

УДК 681.621

DOI: 10.31471/1993-9981-2021-1(46)-25-32

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОКАТАЛІТИЧНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ТЕПЛОТИ ЗГОРЯННЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

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

Інститут інформаційних технологій, Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська 15, м. Івано-Франківськ, 76019, e-mail: : kh.shynkaruk@gmail.com

В роботі описана конструкція лабораторного стенду для проведення експериментальних досліджень термокаталітичного методу для визначення теплоти згоряння газу з використанням зразків природного газу. Детально описано методику виконаних вимірювань на розробленому експериментальному стенді. Конструкція описаного макету була розроблена з можливістю проведення досліджень в імпульсному режимі роботи, що багаторазово скорочує час проведення експериментальних досліджень і дозволяє при кожному експерименті контролювати початковий рівень сигналу вимірювальної мостової схеми. Розроблений вимірювальний стенд дозволяє проводити вимірювання одного сенсора в мостовій схемі, а також забезпечує можливість швидкої заміни досліджуваного перетворювача, що є важливим при проведенні рутинних експериментальних досліджень. Експериментально встановлено закономірності зміни вихідного сигналу вимірювальної схеми при використанні газової проби відомого компонентного складу та теплоти згоряння при витраті газу від 0,5 до 1,5 мл та газу-носія (повітря) – 1-5 л/год. Подано результати випробування термокаталітичного перетворювача в середовищі природного газу. Проведені експериментальні дослідження підтвердили можливість використання термохімічного аналізатора для вимірювань нижчої об'ємної питомої теплоти згоряння природних газів. Важливою перевагою описаного аналізатора є те, що він забезпечує можливість вимірювання теплоти згоряння газу в імпульсному режимі роботи з малою (0,5 - 2 мл) пробною аналізованого газу, що виключає необхідність використання спеціальних засобів стабілізації об'ємної витрати змінного за складом газу, багаторазово зменшує час, необхідний для проведення досліджень, а також багаторазово знижує витрати, пов'язані з придбанням чистих газів.

Ключові слова: природний газ, теплота згоряння, термокаталітичний метод, експериментальні дослідження.

В работе описана конструкция лабораторного стенда для проведения экспериментальных исследований термокаталитического метода для определения теплоты сгорания газа с использованием образцов природного газа. Подробно описана методика выполненных измерений на разработанном экспериментальном стенде. Конструкция описанного макета была разработана с возможностью проведения исследований в импульсном режиме работы, многократно сокращает время проведения экспериментальных исследований и позволяет при каждом эксперименте контролировать начальный уровень сигнала измерительной мостовой схемы. Разработан измерительный стенд позволяет проводить измерения одного сенсора в мостовой схеме, а также обеспечивает возможность быстрой замены исследуемого преобразователя, является важным при проведении рутинных экспериментальных исследований. Экспериментально установлены закономерности изменения выходного сигнала измерительной схемы при использовании газовой пробы известного компонентного состава и теплоты сгорания при расходе газа от 0,5 до 1,5 мл и газа-носителя (воздух) - 1-5 л / ч. Представлены результаты испытания термокаталитического преобразователя в среде природного газа. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили возможность использования термохимического анализатора для измерений низкой объемной удельной теплоты сгорания природных газов. Важным преимуществом описанного анализатора является то, что он обеспечивает возможность измерения теплоты сгорания газа в импульсном режиме работы с малым (0,5 - 2 мл) пробой анализируемого газа, что исключает необходимость использования специальных средств стабилизации объемного расхода переменного по составу газа, многократно уменьшает время, необходимое для проведения исследований, а также многократно снижает затраты, связанные с приобретением чистых газов.

Ключевые слова: природный газ, теплота сгорания, термокаталитический метод, экспериментальные исследования.

The paper describes the design of a laboratory bench for experimental studies of thermocatalytic methods for determining the heat of combustion of a gas using natural gas samples. The technique of measurements performed on the developed experimental stand is described in detail. The design of the described model was developed with the possibility of conducting research in a pulsed mode of operation, it significantly reduces the time for conducting experimental research and allows for each experiment to control the initial signal level of the measuring bridge circuit. The developed measuring stand allows one to measure one sensor in a bridge circuit, and also provides the ability to quickly replace the investigated transducer, which is important when conducting routine experimental research. The regularities of the change in the output signal of the measuring circuit were experimentally established when using a gas sample of a known composition and heat of combustion at a gas flow rate of 0.5 to 1.5 ml and a carrier gas (air) of 1-5 l / h. The results of testing thermocatalytic converters are presented. in a natural gas environment. Experimental studies have confirmed the possibility of using a thermochemical analyzer to measure low volumetric specific heats of combustion of natural gases. An important advantage of the described analyzer is that it provides the ability to measure the heat of combustion of a gas in a pulsed mode of operation with a small (0.5 - 2 ml) sample of the analyzed gas, which eliminates the need to use special means for stabilizing the volumetric flow rate of a variable gas composition, significantly reduces the time required for research, and also significantly reduces the costs associated with the purchase of pure gases.

