

ВИМІРЮВАННЯ, КОНТРОЛЬ І ТЕХНІЧНА ДІАГНОСТИКА

УДК 681.12

ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКІСНОГО ВМІСТУ КОМПОНЕНТІВ ПАРОВОЇ ФАЗИ СУМІШІ СКРАПЛЕНОГО НАФТОВОГО ГАЗУ

Й.Й. Білинський, Б.П. Книш

Вінницький національний технічний університет; 21012, м. Вінниця, вул. Хмельницьке шосе, 95,
тел.: (0432) 272224, e-mail: tutmos-3@i.ua

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

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

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

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

The method for determination of the quantitative content of the vapor phase components of the liquefied petroleum gas mixture was proposed, thus, allowing improving the overall accuracy by taking into account not only the quantity of propane and butane, but also hydrocarbon admixtures that have a negative effect on the liquefied petroleum gas and process equipment. The performed simulation allowed evaluating the effect of temperature and pressure on the measurement results of the quantitative content of the vapor phase components of the liquefied petroleum gas.

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

Вступ

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

Варто відзначити, що в зимовий і літній час співвідношення в суміші пропан-бутан різне: зимовий варіант пального складає 70/30; літній варіант – 50/50 або 60/40. Це пояснюється тим, що за низьких температур навколишнього середовища тиск пропану вищий, ніж у бутану, тому випаровуваність його вища, що гарантує безперебійну подачу газу в сильні морози [3]. Бутан, вартість якого менша ніж в пропану, випаровується менш інтенсивно, тоб-

то за високих температур навколишнього середовища знижується ризик виникнення високого тиску [4].

Крім суміші пропан-бутан в скрапленому нафтовому газі присутня незначна частка вуглеводних домішок (етилен, пропілен, бутилен, амілен, гексилен, гептилен), довготривалий вплив яких погіршує роботу технологічного обладнання та з часом може призвести до виходу його з ладу. Це пов'язано з недостатньою розчинністю цих домішок (етилен, пропілен, бутилен) та активним окисненням (амілен, гексилен, гептилен) [5], тому, постійне визначення кількісних складових скрапленого нафтового газу є надзвичайно важливим актуальним завданням.

Існує ряд методів і засобів визначення кількісного вмісту парової фази скрапленого

