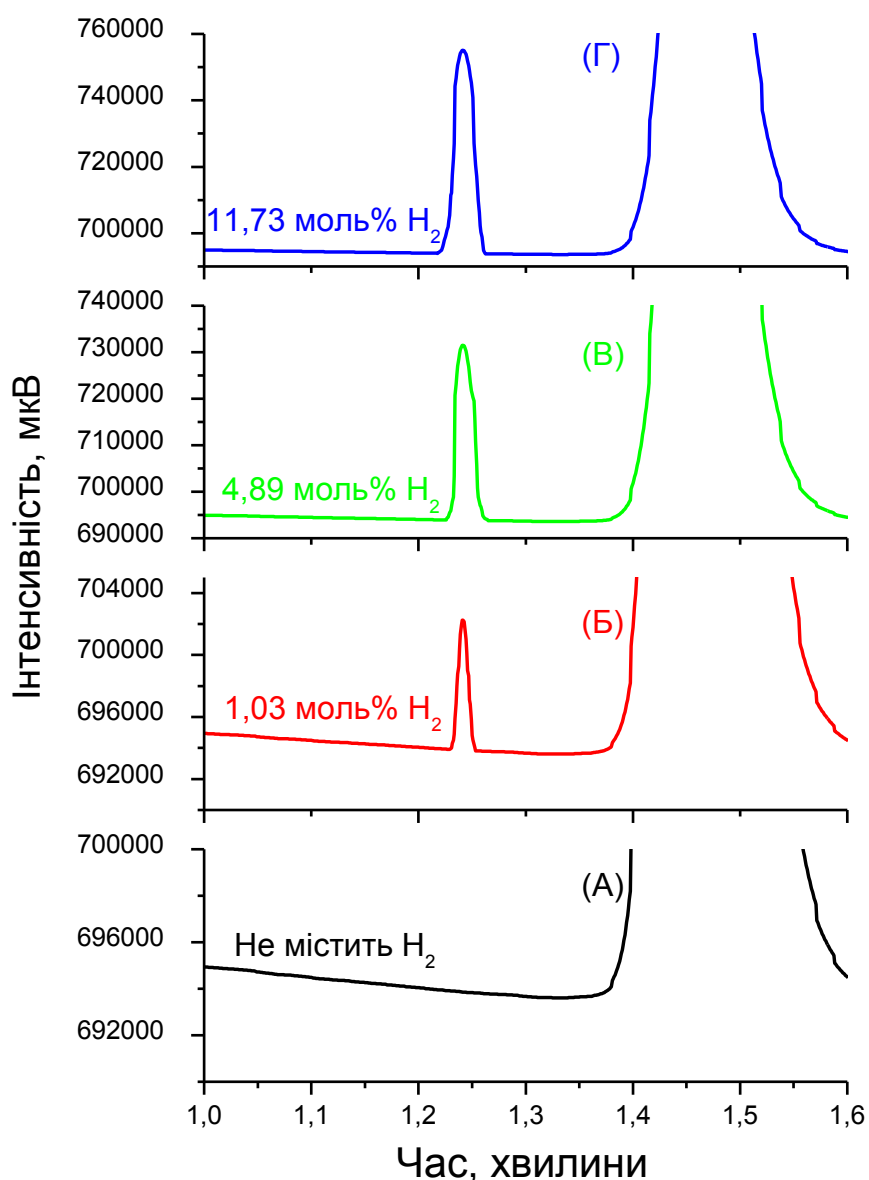


Рис. 4.3. Хроматограма мережевого газу міста Києва за ДСТУ ISO 6974-3:2007 з різним вмістом водню. Вміст водню зазначено на малюнку.

На рисунку 4.3. бачимо, що міський мережевий газ Києва не має в своєму складі H₂ (фрагмент А). На фрагментах Б, В, Г з'являється пік, що за своїм часом виходу відповідає водню. Інтенсивності та площі піків прямо пропорційні концентраціям водню в отриманих сумішах та становлять: 1,03, 4,89 та 11,73 мольних відсотки водню (фрагменти Б, В, Г). Компонентний склад, ФХП (нормальні умови) та межі спалахування отриманих сумішей ПГ-H₂ зведено до таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Компонентний склад, фізико-хімічні показники та межі спалахування отриманих сумішей природного газу та водню.

№	Показники: (25 °C/20,0 °C, 101,325 кПа)	Одиниці вимір.	ФХП за різного вмісту водню: (25 °C/20,0 °C, 101,325 кПа)			
			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 (2,2-диметилпропан)	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

З таблиці 4.1 видно, що при збільшенні вмісту водню масова теплота згоряння зростає. При цьому, відносна та абсолютна густина, об'ємна теплота згоряння та числа Воббе поступово знижуються. Також видно, що при збільшенні вмісту водню в нижня межа спалахування повільно знижується а верхня межа спалахування зростає. При вмісті водню в 11,73 % визначені вища та нижча теплота згоряння газоводневої суміші вже не задовольняють вимогами Кодексів ГРМ та ГТС. Вікно між верхньою та нижньою межею спалахування також доволі сильно розширюються. Всі описані зміни ФХП та меж спалахування сумішей корелюють із вищенаведеними розрахунками, що особливо добре видно з рисунку 4.4.