Key words: natural gas, heat of combustion, thermocatalytic method, experimental research.

Обґрунтування вибору теми дослідження. В умовах сьогодення враховуючи стрімке підвищення вартості енергоносіїв та гострого дефіциту енергоресурсів питання визначення якості палива, яке видобувається в Україні або імпортується в країну, є надзвичайно актуальним, оскільки є визначальним у формуванні цінової політики та проведенні економічних розрахунків. Враховуючи світовий досвід, щодо обліку природного газу за його енергетичною цінністю, що підтверджується запровадженням міжнародних стандартів [1, 2], які регламентують якісні характеристики природного газу в Україні набрав чинності національний стандарт [3], який регламентує методи та порядок визначення енергії під час комерційних розрахунків за спожитий газ. Цей стандарт забезпечує початок переходу розрахунків за спожитий природний газ за вмістом енергії. Проте на даний час в тепловій енергетиці України існує гострий дефіцит сучасних універсальних засобів вимірювання теплоти згоряння палива безпосередньо у його споживачів, що визначає проблематичним реальне впровадження цього стандарту. За умови значної нестабільності показників якості палива, що постачається, наявність таких пристроїв дозволить підвищити точність розрахунку техніко-економічних показників теплоенергетичних установок, що призведе до економії енергоресурсів. Такий прилад повинен, мати задовільні для масових технічних вимірювань метрологічні характеристики,

передбачати можливість автоматизації процесу підготовки до вимірювань і самих вимірювань, конструкція приладу і його вузлів повинна бути економічно виправдана в умовах дрібносерійного виробництва, що дасть можливість задовольнити зростаючу потребу в засобах вимірювання теплоти згоряння.

Метою роботи є експериментальні дослідження роботи термокаталітичного методу в середовищі природного газу на розробленій експериментальній установці.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

На підприємствах нафтогазовидобувної та нафтогазопереробної промисловості, а також при комерційному обліку природного газу необхідний постійний контроль якості газоподібних палив. При цьому однією з основних характеристик таких палив є нижча об'ємна теплота спалювання.

Енергетична цінність природного газу визначається як добуток об'ємної витрати газу на його теплоту згоряння. Для визначення теплоти згоряння природного газу згідно [3] використовують прямий (калориметричний) та розрахунковий (на основі хроматографічного аналізу) методи. Проте застосування хроматографічного методу можливе за умови наявності достатньо дорогого обладнання та може бути реалізоване лише на великих пунктах обліку природного газу. Технічні засоби, які реалізовані на основі даних методів не можуть бути встановлені у кінцевих споживачів

природного газу через їх високу вартість та технічну складність реалізації, що перешкоджає переходу до обліку природного газу з врахуванням його енергетичної цінності.

Дослідженню принципів роботи та технічної реалізації засобів для вимірювання та контролю теплоти згорання природного газу присвячена робота [4], в якій виконаний аналіз вітчизняних і закордонних засобів вимірювання та особливості їх застосування у сфері контролю і визначення теплоти згорання природного газу.

Перші з названих аналізаторів використовують в роботі заздалегідь знайдені емпіричні залежності, що, як правило, має обмежений спектр застосування і вимагає адаптації даних аналізаторів до конкретних технологічних потоків. Недоліками автоматичних газових хроматографів є досить тривалий період визначення складу (близько 20 хвилин) і невисока точність хроматографічного аналізу.

У зв'язку з цим на сьогоднішній день є актуальним проведення досліджень і розробок, спрямованих на збільшення точності і швидкодії засобів контролю нижчої об'ємної теплоти згорання газоподібних палив.

Виклад основного матеріалу. На основі теоретичних досліджень роботи термохімічного аналізатора, в основі якого лежить термокаталітичний метод [4], розглянуто можливість використання його для визначення якісних характеристик природного газу. Забезпечивши повне згорання вуглеводневих компонентів газової суміші на термокаталітичному перетворювачі можливо вимірювати нижчу об'ємну питому теплоту згорання газу забезпечити сталість об'ємної витрати аналізованого газу в детектор, що є вирішальним фактором забезпечення точності вимірювання теплового ефекту каталітичного згорання. Необхідно 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. А також важливо контролювати і коригувати початковий рівень сигналу детектора в кожному циклі аналізу.

У зв'язку з цим була розроблена експериментальна установка, для досліджень ступеня каталітичного окислення вуглеводнів та перевірки моделі статичної характеристики термокаталітичного перетворювача.