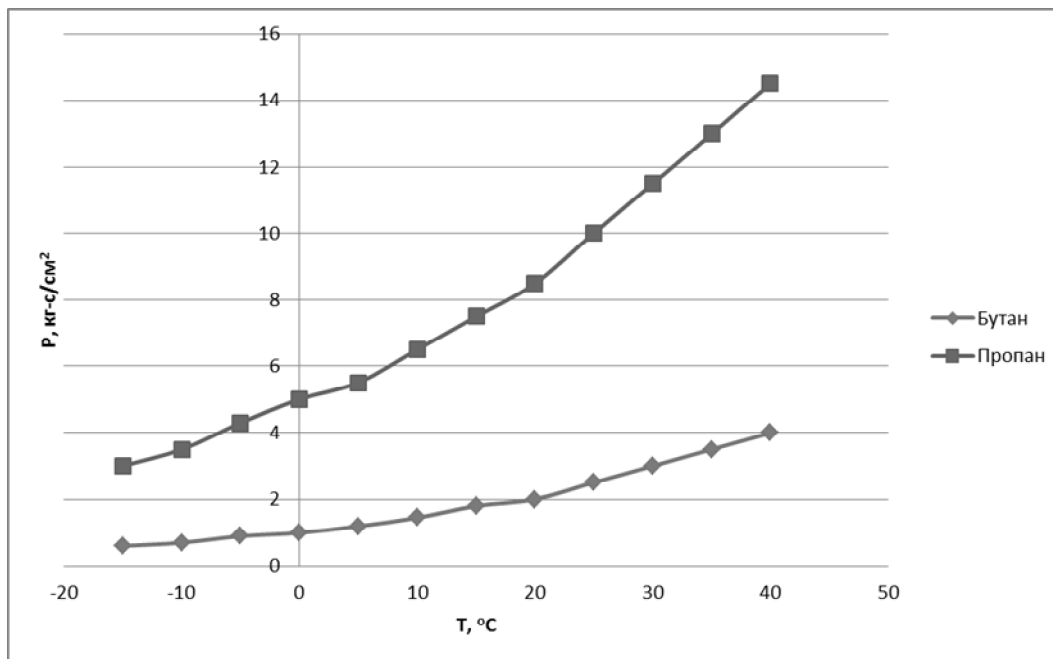


Рисунок 1 – Залежність абсолютного тиску бутану і пропану від температури

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

Метою роботи є розробка методу визначення кількісного вмісту компонентів парової фази суміші скрапленого нафтового газу у різних температурних режимах.

Основна частина

Для систем газозабезпечення найбільш придатним є технічний пропан (C_3H_8), оскільки він має високу пружність парів за температури до $-35^\circ C$ (температура кипіння пропану за атмосферного тиску становить $-42,1^\circ C$). Навіть за низьких температур з балону легко відбирати потрібну кількість парової фази в умовах природного випаровування. Це дозволяє встановлювати газові балони зі скрапленим пропаном на вулиці узимку і відбирати парову фазу за низьких температур.

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

Тиск чистого пропану чи бутану, а також їх суміш суттєво залежать від температури [11]. З підвищенням температури тиск збільшується. Залежність абсолютного тиску бутану та пропану від температури зображена на рис. 1.

Як бачимо, залежність абсолютного тиску бутану є практично лінійною в діапазоні температур від $-15^\circ C$ до $15^\circ C$ та від $20^\circ C$ до $40^\circ C$, для пропану – від $5^\circ C$ до $20^\circ C$ та від $20^\circ C$ до $40^\circ C$, що полегшує процес визначення вмісту складових скрапленого газу.

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

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

де k_1, k_2, k_3 – кількісний вміст пропану, бутану та вуглеводних домішок відповідно;

P_1, P'_1, P''_1 – тиски пропану за температур T_1, T_2, T_3 відповідно;

P_2, P'_2, P''_2 – тиски бутану за температур T_1, T_2, T_3 відповідно;

P_3, P'_3, P''_3 – тиски вуглеводневих домішок за температур T_1, T_2, T_3 відповідно;

P, P', P'' – тиски скрапленого нафтового газу за температур T_1, T_2, T_3 відповідно.

Розв'язком системи рівнянь (1) є кількісний вміст пропану, бутану та вуглеводних домішок k_1, k_2, k_3 відповідно

$$\left\{ \begin{aligned} k_1 &= \left\{ (P_3''P' - P_3'P'')(P_3'P_2 - P_3P_2') - \right. \\ &\quad \left. - (P_3'P - P_3P')(P_3''P_2' - P_3'P_2'') \right\} \times \\ &\quad \times \left\{ (P_3'P_1' - P_3'P_1'')(P_3'P_2 - P_3P_2') - \right. \\ &\quad \left. - (P_3'P_1 - P_3P_1'')(P_3''P_2' - P_3'P_2'') \right\}^{-1}, \\ k_2 &= \frac{P_3'P - P_3P'}{P_3'P_2 - P_3P_2'} - k_1 \frac{P_3'P_1 - P_3P_1'}{P_3'P_2 - P_3P_2'}, \\ k_3 &= 1 - k_1 - k_2. \end{aligned} \right. \quad (2)$$

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

Для скраплених нафтових газів, які термодинамічно подібні, наведено рівняння стану, записані в наведених параметрах

$$(P_{np} = \frac{P}{P_0} = \pi; \quad V_{np} = \frac{V}{V_0} = \varphi; \quad T_{np} = \frac{T}{T_0} = \tau, \quad \text{де}$$