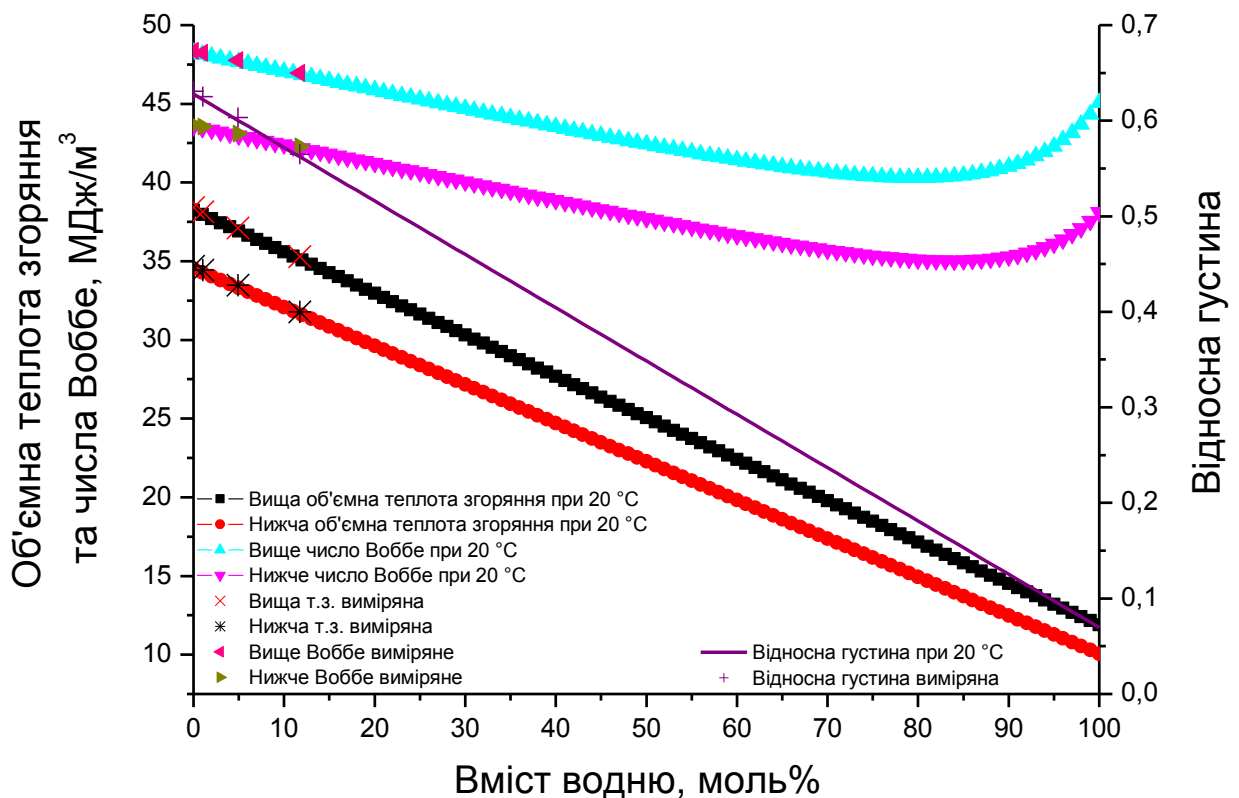


Рис. 4.4. Зміни основних ФХП ПГ при додаванні H₂.

На рисунку 4.4 нанесено розрахункові залежності, що характеризують зміни таких основних характеристик ПГ як відносна густина, об'ємна теплота згоряння та числа Воббе. Ці залежності раніше було представлено на рисунках 3.7 – 3.12. Також, на рисунок 4.4 нанесено результати вимірювань відносної густини, об'ємної теплоти згоряння та числа Воббе отриманих газоводневих сумішей.

Видно, що результати вимірювань практично повністю збігаються з результатами теоретичних розрахунків. Таким чином, можна зробити висновок, що розрахунки проведено вірно.

5. Охорона праці

5.1 Шкідливі та небезпечні виробничі фактори

Проектована лабораторія хроматографічного аналізу створена з метою підвищення оперативності проведення робіт з ліквідації аварійних ситуацій в газовому господарстві міста Києва.

У об'єм робіт лабораторії входять:

- визначення теплоти згоряння та відносної густини природного газу;
- проведення вимірювань об'ємної частки мікродомішок компонентів природного газу в пробах газоповітряних сумішей з метою визначення наявності природного газу в атмосфері підвалів, помешкань, каналізаційних колодязів та інших споруд, розташованих поблизу газових комунікацій;
- проведення перевірки масової концентрації одоранту (меркаптанів) у природному мережевому газі. В таблиці 5.1 наведені питання охорони праці, що потребують інженерних рішень.

Таблиця 5.1. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих факторів.

Шкідливі та небезпечні виробничі фактори	Джерела факторів (види робіт)	Кількісна оцінка	Нормативні документи
1	2	3	4
Небезпека ураження електричним струмом	Робоче обладнання, електрообладнання і освітлення приміщень та робочих місць; освітлення	Мережі електроживлення допустимі: 220, 380 В	НПАОП 40.1-1.21-98 ГОСТ 12.1.013-78
Статична електрика	Обладнання, устаткування	Дж	НПАОП 0.00-1.29-97
Недостатня освітленість	(види робіт)	лк	ГОСТ 1.2.1.046-85 ДБН В.2.5-28 - 2006
Підвищений рівень шуму	Обладнання	L_p , дБа,	ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ, ДСН 3.3.6.037-99
Пожежна безпека	Захист від пожежі	$K_{п/б}$ $K_{вогнестійкість}$	ДБН В.1.1-7-2016 ДБН В.1.2-7-2008 НАПБ Б.03.002-2007

5.2 Основні технологічні та компоувальні рішення

Лабораторія хроматографічного аналізу розташована на першому поверсі Управління аварійно-відновлювальних робіт АТ “Київгаз” і займає площу 23,6 м².

Лабораторія – окреме приміщення в якому розміщені газові хроматографи з необхідним комплектом приладів, устаткування, приставок і термостатів. Обладнання в приміщенні лабораторії розташоване з урахуванням поточності процесу хроматографічного аналізів у газоповітряних сумішей.

Розміщення лабораторного устаткування виконано згідно вимог технічних паспортів обладнання та з урахуванням пропозицій персоналу лабораторії. Компоновка обладнання забезпечує нормальні санітарно–гігієнічні умови працюючих.

Визначення теплоти згоряння та відносної густини природного газу, вимірювання об'ємної частки компонентів мікродомішок природного газу у газоповітряних сумішах та вмісту одоранту (меркаптанів) у природному мережевому газі здійснюється на хроматографах «КРИСТАЛЛЮКС – 4000М». Хроматографи розміщуються на спеціальних лабораторних столах. Хроматографи складаються з аналітичного блоку, станцій керування, контролю й обробки хроматографічної інформації, для чого використовується персональний комп'ютер. Передбачено відстань між задньою стінкою хроматографа та стіною приміщення не менше 200 мм, простір над хроматографом - вільний.

Живлення іонізаційно-полум'яних детекторів (ПД) хроматографу воднем здійснюється від двох генераторів водню ГВЧ – 12Х. Водень в генераторі отримують шляхом розкладання бідистильованої води, яка виробляється бідистилятором ДЕ – 5С.

Електронна схема генератора контролює критичні параметри (тиск, електропровідність води та ін.) виробництва водню і у разі виходу параметрів за межі допустимого вмикається звуковий сигнал, процес зупиняється, генератор автоматично вимикається.

Як газ–носії в хроматографі використовується гелій газоподібний стиснений очищений марки «А» ТУ У 14299304-002, який надходить у сорока літрових балонах. Для установки балонів з гелієм в проекті передбачена шаfoва установка на 2 балони, розміщувана за межами приміщення у спеціальних шафах [38].

Приготування повірочних газових сумішей (ГС) методом динамічного розбавлення атестованих вихідних ГС, що містять нормований компонент, газом розчинником – повітрям, здійснюється генератором газових сумішей 666 ГР – 03М.

Забезпечення устаткування лабораторії стисненим повітрям здійснюється від пересувного компресора, встановленого в приміщенні.

Для подачі газів передбачені трубопроводи з комплектом фасоних деталей запірних і запобіжних клапанів, під'єднувальними рукавами і манометрами. Всі газові магістралі хроматографів – герметичні.