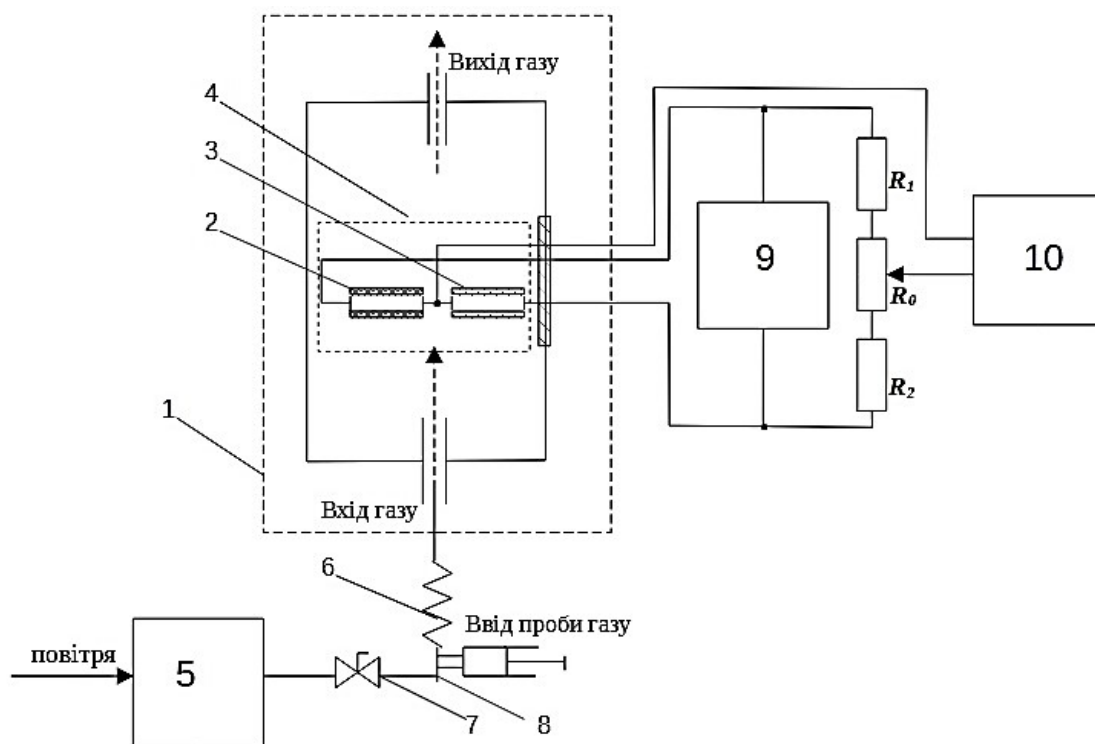
Використання для перевірки моделі статичної характеристики термокаталітичного перетворювача імпульсного режиму роботи з малою (0,5 - 2 мл) пробю аналізованого газу виключає необхідність використання спеціальних засобів стабілізації об'ємної витрати змінного за складом газу, багаторазово зменшує час, необхідний для проведення досліджень, а також багаторазово знижує витрати, пов'язані з придбанням чистих газів.

Експериментальні дослідження чутливості термокаталітичних перетворювачів в середовищі природного газу проводилися на експериментальній установці, схема якої приведена на рисунку 1.

Описана конструкція вимірювального стенду забезпечує можливість швидкої заміни досліджуваного перетворювача, що є важливим при проведенні рутинних експериментальних досліджень. Вимірювальний стенд дозволяє проводити вимірювання одного сенсора в мостовій схемі, вихідний сигнал з моста можна виміряти безпосередньо, або використовувати підсилювач з коефіцієнтами посилення 2, 5, 10 і 100.

Конструкція описаного макету була розроблена з можливістю проведення досліджень в імпульсному режимі роботи [5], що багаторазово скорочує час проведення експериментальних досліджень і дозволяє при кожному експерименті контролювати початковий рівень сигналу вимірювальної мостової схеми.

У вимірювальну камеру 1 встановлений каталітично активний терморезистор 2 та порівняльний 3, що представляють собою термокаталітичний перетворювач. Обидва терморезистора включені в схему неврівноваженого електричного моста, який також містить два постійних R1 і R2 та змінний R0 манганінові терморезистори. Так як названі терморезистори включені в суміжні плечі неврівноваженого електричного моста, це практично виключає вплив зміни температури аналізованого газу на результат вимірювання. Змінний резистор R0 служить для установки



1 – вимірювальна камера; 2 – вимірювальний терморезистор з каталітичним покриттям;
 3 – компенсаційний терморезистор; 4 – термокаталітичний перетворювач; 5 – витратомір;
 6 – колонка вводу; 7 – дросельний перемикач; 8 – пристрій вводу газової проби;
 9 – джерело живлення вимірювальної мостової схеми; 10 – пристрій виводу вимірювального сигналу

Рисунок 1 – Функціональна схема експериментального вимірювального стенду

початкового значення вихідного сигналу. Вони нагріваються струмом цього моста, створеним стабілізованим джерелом живлення 6. При каталітичному згорянні горючих компонентів досліджуваного газу на вимірювальному перетворювачі збільшується температура каталітично активного терморезистора, що викликає розбаланс моста, який вимірюється і реєструється потенціометром або вольтметром 10.

