

УДК 621.18

DOI 10.36910/6775-2313-5352-2021-18-21

Шинкарук Х.М., Чеховський С.А., Піндус Н.М., Романів В.М.

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОКАТАЛІТИЧНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ЗГОРЯННЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

Теоретично обґрунтовано можливість застосування термохімічного детектора для визначення теплоти згоряння природного газу. Встановлено, що ступінь згоряння горючих газів в термохімічних газоаналізаторах, заснованих на вимірі температури продуктів згоряння залежить, від об'єму і типу каталізатора, швидкості потоку аналізованого газу і концентрації в ньому горючих газів, а також від температури, що визначає необхідність для забезпечення більшою мірою згоряння горючих речовин підбору товщини шару каталізатора, його активності, температури і визначення допустимих концентрацій компонентів в газовому потоці. Використання імпульсного режиму роботи в газоаналізаторах з термокаталітичним перетворювачем дозволить забезпечити сталість об'ємної витрати аналізованого газу в детектор, що є вирішальним фактором забезпечення точності вимірювання теплового ефекту каталітичного згоряння; здійснювати процес каталітичного згоряння при малих концентраціях горючих компонентів в потоці газу-носія (повітря) за рахунок підбору об'єму проби, що вводиться в аналізатор, що може забезпечити стабільність властивостей каталізатора протягом тривалого часу.

Ключові слова: природний газ, термокаталітичний метод, якість природного газу, теплотворна здатність природного газу.

Вступ та постановка задачі: Враховуючи динаміку зростання ціни на природній газ актуальним є питання підвищення точності його обліку з врахуванням якісних характеристик газу. Визначення якості природного газу, як енергетичного ресурсу для України є стратегічно важливим аспектом оскільки запаси газу є обмежені. Нами в [1] розглянуто принцип роботи та особливості функціонування термокаталітичних давачів, а також показана принципова можливість їх використання для оцінки якості природного газу. Але повне теоретичне обґрунтування такої можливості практично відсутнє. Тому актуальним завдання є вдосконалення існуючих та розроблення нових підходів для оцінки якісних характеристик природного газу на основі теоретичних досліджень таких підходів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій: Основним якісним показником природного газу, що визначає його енергетичну цінність (як палива) є теплотворна здатність газу або теплота згоряння. В Україні чинним стандартом встановлено вимоги до якості природного газу, що подається споживачам, згідно з якими мінімальне значення теплоти згоряння $31,8 \text{ МДж/м}^3$ (7600 ккал/м^3) при стандартних умовах, які встановлено [2].

Як відомо, теплоту згоряння природного газу визначають властивостями окремих горючих та негорючих газів, його складників та домішок. На сьогоднішній день для визначення теплоти згоряння природного газу на практиці застосовують два основних методи [3,4]:

- прямий, з застосування калориметрів для безпосереднього вимірювання теплової енергії газу, яка виділяється внаслідок його спалювання;
- розрахунковий що базується на використанні даних про компонентний склад природного газу, отриманих за допомогою хроматографічного аналізу.

Також останнім часом багато робіт присвячено розробленню кореляційних методів визначення теплоти згоряння природного газу. Даний підхід дозволяє опосередковано визначати теплоту згоряння природного газу вимірюючи певні фізико-хімічні властивості газової проби за встановленими кореляційними залежностями між параметрами на основі теоретичних та експериментальних досліджень.

Теоретичні дослідження методів та приладів визначення та контролю теплотворної здатності природного газу проведені в [5], дозволяють зробити висновок, що на даний час відсутні прості за конструкцією та доступні для побутового споживача прилади, що серійно випускаються. Тому актуальним завданням є вирішення проблеми оперативного контролю якості природного газу, шляхом наукового обґрунтування, розроблення і вдосконалення засобів, які забезпечують можливість опосередкованого обліку енергетичної цінності природного газу що відповідадуть світовим тенденціям обліку енергоресурсів.

Виклад основного матеріалу дослідження:

Принцип дії термохімічних газоаналізаторів полягає в каталітичному спалюванні горючої речовини на поверхні каталітично активного терморезистора, нагрітого до температури 300-700 °С, при якому виділяється певна кількість теплоти, що змінює електричний опір терморезистора. Зазвичай, каталітично активний терморезистор являє собою нагріту електричним струмом платинову спіраль (дротину) діаметром 0,03 - 0,08 мм.