З метою видалення продуктів згоряння природного газу передбачено установку гідрозатвору.

Вибухонебезпечні повірочні газові суміші та чисті гази, які використовуються для проведення хроматографічного аналізу встановлено в металевій шафі на вулиці, біля глухої стіни на відстані 4 м від корпусу [38]. Металева шафа зверху та знизу має решітчасті отвори для провітрювання. Висота отвору до 300 мм.

Приміщення лабораторії хроматографічного аналізу (ЛХА) обладнується примусовою припливною та витяжною вентиляцією. Припливно-витяжна вентиляція вмикається за ~ 10 хвилин до проведення робіт і вимикається по їх закінченню. Включення вентиляції здійснюється за допомогою пульта, встановленого при вході в приміщення [39]. Газові хроматографи, генератор газоповітряних сумішей обладнані місцевими витяжними пристроями, розташованими безпосередньо над приладами й приєднаними до витяжної вентиляції приміщення.



Рис. 5.1. Загальний вигляд Лабораторії хроматографічного аналізу Управління аварійно-відновлювальних робіт АТ «Київгаз».

У лабораторії передбачений контроль вмісту в повітрі приміщення газів, що досліджуються й кисню та водню переносними газоаналізаторами. Контроль наявності і концентрації цих газів в приміщенні виконується перед початком роботи і періодично (приблизно кожну годину) в процесі роботи.

Для нормалізації процесу хроматографічного аналізу в приміщенні ЛХА передбачаються заходи з метою підтримки мікроклімату – температура в приміщенні 20 ± 2 °С, вологість не більше 80%.

ЛХА забезпечена водою, системою пожежної сигналізації, відводом стоків та електропостачанням від існуючих мереж АТ «Київгаз».

Лабораторія обладнана лабораторними меблями, настільними приладами, комп'ютерними і письмовим столами, засобами пожежогасіння. Вибір лабораторних меблів і різних приладів обумовлений профілем роботи в лабораторії, відповідно до діючих методик, стандартів, технічних умов, нормативів пожежної безпеки [40, 41]. Лабораторні меблі розставляються уздовж стін приміщення з урахуванням

функціонального призначення і зручністю приєднання каналів вентиляції і санітарно-технічних комунікацій.

Передбачене лабораторне устаткування дозволяє забезпечити гнучку організацію робочих місць, зручність монтажу і демонтажу устаткування.

5.3 Техніка безпеки. Протипожежні заходи

При проектуванні лабораторного приміщення виконані вимоги ряду нормативних документів [38 - 46].

Проектована лабораторія розміщується в приміщенні, що відповідає типовим вимогам до лабораторії хроматографічних методів аналізу та вимогам пожежної охорони і безпеки праці. По характеру дослідницьких робіт, проведених з обмеженим одночасним застосуванням не токсичних, не займистих ПГС (РЕГС), що не створюють вибухонебезпечну концентрацію приміщення лабораторії віднесено до категорії «В». Необхідно суворо дотримуватись всіх вимог безпеки, які наведені в експлуатаційній документації засобів вимірювальної техніки, що використовується при проведенні вимірювань.

Генератор водню виконаний в єдиному блоці. Генератор здійснює функцію контролю розгерметизації газових ліній. При виникненні течі в процесі роботи генератор припиняє генерувати водень через хвилину. Генератор має вбудовану систему захисту від розгерметизації газової лінії, яка блокує генератор водню при виникненні течі в системі генератор-хроматограф.

Для запобігання аварійної ситуації при виникненні «пробок» у внутрішніх комунікаціях приладу до сепаратора підключений датчик граничного тиску, спрацьовування якого відбувається при тиску біля 6,5 атм. Одночасно припиняється електроліз і з'являється сигнал про аварійну ситуацію.

У лабораторію хроматографії організована подача стисненого газу-носія – гелію. Балони зі стисненим газом встановлені поза приміщення у металевій шафі.

Шафа має прорізи для провітрювання. Експлуатація, зберігання балонів повинне проводитися відповідно до вимог [38].

Трубопроводи подачі газів до приладів обладнанні запірними клапанами й запобіжним обладнанням, манометрами. Трубопроводи із вуглецевої сталі пофарбовані за два рази емалевою фарбою. Для виключення кидків тиску в газовій лінії, слід використовувати двоступінчате регулювання.

При експлуатації балонів з ПГС (РЕГС) забороняється повністю вибирати газ, який знаходиться в них. Залишковий тиск газу в балоні має бути не менше 0,05 МПа (0,5 кгс/см²).

У процесі проведення хроматографічного аналізу для захисту від тимчасових впливів технологічного процесу необхідно дотримуватись наступних заходів з охорони праці:

- процес проводити при постійно – діючій системі вентиляції, що забезпечує необхідний мікроклімат у приміщенні;
- дотримуватись в роботі інструкції, МВВ (методик виконання вимірювань);
- дотримуватись послідовності операцій при роботі на обладнанні, а саме: вести постійний контроль за ходом роботи хроматографів під час проведення хроматографічного аналізу, станом допоміжного устаткування, трубопровідної магістралі, засобів автоматики і контролю;
- технологічне устаткування, пробовідбірники з ПГС (РЕГС) максимально герметизувати;
- використовувати тільки перевірені капіляри (шланги);
- перед початком роботи перевірити капіляри на знос або слабкість, переконатися, що всі з'єднання надійні і не мають витоків;
- транспортування пробовідбірників проводити за допомогою засобів транспортування з дотриманням правил експлуатації, норм переносу і підняття вантажів;
- підготовку устаткування проводити згідно інструкції по експлуатації хроматографічного комплексу;

- слідкувати за відсутністю ушкоджень ізоляції проводів устаткування;
- не залишати без нагляду включене устаткування.

Приміщення ЛХА обладнується примусовою припливною та витяжною вентиляцією. Припливно-витяжна вентиляція вмикається за ~ 10 хвилин до проведення робіт і вимикається по їх закінченню. Включення вентиляції здійснюється за допомогою пульта, встановленого при вході в приміщення.

Газові хроматографи, генератор газоповітряних сумішей обладнані місцевими витяжними пристроями, розташованими безпосередньо над приладами й приєднаними до витяжної вентиляції приміщення.

У лабораторії передбачений контроль вмісту в повітрі приміщення газів, що досліджуються, кисню та водню переносним газоаналізатором. Контроль наявності і концентрації цих газів в приміщенні виконується перед початком роботи і періодично (кожну годину) в процесі роботи.

Встановлене в лабораторії обладнання є малошумним, що не перевищує припустимий рівень звуку 60 ДБА, зазначений у [47].