P_0 – критичний тиск, потрібний для скраплення газу при критичній температурі, V_0 – критичний об'єм, що відповідає критичній температурі, T_0 – критична температура, при підвищенні якої газ не може бути скраплений підвищенням тиску. Закони газового стану справедливі тільки для ідеального газу, тому в технічних розрахунках, пов'язаних з реальними газами, їх використовують в межах $P - 2 - 10 \cdot 10^{-5}$ н/м², T – більше 0° С, V – питомий об'єм (визначається за допомогою коефіцієнтом стиснення (ступінь відхилення від законів ідеальних газів)), для насичених вуглеводних газів (суміш рідкої і парової фази) $P_{np} = P/P_0 < 0.5$ при будь-яких $T_{np} = T/T_0$), мають однаковий ви-

гляд. Найбільш відомим і застосовним рівнянням стану для реальних речовин є рівняння Ван-дер-Ваальса [12]:

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

де a і b – константи, які відповідають певній речовині,

$$a = \frac{27 RT^2}{64 P_0}; \quad b = \frac{1 RT}{8 P_0}.$$

Таким чином, рівняння відповідних станів:

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

Звідси тиск скрапленого нафтового газу за температури T описується як

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

Використовуючи вираз (5), тиски пропану за температур T_1, T_2, T_3 відповідно можна описати таким чином:

$$\left\{ \begin{aligned} P_1 &= \frac{8 P_{01} RT_1 - \frac{27 RT_1^2}{8 V} + \frac{27 R^2 T_1^3}{64 P_{01} V^2}}{8 P_{01} V - RT_1} \\ P_1' &= \frac{8 P_{01} RT_2 - \frac{27 RT_2^2}{8 V} + \frac{27 R^2 T_2^3}{64 P_{01} V^2}}{8 P_{01} V - RT_2} \\ P_1'' &= \frac{8 P_{01} RT_3 - \frac{27 RT_3^2}{8 V} + \frac{27 R^2 T_3^3}{64 P_{01} V^2}}{8 P_{01} V - RT_3} \end{aligned} \right., \quad (6)$$

де P_{01} – критичний тиск пропану.

Тиски бутану за температур T_1, T_2, T_3 відповідно, використовуючи вираз (5), можна описати таким чином

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

де P_{02} – критичний тиск бутану.