Температура t каталітично активного платинового терморезистора описується виразом [6]:

$$t = t_c + \frac{I^2 R_0 (1 + \beta t_c) + k Q C}{\alpha F - I R_0 \beta}, \quad (1)$$

де t_c – температура середовища, що оточує терморезистор; I – струм, що протікає через терморезистор; R_0 – опір терморезистора; β – температурний коефіцієнт опору; Q – тепловий ефект реакції каталітичного згоряння; F – площа поверхні терморезистора; α – коефіцієнт тепловіддачі терморезистора; C – об'ємна концентрація вимірюваної горючої речовини.

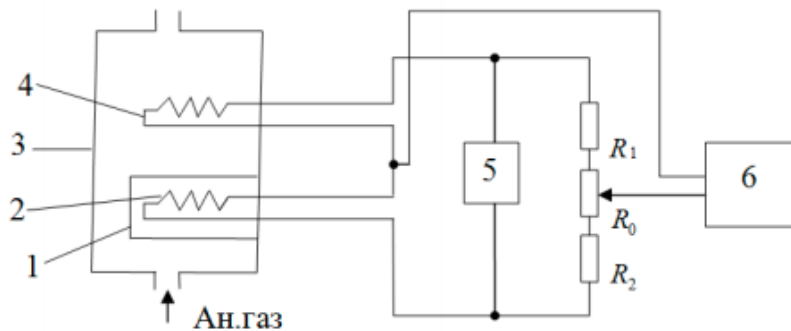


Рисунок 1 – Схема включення однокамерного газоаналізатора з каталітично активним терморезистором

У однокамерному термохімічному газоаналізаторі камера 1 порівняльного терморезистора 2 розміщена в проточній камері 3, в якій розміщений вимірювальний каталітично активний терморезистор 4. Обидва терморезистори включені в схему неврівноваженого електричного моста, який також містить два постійних R_1 і R_2 і змінний R_0 манганінові терморезистори. Живлення моста здійснюється від стабілізованого джерела напруги 5, а розбаланс моста, що має інформацію про об'ємну концентрацію вимірювального компонента, визначається потенціометром або вольтметром, шкала якого може градуюватися в об'ємних концентраціях досліджуваного компонента.

В схемі (рисунок 1) терморезистори включені в неврівноважений міст з джерелом живлення 5. Для вимірювання розбалансу моста використовується автоматичний потенціометр або комп'ютер, забезпечений аналого-цифровим перетворювачем. Вихідний сигнал U розглянутого термохімічного газоаналізатора, описується виразом [7]:

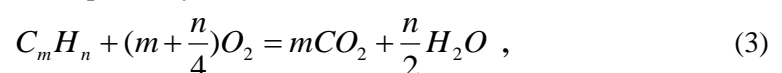
$$U = k \varphi Q_H \alpha, \quad (2)$$

де k – постійний для даного газоаналізатора коефіцієнт; φ – коефіцієнт, що характеризує повноту згоряння і залежить від природи аналізованого речовини; Q_H – нижча об'ємна теплота згоряння визначаючої речовини; α – об'ємна концентрація досліджуваної речовини.

Як видно з виразу (2), вихідний сигнал термохімічного газоаналізатора залежить за інших рівних умов від нижчої об'ємної теплоти згоряння досліджуваного горючого компонента, що міститься в уже згаданому газі. Крім цього, він залежить від коефіцієнта φ , який різний для різних горючих речовин.

Для кожного горючого компонента є індивідуальний за значенням коефіцієнт φ , який характеризує повноту згоряння і залежить від природи аналізованого компонента.

У загальному випадку хімічна реакція згоряння вуглеводнів має вид:



де m - число атомів вуглецю в молекулі; n - число атомів водню в молекулі.

Хімічна реакція згоряння метану відповідно до (2.1) має вигляд:



Забезпечення повного згоряння вуглеводню в термохімічному газоаналізаторі відповідає рівності коефіцієнта φ одиниці. В цьому випадку вираз (2) перетвориться до виду:

$$U = K\alpha Q \quad (5)$$

З виразу (5) випливає, що при $\varphi = 1$ за допомогою термохімічного газоаналізатора при постійному значенні α можна, можливо вимірювати нижчу об'ємну питому теплоту згоряння газу. Це визначає можливість використання такого газоаналізатора як газового калориметра. У разі постійності Q такий газоаналізатор може використовуватися для вимірювання об'ємної концентрації будь-якого вуглеводню або в якості детектора для газової хроматографії. При цьому, так як сигнал детектора в цьому випадку пов'язаний з фізичною величиною нижчою об'ємною теплотою згоряння, то це дозволяє спростити калібрування газоаналізатора об'ємної концентрації або інтерпретацію результатів хроматографічного аналізу.