Електрообладнання, комунікації, контрольно-вимірювальні прилади, світильники, кабелі, електропроводи, які застосовують під час роботи з ПГС (РЕГС) по виконанню і ступеню захисту, повинні відповідати вимогам розділів 4-5 [45]. Для попередження виникнення й прояву зарядів статичної електрики всі складові частини хроматографічного комплексу, що мають силові ланцюги мають бути заземлені.

Лабораторні меблі й устаткування в приміщенні лабораторії розставлені таким чином, щоб не перешкоджати евакуації людей із приміщення.

При пожежі персонал, спеціалізований на гасінні пожеж, повинен діяти відповідно до плану ліквідації аварії, використовуючи протипожежні засоби гасіння та бути готовим до швидких і ефективних дій по припиненню поширення пожежі, її ліквідації й наданню допомоги людям, які опинились в зоні аварії.

Приміщення лабораторії обладнується первинними засобами пожежогасіння, які повинні бути установлені в легкодоступних місцях, і використовуються для ліквідації вогнищ згоряння, а також пожежогасіння в початковій стадії їх розвитку.

Важливе значення мають:

- здатність обслуговуючого персоналу швидко розібратися в тім, що відбулося;
- виключення неправильних дій працівників під впливом ефекту, що відбувся;
- не повинно допускатися скупчення людей у небезпечній зоні;
- заходи щодо ліквідації пожежі повинні бути чітко визначені;
- дії кожного працівника, а також дії іншого персоналу, прибуття якого слід очікувати у випадку пожежі, повинні бути узгоджені між собою.

При виникненні пожежі або загоранні в приміщенні необхідно закрити вентилі на пробовідбірниках, при можливості винести їх із приміщення.

При загорянні електрообладнання і ізоляції електропроводки необхідно знеструмить обладнання або лінію, після чого гасити загорання вогнегасниками ОУ-5, ОУ-3.

Аварійний стан, який може виникнути при роботі з пробовідбірниками з ПГС, способи його попередження і ліквідації викладені в існуючих інструкціях по охороні праці і нормативних документах.

Для надання працюючим першої медичної допомоги в приміщенні лабораторії повинна бути аптечка, розташована на видному легкодоступному місці.

Аптечка доукомплектується перев'язним матеріалом, індивідуальними перев'язними антисептичними пакетами, джгутом, шинами, настоячкою йоду, нашатирним спиртом, питною содою, 3%-ним розчином перекису водню та іншими медикаментами.

У випадку враження людини чадним газом їй потрібно негайно надати першу допомогу: вивести на свіже повітря, дати вдихнути парів нашатирю (з вати) збризнути обличчя холодною водою.

При ураженні електрострумом звільнити потерпілого від дії шкідливого фактору, оцінити його стан. При відсутності свідомості, пульсу, дихання або при

рідкому та судомному диханні проводиться штучне дихання та зовнішній масаж серця.

В усіх випадках ураження після надання першої до лікарняної допомоги, потерпілому повинна бути терміново надана кваліфікована допомога у найближчому медичному пункті.

Побутове та санітарне обслуговування працюючих забезпечене існуючими на підприємстві побутовими та санітарними приміщеннями.

Робітники даного підприємства повинні проходити медичний огляд при прийомі на роботу і періодичні в терміни установлені МОЗ України від 21.05.07 року №246 «Про затвердження порядку проведення медичних оглядів працівників певних категорій».

Персонал, який обслуговує обладнання, забезпечується засобами індивідуального захисту від впливу шкідливих речовин та факторів (спецодяг та спецвзуття, халат, захисні окуляри, рукавиці робочі і трикотажні) згідно з діючими нормами.

5.4 Розрахунок категорії приміщення за вибухопожежною та пожежною небезпекою

За розрахункову аварійну ситуацію приймається вихід газу з пробовідбірника в приміщення: пробовідбірник об'ємом 2 л (0,002 м³), тиском до 50 кг/см² (4903 кПа), тиском до 50 кг/см² (4903 кПа). Визначення категорії приміщення здійснюється шляхом послідовної перевірки їхньої належності до категорій, які наведені в [44].

Розрахунковий надлишковий тиск вибуху розраховується за формулою:

$$\Delta P = (P_{\max} - P_o) \cdot \frac{m \cdot z}{V_{св} \cdot \rho_n} \cdot \frac{100}{C_{см}} \cdot \frac{1}{K_n}, \text{ кПа}$$

де:

P_{\max} - максимальний тиск вибуху стехіометричної газоповітряної суміші в замкнутому об'ємі – 706 кПа;

P_0 - початковий тиск, 101 кПа;

m - маса газової суміші, яка утворюється внаслідок аварії у приміщенні, кг;

z - коефіцієнт участі горючого у вибуху, для ГГ $z = 0,5$;

$V_{\text{вільний}}$ - вільний об'єм приміщення, м³:

$$V_{\text{вільн.}} = (23,6 \times 2,95) \times 0,8 = 55,7 \text{ м}^3$$

Площа приміщення становить 23,6 м², висота 2,95 м.

ρ_T - густина газу при розрахунковій температурі t_p , кг/м³, визначається по формулі:

$$\rho_T = M / \{V_0(1+0,00367t_p)\}$$

де M - молярна маса, 16,04 кг·кмоль⁻¹;

V_0 - мольний об'єм, 22,413 м³·кмоль⁻¹;

t_p - розрахункова температура, прийнята максимально можлива температура повітря в приміщенні 35 °С.

$$\rho_T = 16,04 / \{22,413(1+0,00367 \cdot 35)\} = 0,63 \text{ кг/м}^3;$$

K_n - коефіцієнт, що враховує негерметичність приміщення та неадіабатичність процесу горіння, $K_n = 3$;

$C_{\text{ст}}$ - стехіометрична концентрація пари, %, який розраховується за формулою:

$$C_{\text{ст}} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot \beta}$$

де:

$$\beta = n_c + \frac{n_n - n_x}{4} - \frac{n_o}{2}$$

β - стехіометричний коефіцієнт кисню в реакції горіння;

n_c, n_n, n_o, n_x - число атомів С, Н, у молекулі метану;

$$\beta = 1 + 4/4 = 2$$

$$C_{ст.} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot 2} = 9,363\%$$

Визначаємо об'єм газу, що вийшов в результаті аварійної ситуації з пробовідбірника об'ємом 2 л:

$$V_{ав.} = V_a, \text{ м}^3, \text{ де:}$$

V_a - об'єм газу, який вийшов з пробовідбірника, м^3 ;

$$V_a = 0,01PV, \text{ де:}$$

P – тиск в пробовідбірнику, кПа;

V - об'єм пробовідбірника, м^3

$$V_a = 0,01 \times 4903 \times 0,002 = 0,098 \text{ м}^3$$

Визначаємо масу газу, що надійшов при розрахунковій аварії, визначається за формулою:

$$m = V_{ав.} \rho_r, \text{ де:}$$

$V_{ав.}$ - об'єм газу, який надійшов в приміщення в результаті аварії, м^3 ;

ρ_r - густина газу при розрахунковій температурі, $\text{кг}/\text{м}^3$

$$m = 0,098 \times 0,63 = 0,062 \text{ кг}$$

Надлишковий тиск вибуху:

$$\Delta P = (706 - 101) \cdot \frac{0,062 \cdot 0,5}{55,7 \cdot 0,63} \cdot \frac{100}{9,36} \cdot \frac{1}{3} = 1,9 \text{ кПа}$$

Оскільки надлишковий тиск вибуху ΔP не перевищує 5 кПа – приміщення лабораторії не належить до вибухопожежонебезпечної категорії «А».