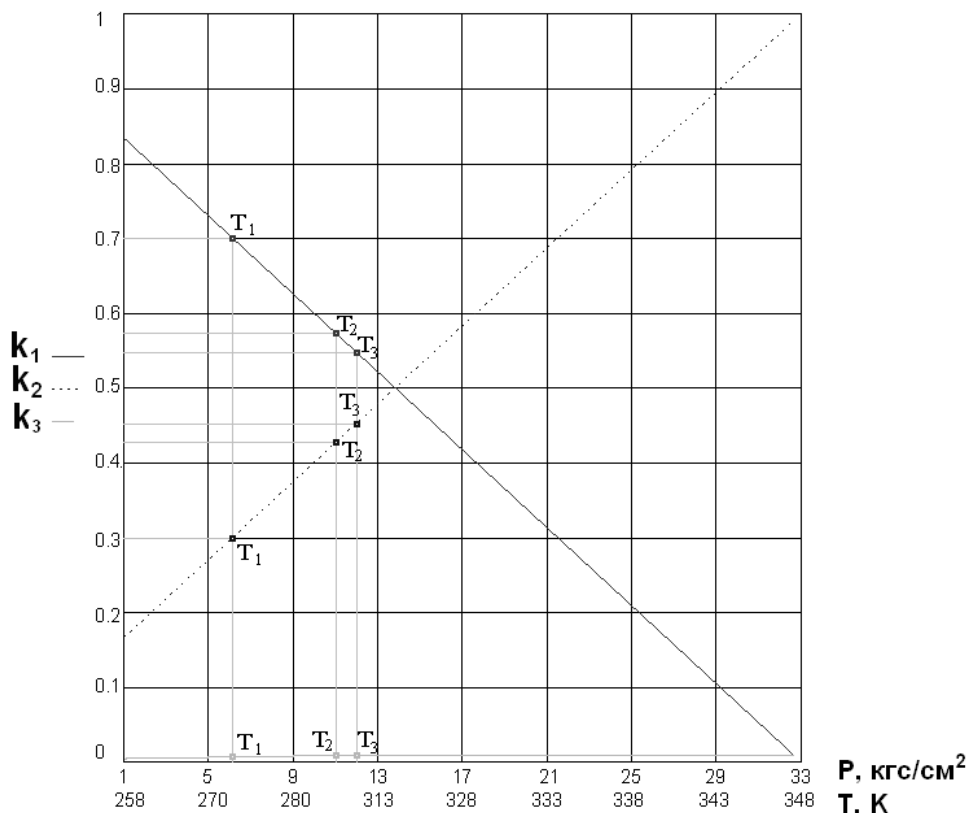


Рисунок 2 – Кількісний вміст пропану k_1 , бутану k_2 та вуглеводних домішок k_3 скрапленого нафтового газу в умовах зміни температури T

Використовуючи вираз (5), тиски вуглеводневих домішок за температур T_1, T_2, T_3 відповідно можна описати таким чином

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

де P_{03} – критичний тиск вуглеводневих домішок.

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

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

У суміші скрапленого нафтового газу кількісний вміст пропану k_1 в умовах зміни тиску P має тенденцію до падіння в той самий час, коли при аналогічній зміні кількісний вміст бутану k_2 зростає. Зміна кількісного вмісту вуглеводневих домішок k_3 є незначною, однак її варто враховувати. Причому не лише тиск P , але і відповідні значення температури T , залежать від співвідношення сполук. На рисунку виділено температурні значення – 273 К (T_1), 288 К (T_2), 303 К (T_3), які за відповідних співвідношень пропану та бутану відповідають зимовому варіанту пального – 70/30 (T_1) і літньому – 60/40, 50/50 (T_2, T_3).

Висновок

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

Література

- 1 Рачевский Б.С. Сжиженные углеводородные газы / Б.С. Рачевский. – М.: Нефть и газ, 2009. – 640 с.
- 2 Газы углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия : ГОСТ 21443-75 – [Чинний від 2010 – 07 – 19]. – М: Миннефтехимпром СССР, 2004. – 13 с.
- 3 Все, что нужно знать о СУГ! [Электронный ресурс] : Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступа : <http://www.gaza-dostavka.ru/okompanii/stati/vse-chto-nuzhno-znat-o-sug.html>.
- 4 Сжиженный углеводородный газ [Электронный ресурс]: Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступа: http://www.etalongaz.ru/szhizhenniy_gaz.html.
- 5 Деркач Ф. А. Хімія / Ф. А. Деркач. – Л.: Вид.-во Львівського ун-ту, 1968. – 311 с.
- 6 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления: ГОСТ 20448-90 – [Чинний від 1992 – 01 – 01]. – М: Стандартиформ, 2005. – 7 с.
- 7 Методики выполнения измерений массы СУГ [Электронный ресурс]: Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступа: <http://www.avk-peterburg.ru/equipments/useful/art-2008-5>.
- 8 Измерение общей массы СУГ в резервуаре радиочастотным датчиком [Электронный ресурс]: Ukrainian Context Optimizer. – Режим доступа: http://www.tsensor.ru/src/Public/doklad_tereshin_kazan2013_red2.pdf.
- 9 Летуновский А.А. Технические возможности снижения потерь в автогазозаправочном бизнесе / Летуновский А.А. // АГЗК+АТ. – 2005. – №3. – С. 16 – 20.
- 10 Летуновский А.А. Технические возможности снижения потерь в автогазозаправочном бизнесе / Летуновский А.А. // АГЗК+АТ. – 2005. – №2. – С. 23 – 27.
- 11 Летуновский А.А. Проблемы и опыт разработки методик выполнения измерений для организации коммерческого учета СУГ / А.А. Летуновский // АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо. – 2008. – №5. – С. 29 – 32.
- 12 Преображенский Н.И. Сжиженные углеводородные газы / Н.И. Преображенский. – Л.: Недра, 1975. — 279 с.

Стаття надійшла до редакційної колегії

22.01.14

*Рекомендована до друку
професором Паневником О.В.
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)
професором Петруком В.Г.
(Вінницький національний технічний
університет, м. Вінниця)*