В цілому слід підкреслити, що ступінь згоряння горючих газів в термохімічних газоаналізаторах, заснованих на вимірі температури продуктів згоряння залежить, від об'єму і типу каталізатора, швидкості потоку аналізованого газу і концентрації в ньому горючих газів, а також від температури, що визначає необхідність для забезпечення більшою мірою згоряння горючих речовин підбору товщини шару каталізатора, його активності, температури і визначення допустимих концентрацій компонентів в газовому потоці.

Як відомо, найбільш стійким до окислення з вуглеводневих газів є метан. Звідси випливає, що пристрій, здатний забезпечити повне каталітичне згоряння метану, свідомо забезпечить згоряння всіх інших вуглеводневих газів. В даний час відомо велика кількість каталізаторів для технологічних цілей переробки горючих газів. Дослідження каталітичного покриття орієнтовані на створення термохімічного детектора, здатного забезпечити отримання вимірювальної інформації про нижчу об'ємну теплоту згоряння вуглеводневих газів і їх сумішей. При цьому, як випливає з вищесказаного, важливою умовою отримання такої вимірювальної інформації є теплота згоряння горючого газу. Так як найбільш стійким до каталітичного окислення є метан, то відповідно до умов забезпечення каталітичного горіння і визначається тип каталізатора. Цей каталізатор повинен забезпечити каталітичне окислення метану, а отже і всіх інших вуглеводневих газів.

В даний час розроблено велику кількість каталізаторів і експериментально визначена їх найважливіша характеристика - енергія активації [6,8]. Ці каталізатори отримують шляхом осадження, спікання, розкладання суміші оксидів і просоченням адсорбентів. У роботах [6,8] показано, що найбільшою енергією активації мають платино-паладієві каталізатори, одержувані просочуванням оксиду алюмінію солями платиновий групи. Цей факт також підтверджується роботами [7,9], присвяченими вдосконалення каталізаторів для окислення метану і методик їх випробування. Враховуючи вищесказане слід визнати доцільним використання в термохімічному детекторі платино-паладієвих каталізаторів.

Всі відомі термохімічні газоаналізатори працюють в безперервному режимі, відповідно до якого в газоаналізатор безперервно надходить потік аналізованого газу. При цьому формується сигнал газоаналізатора, який безперервно змінюється в часі. При такому режимі роботи термохімічних газоаналізаторів істотним є такі чинники, здатні погіршувати метрологічні характеристики, що входять до їх складу:

- безперервна подача аналізованого газу, що містить горючі компоненти, призводить до поступової зміни властивостей каталітично активного середовища;
- сталість об'ємної витрати аналізованого газу існуючими стабілізаторами витрати може бути забезпечено тільки при дуже малих концентраціях горючих компонентів в аналізованій середовищі;
- для перевірки і коригування початкового рівня сигналу (в відсутності горючих компонентів) необхідно відключення газоаналізатора від технологічного потоку.

З метою продовження тривалості роботи термокatalітичного перетворювача без погіршення метрологічних характеристик запропонований імпульсний режим роботи газоаналізаторів описаний в роботі [10], суть якого полягає в тому, що через детектор газоаналізатора безперервно з постійним об'ємною витратою прокачується газ-носії (будь-який газ, густина якого постійна). При вимірюванні в потік газоносієм вводиться постійна по об'єму і тиску проба аналізованого газу, густина якого може змінюватися довільно. Ця проба проштовхується газом-носієм, в детектор з постійною об'ємною витратою, що дорівнює витраті газу-носія. Таким чином, детектор здійснює перетворення фізико-хімічної властивості аналізованого газу завжди при постійній об'ємній витраті. На рисунку 2 показана схема газоаналізатора, який працює в імпульсному режимі.

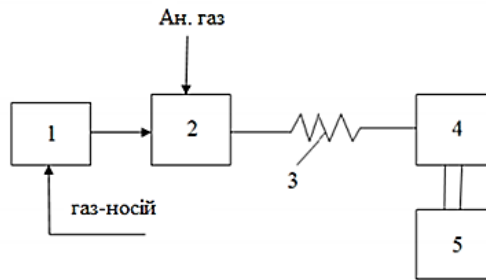


Рисунок 2 – Схема імпульсного газоаналізатора

Тут зі стабілізатора витрати газу 1 газ-носії з постійним об'ємною витратою надходить в дозатор 2 (ручний або автоматичний), а потім в колонку 3, що представляє собою трубку невеликої довжини, і детектор 4. Сигнал останнього вимірюється і реєструється автоматичним потенціометром або комп'ютером 5. Так як склад газу-носія постійний і постійна його густина, то підтримання постійного перепаду тиску на турбулентному дроселі забезпечує стабілізацію його об'ємної витрати. Після введення постійної по об'єму проби аналізованого газу дозатором 2 остання транспортується по порожній колонці 3 в детектор 4. Включення цієї колонки необхідно, так як в момент введення проби ручним або автоматичним дозатором або шприцом порушується аеродинаміка газового потоку, а це у більшості газових детекторів призводить до зміни початкового рівня U_0 сигналу U і виникнення деякого імпульсу (рисунок 3).