У зв'язку з тим, що в приміщенні присутні тверді, горючі матеріали (столи, стільці, шафи) приміщення лабораторії хроматографії належить до пожежонебезпечної категорії «В».

6. Екологія

Багато видів господарської діяльності загалом та використання природного газу в побуті і виробництві зокрема супроводжується викидами в атмосферу забруднюючих речовин. В свою чергу, багато газоподібних речовин які сильно впливають на природу і призводять до змін клімату відносять до парникових газів.

В даному розділі проводиться оцінка викидів парникових газів, таких як діоксин вуглецю та оксиди азоту, в процесі горіння природного газу та його сумішей з воднем. Коротко розглядаються методи зниження викидів CO_2 і NO_x .

6.1 Утворення оксидів азоту при згорянні палив.

У процесі окислення палива більша частина вуглецю викидається безпосередньо в атмосферу у вигляді CO_2 , а також утворюються сполуки сірки, N_2O , NO , NO_2 . Три останні об'єднують під загальною формулою NO_x . Частка NO_2 та N_2O складає біля 5% від усіх утворених NO_x і нею зазвичай нехтують.

Сполуки азоту утворюються в процесі спалювання при високих температурах через окислення азоту, що входить до складу повітря. Кількість утворюваних сполук азоту залежить від співвідношення кількостей палива та повітря і температури горіння. Чим температура горіння вища тим більше утворюється сполук азоту.

Відповідно Кіотському протоколу [5] до парникових газів відносять шість основних сполук: вуглекислий газ, метан, фтор вуглеводні, гексафотрид сірки, закис азоту. Найбільший внесок дають CO_2 , CH_4 , N_2O . Зазвичай інвентаризація викидів та їх облік проводиться за цими трьома показниками. Кожний з цих трьох газів характеризується різною парниковою активністю і тому в різному ступені впливає на створення парникового ефекту. Тому для спрощення обліку викидів парникових газів підбивається підсумок загального об'єму викидів через еквівалентні об'єми вуглекислого газу, котрий є найменш парниково-активним. З цією метою введена умовна одиниця еквівалента вуглекислого газу – потенціал глобального потеплення

(ПГП). Для CO_2 ПГП = 1, для CH_4 = 25, для N_2O = 298. Тобто, викид одного кілограма закису азоту еквівалентний 298 кілограм діоксиду вуглецю.

NO утворюються за трьома різними механізмами:

- а) Термічний NO, що утворюється при реакції молекулярного азоту і кисню при високій температурі.
- б) Паливний NO, що утворюється з азоту палива.
- в) NO, що утворюється в результаті реакції молекулярного азоту і вуглеводневих радикалів у фронті полум'я (Prompt-механізм).

При спалюванні газозводневих сумішей NO утворюється за термічним механізмом, який був запропонований Зельдовичем Я. Б., що враховує окислення азоту повітря при температурі вище 1800 K. Формування термічного NO сильно залежить від «пікової» температури полум'я і наявності кисню в зонах високої температури. Після утворення атомарного кисню починається процес окислення атмосферного азоту.

Горіння вугілля, мазуту, природного газу та особливо водню дають високу температуру полум'я, що є причиною високого вмісту термічного NO_x . Для зниження NO_x в мазутних і газових печах охолоджені димові гази повертають назад до камери згоряння або створюють завихрення полум'я для утворення рециркуляційної зони у яку подають продукти згоряння. Обидва способи спрямовані на зниження температури спалаху і зменшення надлишку повітря. Використання паливних сумішей, наприклад вугілля і деревини, дозволяє знизити сумарну емісію оксидів азоту за рахунок зниження «піків» температури, що сприяє зменшенню утворення термічного оксиду азоту та зменшення утворення оксидів азоту по паливному механізму за рахунок зменшення сумарного вмісту азоту в паливі. Зменшення сумарного вмісту азоту в паливі досягається заміною частини вугілля на деревину, яка має в своєму складі незначний вміст азоту.

6.2 Методи зниження викидів оксидів азоту

Для зниження викидів NO_x в процесах горіння найбільш поширеними є:

Організація процесів горіння:

а) закрутка потоку — впливає на розширення течії, процеси перемішування і загасання швидкості в потоці, на розміри і форму, стійкість полум'я і інтенсивність горіння.

б) рециркуляція частини димових газів — частина відпрацьованих газів потрапляє в камеру згорання як баласт, що викликає зниження максимальної температури горіння і, як наслідок, зменшення викидів оксидів азоту, що утворюються при високих температурах і є одними з найбільш токсичних речовин.

в) двостадійне спалювання — у даному випадку в первинну зону горіння подається повітря менше, ніж це теоретично необхідно для повного спалювання палива ($\alpha = 0,8 - 0,95$). У цій зоні відбувається неповне горіння палива з частковою його газифікацією при зниженій температурі і, отже, зниженому вмісту оксидів азоту. У вторинну зону подається чиста або збіднена паливом суміш для допалювання продуктів неповного згорання. Процес горіння в його останній стадії відбувається при нижчій температурі.

г) reburning (трьох-стадійне спалювання) — у даному випадку у первинній зоні спалюється 70 – 85 % всього палива з надлишком повітря близьким до одиниці або нижче ($\alpha = 0,9 - 1$). У цій зоні відбувається неповне горіння палива з частковою його газифікацією при зниженій температурі і, отже, зниженому вмісту оксидів азоту. У вторинну зону подається решта палива (15 – 30 %) з надлишком повітря значно нижче одиниці ($\alpha \ll 1$). У третю зону подається решта повітря (15 – 25 %) з метою допалювання продуктів хімічного і механічного недопалу, утворених в попередніх зонах.

- Очищування продуктів згорання.

а) Селективне некаталітичне відновлення – засноване на реакції відновлення оксидів NO_x амоніаком до азоту і води: $4 \text{NO} + 4 \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ та

$2 \text{NO}_2 + 4 \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$.

Реакції проходять на поверхні каталізатора за температури вище $232\text{ }^{\circ}\text{C}$ і в надлишку кисню. До найбільш поширених каталізаторів відносяться оксид V_2O_5 , нанесений на поверхню TiO_2 (ефективна температура $300 - 450\text{ }^{\circ}\text{C}$), молекулярні цеоліти ($300 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$), а також дорогоцінні метали ($200-300\text{ }^{\circ}\text{C}$), які однак застосовуються досить рідко через велику ймовірність їхнього отруєння.

б) Неселективне каталітичне відновлення — проводиться за участі водню, вуглеводнів, монооксиду вуглецю в умовах недостатньої кількості кисню. У присутності каталізатора оксиди NO_x відновлюються CO до азоту і CO_2 . В якості каталізатору найчастіше застосовують суміш родію і платини, також використовуються матеріали на основі паладію. Температурний режим відновлення — $350 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, із найбільш ефективним проміжком $426 - 650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Зазвичай ступінь перетворення NO_x складає близько $80 - 95\%$. До основних проблем цього методу відносять отруєння каталізаторів домішками сірки та фосфору, і слабку урегульованість процесу. Але очистка продуктів згоряння надзвичайно дорога, рециркуляція частини димових газів, двостадійне спалювання, reburning (тристадійне спалювання) — потребують досить складної модифікації котла та/або конструювання котла спеціальної геометричної форми (на reburning потрібен дуже високий котел).

6.3 Парникові викиди при спалюванні газоводневої суміші

Проведемо приблизний підрахунок змін кількості викидів парникових газів при частковій заміні природного газу “зеленим воднем”.

Відомо [16], що у 2019 році в Україні загалом було спожито близько 29,8 мільярдів м³ природного газу. Також відомо, що при спалюванні одного м³ природного газу утворюється ~2 кг CO₂ та ~0,011 кг NO_x. Таким чином, за 2019 рік утворено 59600000 тон CO₂ та 327800 тон NO_x, що еквівалентно 157284400 тон у еквіваленті вуглекислого газу.

Припустімо, що сім відсотків (див. попередні розділи) об’єму газу замінено на водень, а також, що при згорянні водню утвориться така ж сама кількість NO_x, що і при спалюванні природного газу. Картина зміниться наступним чином: утворилося 55428000 тон CO₂ та знову ж 327800 тон NO_x, що еквівалентно 153112400 тон у еквіваленті вуглекислого газу. Різниця складає 417200 тон або 2,65 %.

Таким чином, використання газоводневих сумішей (з часткою водню до 7%) у якості традиційного палива не вирішує проблему викидів парникових газів, тому, що при спалюванні водню з повітрям утворюється оксиди азоту. Індекс глобального потепління NO_x становить 298 за, що у 298 разів сильніше ніж у CO₂.

Слід додати, що екологічний потенціал “зеленого водню” навряд чи вдасться реалізувати простим заміщенням викопного палива на водень. Ймовірним виходом буде відхід від традиційних методів спалювання водню в котлах та перехід до більш технологічних рішень, таких як паливні елементи [1].

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 прямо-пропорційно 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 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.

Список літератури

1. Turgut, M. Gür. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 54, 1-64;
2. International Energy Outlook 2013, U.S. Energy Information Administration report DOE/EIA-0484, 2013, (URL: <http://www.eia.gov/forecasts/archive/ieo13/>);
3. Zhang X, Myhrvold NP, Caldeira K, Key factors for assessing climate benefits of natural gas versus coal electricity generation, *Environ. Res. Lett.* 2014; 9: 114022-1 – 114022-8;
4. Дослідження в інфографіці «Енергетична галузь в Україні», «ТОП ЛІД», 2018;
5. United Nations. Kyoto protocol. 1997.
URL:<https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>.
6. United Nations. Paris agreement. 2015.
URL:https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf.
7. Hengeveld E.J., W.J.T. van Gemert, Bekkering J., Broekhuis A.A., When does decentralized production of biogas and centralized upgrading and injection into the natural gas grid make sense?, *biomass and bioenergy*, 2014, 67, 363 – 371.
8. Sapienza, M. Analysis and modelling of natural gas grids in presence of biomethane and hydrogen injections, 2022.
9. Пилипенко Р.А., Цветков С.В., Логвиненко Д.М., 2021, Взаємозаміщення природного газу та сумішей технологічних газів, *Енерготехнології та ресурсозбереження*, 2022, №1, 24-32.
10. Вольчин І.А., Ясинецький А.О., Пшибильські В.Я., Екологічні аспекти ролі «зеленого» амоніаку в енергетиці України, *Енерготехнології та ресурсозбереження*, 2022, №2, 76-81.
11. Li J., Lai S., Chen D., Wu R., Kobayashi N., Deng L. and Huang H. (2021). A Review on Combustion Characteristics of Ammonia as a Carbon-Free Fuel. *Front. Energy Res.* 2021. 9: 760356. DOI: 10.3389/fenrg.2021.760356.

12. Momirlan M, Veziroglu TN., The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *Int J Hydrogen Energy*, 2005;30:795-802.
13. M. W. Melaina, O. Antonia, and M. Penev, Blending hydrogen into natural gas pipeline networks: a review of key issues, 2013, *Contract* 303:275–3000. URL: <https://doi.org/10.2172/1068610>.
14. Dolci F, Thomas D, Hilliard S, Fernandez Guerra C, Hancke R, Ito H, Jegoux M, Kreeft G, Leaver J, Newborough M, Proost J, Robinius M, Weidner E, Mansilla C, Lucchese P. Incentives and legal barriers for power-to-hydrogen pathways: an international snapshot. *Int J Hydrogen Energy*, 2019;44:11394-401.
15. Кириченко В.І., Кириченко В.В., Нездоровін В.П., Проблеми водню, водневої та атомно-водневої енергетики: фізико-хімічні та технологічні аспекти, техніко-економічний аналіз (Огляд), *Енерготехнології та ресурсозбереження*, 2021, №3, 20-40.
16. Никоноров О., Роль газотранспортної інфраструктури України в розвитку водневої енергетики, *Нетрадиційні технології та енергоефективність*, 2020, №5, 3 – 8.
17. Сорока Б.С., П'яних К.Є., Згурський В.О., Горупа В.В., Кудрявцев В.С., Енергетичні та екологічні характеристики побутових газових приладів при використанні метано-водневої суміші паливного газу, *Нетрадиційні технології та енергоефективність*, 2020, №6, 3 – 13.
18. Юрженко М.В., Ковальчук М.О., Демченко В.Л., Пилипеко А.М., Гусакова К.Г., Жук Г.В., Вербовський В.С., Гопаченко О.В., Гоцик І.А., Вплив газових сумішей водню з метаном на експлуатаційні та теплофізичні характеристики поліетиленових труб діючих газорозподільних мереж України, *Енерготехнології та ресурсозбереження*, 2023, №2, 96-107.
19. Кодекс Газорозподільних Систем, ЗАТВЕРДЖЕНО Постанова Національної комісії, що здійснює державне регулювання у сферах енергетики та комунальних послуг 30.09.2015 № 2494.