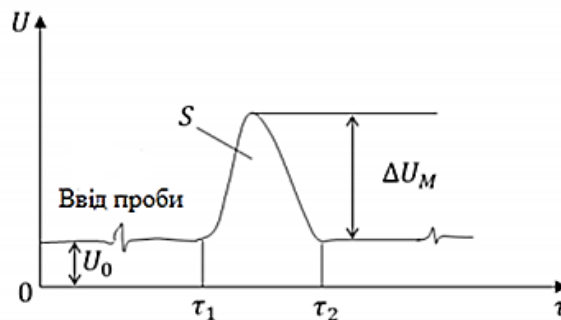


Рисунок 3 - Форма сигналу термokatалітичного детектора в імпульсному режимі

Для того, щоб цей імпульс не накладається на наступний, що представляє собою сигнал детектора, створюється за допомогою названої колонки деякий інтервал часу, за який початковий рівень сигналу детектора приймає колишнє значення. В цей час введена проба аналізованого газу транспортується по колонці. У процесі руху по колонці проба частково розмивається газом носієм. Тому сигнал детектора, що змінюється в часі τ і що виникає при русі такої розмитою проби через вимірювальну камеру детектора має форму кривої Гаусса. амплітуда ΔU_M або площа S імпульсного сигналу використовується в якості інформативного параметра. На рисунку 3 показані зміни в часі об'ємної концентрації аналізованого газу в потоці газу-носія α і сигналу детектора ΔU .

В роботі [10] для миттєвого значення ΔU імпульсного сигналу, його площі S і амплітуди ΔU_M отримані наступні вирази:

$$\Delta U = k_{\Pi} (\Pi - \Pi_{ГН}) \frac{Q_{\Pi}}{Q_{ГН}} = k_{\Pi} (\Pi - \Pi_{ГН}) \alpha,$$

$$S = \frac{k_{\Pi} (\Pi - \Pi_{ГН})}{Q_{ГН}} V_{\Pi},$$

$$\Delta U_m = \frac{k_{\Pi} (\Pi - \Pi_{ГН})}{Q_{ГН} (\tau_2 - \tau_1)} V_{\Pi}$$

де: k_{Π} - коефіцієнт перетворення детектора по фізико-хімічним властивості; Π і $\Pi_{ГН}$ – фізико-хімічні властивості аналізованого газу і газоносія, відповідно; Q_{Π} - парціальна об'ємна витрата

аналізованого газу в потоці газу-носія; $Q_{ГН}$ – об'ємна витрата газу-носія; $V_{П}$ – об'єм проби аналізованого газу, введений на аналіз; - моменти часу появи і зникнення імпульсного сигналу

Висновки

1. Використання імпульсного режиму роботи в газоаналізаторах з термokatалітичним перетворювачем дозволить:

- забезпечити сталість об'ємної витрати аналізованого газу в детектор, що є вирішальним фактором забезпечення точності вимірювання теплового ефекту каталітичного згорання;

- здійснювати процес каталітичного згорання при малих концентраціях горючих компонентів в потоці газу-носія (повітря) за рахунок підбору об'єму проби, що вводиться в аналізатор, що може забезпечити стабільність властивостей каталізатора протягом тривалого часу;

- контролювати і коригувати початковий рівень сигналу детектора, що визначає адитивну похибка вимірювань, в кожному циклі аналізу і тим самим практично виключити цю похибку. Враховуючи всі описані фактори доцільним є використання імпульсного режиму роботи термохімічного газоаналізатора.

2. В результаті теоретичних досліджень каталітичного покриття встановлено, що найбільш доцільним є використання в термохімічному детекторі платино-паладієвого каталізатора, який має найбільшу енергію активації та здатний забезпечити повне згорання метану, а отже і всіх вуглеводневих компонентів газової суміші.

3. Забезпечивши повне згорання вуглеводневих компонентів газової суміші на термокatalітичному перетворювачі в реакційній камері, мостової вимірювальної схеми можливо вимірювати нижчу об'ємну питому теплоту згорання газу. Це визначає можливість використання такого газоаналізатора як газового калориметра.