20. Кодекс Газотранспортної Систем ЗАТВЕРДЖЕНО Постанова Національної комісії, що здійснює державне регулювання у сферах енергетики та комунальних послуг 30.09.2015 № 2493.
21. ДСТУ ISO 13686:2015 Природний газ – показники якості Наказ від 22.06.2015 № 61 Про прийняття нормативних документів України, гармонізованих з міжнародними та європейськими нормативними документами, національних стандартів України, скасування нормативних документів України та міждержавних стандартів в Україні.
22. ДСТУ EN 16726:2019 Газова інфраструктура. Якість газу. Група Н. Наказ від 29.12.2020 № 510 Про прийняття національного стандарту.
23. Mayrhofer, M., Koller, M., Seemann, P., Prieler, R., & Hochenauer, C. Assessment of natural gas/hydrogen blends as an alternative fuel for industrial heat treatment furnaces. *International journal of hydrogen energy*, 2021, 46 (41), 21672-21686.
24. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1850-20#Text> (дата звернення: 06.11.2023) Про внесення змін до деяких законів України щодо запровадження на ринку природного газу обліку та розрахунків за обсягом газу в одиницях енергії.
25. ДСТУ ISO 13443:2015 Природний газ. Стандартні умови. Наказ від 22.06.2015 № 61 Про прийняття нормативних документів України, гармонізованих з міжнародними та європейськими нормативними документами, національних стандартів України, скасування нормативних документів України та міждержавних стандартів в Україні.
26. ДСТУ ISO 13734:2015 Природний газ. Органічні сполуки, які використовують як одоранти. Вимоги та методи випробування. Поправка № 1. К.: 2019.
27. ГОСТ 5542:1987 “Газ для комунально-бытового назначения”.
28. Proekt Postanova KМУ “ Pro zatverdzhennia Tekhnichnoho rehlamentu pryrodnoho hazu” (дата звернення: 06.11.2023) URL: http://mpe.kmu.gov.ua/minugol/control/uk/publish/article?art_id=245366216&cat_id=167475.

29. Карп І.М. Водень: Властивості, виробництво та особливості використання. Енерготехнології та ресурсозбереження. 2020. № 2. С. 4–12.
30. Gultekin Akay R., Bayrakceken Yurtcan A. Di-rect Liquid Fuel Cells: Fundamentals, Advances and Fu-tur. World-alle lanquaes, 2020. 328 pp.
31. ДСТУ ISO 10715:2009 «Природний газ. Настанови щодо відбирання проб», затвердженим наказом Державного комітету України з питань технічного регулювання та споживчої політики від 30 грудня 2009 року № 485.
32. ДСТУ ISO 6974-3:2007 Природний газ. Визначення складу із заданою невизначеністю методом газової хроматографії. Частина 1. Настанови щодо спеціалізованого аналізування (ISO 6974-1:2000, IDT), Наказ від 24.12.2007 № 386 Про затвердження національних стандартів України, скасування нормативних документів та внесення зміни до наказу Держспоживстандарту.
33. ДСТУ EN ISO 6976:2020 Природний газ. Обчислення теплоти згоряння, густини, відносної густини та числа Воббе на основі компонентного складу (EN ISO 6976:2016, IDT; ISO 6976:2016, IDT), Наказ від 29.12.2020 № 524 Про прийняття та скасування національних стандартів.
34. Енін П.М., Гришко Г.Г., Предун К.М. Газопостачання населених пунктів і об'єктів природним газом. Навчальний посібник. – К.: Логос, 2002. – 198 с.
35. Вимоги до роботодавців стосовно забезпечення безпечного виконання робіт у потенційно вибухонебезпечних середовищах, ЗАТВЕРДЖЕНО Наказ Міністерства енергетики та вугільної промисловості України 05.06.2013 № 317.
36. ДБН В.2.5-20:2018 Газопостачання. Наказ від 15.11.2018 № 305 Про затвердження ДБН В.2.5-20:2018 Газопостачання.
37. МВВ 081/12-31-99 "Методика виконання вимірювань об'ємної частки компонентів мікродомішок природного газу у газоповітряних сумішах хроматографічним методом" Розроблена НППЦ "Аверс-Україна", 1999, 20 с.
38. НПАОП 0.00-1.81-18 "Правила охорони праці під час експлуатації обладнання, що працює під тиском" Наказ міністерства соціальної політики України №333 від 05.08.2018.

39. НПАОП 0.00-1.27-09 "Правила з безпечної експлуатації систем вентиляції у хімічних виробництвах" Державний комітет України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду Наказ від 05.10.2009 р. № 164 "Про затвердження Правил з безпечної експлуатації систем вентиляції у хімічних виробництвах".
40. НПАОП 73.1-1.11-12. "Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях", Міністерство надзвичайних ситуацій України, наказ №1192 від 11.09.2012.
41. НАПБ А.01.001-2004 "Правила пожежної безпеки України", Міністерство України з питань надзвичайних ситуацій, наказ №126 від 19 жовтня 2004 року.
42. ДБН В.2.2-28:2010 "Будинки і споруди. Будинки адміністративного та побутового призначення" Наказ від 30.12.2010 № 570 Про затвердження ДБН В.2.2-27:2010 Будинки і споруди. Будинки адміністративного та побутового призначення.
43. ДБН В.1.1-7:2016 "Пожежна безпека об'єктів будівництва. Загальні вимоги" Наказ від 31.10.2016 № 287 Про затвердження ДБН В.1.1-7:2016 Пожежна безпека об'єктів будівництва. Загальні вимоги.
44. ДСТУ Б В.1.1-36:2016 "Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою" Наказ від 15.06.2016 № 158 Про прийняття національного стандарту ДСТУ Б В.1.1-36:2016 Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою.
45. НПАОП 40.1-1.32-01 "Правила будови електроустановок. Електроустаткування спеціальних установок" Наказ від 21.06.2001 № 272 Про затвердження Правил будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок.
46. ДНАОП 0.00-1.29-97, "Правила захисту від статичної електрики" Наказом Державного комітету України по нагляду за охороною праці від 22. 04. 97 № 103.
47. ДСН 3.3.6.037-99 «Санітарні норми виробничого шуму ультразвуку та інфразвуку», Міністерство охорони здоров'я N 37 від 01.12.99.

48. Wieser M.E., Berglund M. Atomic weights of the elements 2007. *Pure Appl. Chem.* 2009, 81 (11) pp. 2131—2156.
49. ISO 20765-2 Natural gas — Calculation of thermodynamic properties — Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application.
50. Kunz O., Klimeck R., Wagner W., Jaeschke M. The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures, GERG Technical Monograph TM-15. 2007, 535p.
51. Picard A., Davis R.S., Gläser M., Fujii K. Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007). *Metrologia.* 2008, 45 pp. 149—155.

Додатки

Додаток А.1 Газова стала. Значення молярної газової сталої R (разом зі стандартною непевністю) взято з актуальної рекомендації [33], і його подано в таблиці А.1.

Таблиця А.1 — Молярна газова стала

Молярна газова стала R , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	Стандартна непевність $u(R)$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
8,3144621	0,0000075

Атомна маса, в кг · кмоль⁻¹, кожного з елементів (вуглець, водень, азот, кисень та сірка) потрібна для обчислення за формулою (2.25). Значення атомної маси треба брати з рекомендацій IUPAC 2007 [48], і їх подано в таблиці А.2. Детальніше атомні маси розглянуто в ISO/TR 29922.

Таблиця А.2 — Атомні маси елементів

Елемент	Атомна маса, A , кг · кмоль ⁻¹	Стандартна непевність, $u(A)$, кг · кмоль ⁻¹
Вуглець C	12,010700	0,000400
Водень H	1,007940	0,000035
Азот N 14,	67,000000	0,000100
Кисень O	15,999400	0,000150
Сірка S	32,065000	0,002500
Гелій He	4,002602	0,000001
Неон Ne	20,179700	0,000300
Аргон Ar	39,948000	0,000500

Додаток А.3 Властивості сухого повітря. Значення молярної маси сухого повітря зафіксованого стандартного компонентного складу, заокруглене до п'ятого знака після коми, треба брати таким, що дорівнює поданому в таблиці А.3 [33].

Таблиця А.3 — Молярна маса сухого повітря

Молярна маса M_{air} , кг · кмоль ⁻¹	Стандартна непевність $u (M_{\text{air}})$, кг · кмоль ⁻¹
28,96546	0,00017

Подану стандартну непевність отримано лише з відомих непевностей молярних мас компонентів. Непевності складу ніяк не враховано, тобто склад повітря для цих обчислень вважають точним. Значення коефіцієнта реального газу для сухого повітря стандартного компонентного складу для кожних із чотирьох загальноприйнятих стандартних умов вимірювання об'єму треба брати такими, що дорівнюють поданим в таблиці А.4.

Таблиця А.4 — Коефіцієнт реального газу для сухого повітря за різних стандартних умов

Стандартні умови		Коефіцієнт реального газу Z_{air}	Стандартна непевність $u (Z_{\text{air}})$
0 °С,	101,325 кПа	0,999419	0,000015
15 °С,	101,325 кПа	0,999595	0,000015
15,55 °С,	101,325 кПа	0,999601	0,000015
20 °С,	101,325 кПа	0,999645	0,000015

Кожне із цих значень обчислено за рівнянням GERG-2004, поданим у [49] та [50]. Для трьох вищих температур значення збігаються з тими, що їх дає новіше рівняння CIPM-2007 [51], у межах 2—3 мільйонних часток, але це рівняння не застосовне для температури 0 оС. Значення стандартної непевності взято безпосередньо з [51].

Додаток А.4 Стандартна ентальпія випаровування води. Стандартну ентальпію випаровування води потрібно знати для кожних з п'яти загальноприйнятих стандартних умов згорання, щоб можна було легко обчислити різницю між вищою та нижчою (молярною) теплотою згорання ідеального газу для кожного компонента.

Таблиця А.5 — Стандартна ентальпія випаровування води

Температура, °С	Ентальпія випаровування L° , кДж · моль ⁻¹	Стандартна непевність $u(L^\circ)$, кДж · моль ⁻¹
0	45,064	0,004
15	44,431	0,004
15,55	44,408	0,004
20	44,222	0,004
25	44,013	0,004

Додаток Б.1 — Величини

Познака	Назва	Одиниця
A	атомна маса	кг · кмоль ⁻¹
a	число атомів вуглецю в узагальненій хімічній формулі $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
b	число атомів водню в узагальненій хімічній формулі $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
c	число атомів азоту в узагальненій хімічній формулі $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
D	густина	кг · м ⁻³
d	число атомів кисню в узагальненій хімічній формулі $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
e	число атомів сірки в узагальненій хімічній формулі $C_aH_bN_cO_dS_e$	—
F	функція, що генерує властивість Y	—
G	відносна густина	—
Hc	молярна теплота згоряння	кДж · моль ⁻¹
Hm	масова теплота згоряння	МДж · кг ⁻¹
Hv	об'ємна теплота згоряння	МДж · м ⁻³
k	коефіцієнт охоплення	—
L	молярна ентальпія випаровування води	кДж · моль ⁻¹
M	молярна маса	кг · кмоль ⁻¹
N	кількість компонентів у суміші	—
n	кількість визначених величин у сукупності значень	—

p	тиск (абсолютний)	кПа
q	точна вхідна величина для обчислювання Y	(залежно від величини)
R	універсальна газова стала	Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
r	коефіцієнт кореляції	—
s	коефіцієнт підсумовування	—
T	термодинамічна (абсолютна) температура	К
t	температура за шкалою Цельсія	°С
U(Y)	розширена непевність величини Y	(залежно від величини)
u(Y)	стандартна непевність величини Y	(залежно від величини)
V	молярний об'єм	м ³ · моль ⁻¹
W	число Воббе	МДж · м ⁻³
x	молярна частка	—
Y	загальна (не зазначена конкретно) фізична властивість	(залежно від величини)
y	неточна вхідна величина для обчислювання Y	(залежно від величини)
Z	коефіцієнт реального газу	—

Додаток Б.2 — Підрядкові індекси

G	вища (теплота згоряння або число Воббе)
i	порядковий номер, ідентифікатор компонента
j	порядковий номер, ідентифікатор компонента
k	порядковий номер
m	порядковий номер
N	нижча (теплота згоряння або число Воббе)
n	порядковий номер
air	повітря
0	стандартне (базове) значення (тиску)
1	стандартний стан для горіння
2	стандартний стан для вимірювання об'єму
o	стан ідеального газу (надрядковий індекс)

Додаток В.1 — Нижня і верхня концентраційні межі поширення полум'я горючих газів і парів горючих рідин (за температури 20 °С).

№	Речовина	Нижня концентраційна межа	Верхня концентраційна межа
		% за об'ємом	% за об'ємом
1	Бутан	1,8	8,5
2	Водень	4,09	80,0
3	Гексан	1,24	6,0
4	Етан	3,07	14,95
5	Метан	5,28	15,4
6	Пентан	1,47	8,0
7	Пропан	2,31	9,5

Додаток Г.1 — Слайди електронної презентації