Література:

1. Шинкарук Х.М., Чеховський С.А. Особливості роботи термокatalітичного давача в середовищі природного газу// Перспективні технології та прилади/ Науково-технічний журнал. Луцьк, 2020. Випуск №16, с.155 – 160.

2. Природний газ. Визначення енергії: ДСТУ ISO 15112:2009. – [Чинний від 2011-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2010. – 48 с. – (Національний стандарт).

3. ГОСТ 27193-86 «Газы горючие природные. Метод определения теплоты сгорания водяным калориметром»

4. ГОСТ 22667-82 «Газы горючие природные. Расчетный метод определения теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе».

5. Шинкарук Х.М. Аналіз методів та засобів вимірювання теплоти згорання природного газу в Україні та закордоном//Методи та прилади контролю якості/ Науково-технічний журнал. – 2019.- №2(43). - С.78-87.

6. Тарасевич, В.Н. Металлические терморезисторные преобразователи горючих газов/ В.Н. Тарасевич. – Киев: Наук. Думка, 1988. – 284с.

7. Матросова, Н.С. Отечественные термохимические газоанализаторы и их сопоставление с зарубежными / Н.С. Матросова, Сб. Автоматические газоанализаторы.- М.: ЦИНТИЭПП, 1961.- 63-83с

8. Anderson R.B, Stein K.C, Freen J.J., Hofer L.J.E. Catalytic oxidation of methane /Ind. and Eng. Chem.- 1961.- 53,№10.– p. 809-812.

9. Кравченко, В.С. Катализатор для определения метана в рудничной атмосфере/ В.С. Кравченко. и др. Завод. Лаб. –1959-№14.– с.1448.

10 Фарзани, Н.Г. Импульсный ввод анализируемого газа в автоматических анализаторах/ Н.Г. Фарзани, Л.В. Илясов. Измерительная техника, 1971, №4 34-38с

Shynkaruk H.M., Chekhovsky S.A., Pindus N.M., Romaniv V.M.

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas

THEORETICALLY IMPREGNATED MOBILITY AND STEERED THERMOCATALYTIC METHOD FOR THE DUE TO HEAT OF BURNING OF NATURAL GAS

The possibility of using a thermochemical detector to determine the heat of combustion of natural gas has been theoretically substantiated. It was found that the degree of combustion of combustible gases in thermochemical gas analyzers based on measuring the temperature of combustion products depends on the volume and type of catalyst, the flow rate of the analyzed gas and the concentration of combustible gases in

it, as well as on the temperature, determines the need to ensure a greater degree of combustion of combustible substances. selection of the catalyst layer thickness, its activity, temperature and determination of the permissible concentrations of the components in the gas stream. The use of a pulse mode of operation in gas analyzers with thermocatalytic converters will ensure the constancy of the volumetric flow rate of the analyzed gas into the detector, is a decisive factor in ensuring the accuracy of measuring the thermal effect of catalytic combustion; carry out the process of catalytic combustion at low concentrations of combustible components in the flow of the carrier gas (air) by selecting the sample volume, is introduced into the analyzer, which can ensure the stability of the catalyst properties for a long time.

Key words: natural gas, thermocatalytic method, quality of natural gas, calorific value of natural gas.

Шинкарук Х.М., Чеховский С.А. Пиндус Н.М., Романив В.М.

Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Теоретически обоснована возможность применения термохимического детектора для определения теплоты сгорания природного газа. Установлено, что полнота сгорания горючих компонентов газовой смеси на термокаталитические преобразователи в термохимических газоанализаторов будет зависеть от скорости потока пробы газа и концентрации горючих газов в нем, также важен тип и объем применяемого катализатора. Исследовано показало что выходной сигнал газоанализатора будет зависеть от температуры, сгорания горючих веществ и подбора катализатора, его активности и определения допустимых концентраций исследуемых компонентов в потоке газовой смеси. Использование импульсного режима работы в газоанализаторах с термокаталитическими преобразователем позволит обеспечить постоянство объемного расхода анализируемого газа в детектор, является решающим фактором обеспечения точности измерения теплового эффекта каталитического сгорания; осуществлять процесс каталитического сгорания при малых концентрациях горючих компонентов в потоке газа-носителя (воздух) за счет подбора объема пробы, вводится в анализатор, который может обеспечить стабильность свойств катализатора в течение длительного времени.

Ключевые слова: природный газ, термокаталитический метод, качество природного газа, теплотворная способность природного газа.