В якості джерела живлення 9 мостової вимірювальної схеми служили літєві акумуляторні батареї, для забезпечення стабільного живлення використовувалася схема стабілізації напруги ADP3335ARM-3.3 здатна працювати до напруги 12 В і забезпечувати вихідний струм до 500 мА. При струмі навантаження в 300 мА ADP3335 споживає 2,6 мА, при струмі менше 1 мА – кілька сотень мікроампер.

Для реєстрації вихідного сигналу термокаталітичного перетворювача використовується електронний потенціометр 10 типу КСП-4 та цифровий мультиметр моделі UNI-T M890G [99].

Експериментальні дослідження можливості застосування термокаталітичного методу для визначення теплоти згорання природного газу проводилися з застосуванням сумішей природного газу відомого складу. В таблиці 1 представлено результати хроматографічного аналізу проб газів, що використовувалися при дослідженні.

Методика проведення вимірювань на розробленій експериментальній установці полягає у наступному:

- у вимірювальну камеру поміщався термокаталітичний перетворювач, який в свою чергу підключався в мостову вимірювальну схему, до виходу якої підключався мілівольтметр;

Таблиця 1 – Компонентний склад та фізико-хімічні показники газу

Найменування фізико-хімічних параметрів газу	Результати аналізу газу				
	Проба №1	Проба №2	Проба №3	Проба №4	
Метан (C1)	98,9585	95,7550	96,0448	92,6690	
Етан (C2)	0,2752	2,3462	2,0619	3,6083	
Пропан (C3)	0,0809	0,7540	0,6614	1,4935	
ізо-Бутан (iC4)	0,0161	0,1196	0,1040	0,2423	
н-Бутан (nC4)	0,0121	0,1162	0,1105	0,4051	
нео-Пентан (неоC4)	0,0001	0,0015	0,0022	0,0012	
ізо-Пентан (iC5)	0,0043	0,0215	0,0256	0,1097	
н-Пентан (nC5)	0,0019	0,0149	0,0189	0,0912	
Гексан+вищ. (C6+вищ.)	0,0041	0,0142	0,0187	0,1660	
Кисень (O2)	0,0063	0,0051	0,0019	0,0051	
Азот (N2)	0,5908	0,6858	0,7865	0,6108	
Двоокис вуглецю (CO2)	0,0497	0,1660	0,1636	0,5978	
Густина відносна, кг/м ³	0,5605	0,5826	0,5806	0,6127	
Нижча теплота згорання (за стандартних умов)	ккал/м ³	9266	9552	9506	9908
	МДж/м ³	33,3595	34,3883	34,2342	35,6701
Число Воббе (нище), МДж/м ³	44,5591	45,0549	49,8213	45,5693	

- на мостову вимірювальну схему від блоку живлення подавалося стабілізована напруга, що відповідає номінальній величині напруги живлення досліджуваного перетворювача;

- через 15 хвилин (після повного прогріву перетворювача і встановлення показань) проводилася балансування мостової вимірювальної схеми (встановлювалося $U_{вих} = 0$);

- перетворювач випробовувався спочатку в середовищі чистого повітря, а потім у вимірювальну камеру по черзі подавалися суміші горючих газів з повітрям.

У вимірювальну камеру подавалося стиснене повітря через стабілізатор витрати, а за допомогою дросельного вентиля встановлювалися прийнятні однакові значення витрат газу-носія.

Далі камера стенду заповнювалася горючим газом, після чого стенд переводився в імпульсний режим.

Для того щоб забезпечити повноту процесу вигорання потрібно більше часу. Перехідний процес вигорання метану в камері об'ємом

33 мм³ відбувається протягом 5 секунд. Таким чином, імпульс напруги живлення складається з 2 етапів: на першому етапі відбувається розігрів порівняльного елемента подачею напруги 600 мВ протягом 2 секунд; на другому етапі подається напруга 1,95 В, що відповідає робочій напрузі, при якій відбувається окислення горючих компонентів і утримується протягом 5 секунд.

Проба аналізованого газу вводилася в потік газу-носія за допомогою каліброваного медичного шприца в пристрій введення (ввід проби газу) об'ємом 0,1-2,0 мл. Ця проба транспортувалася потоком повітря-носія через колонку 6 у вимірювальну камеру 1, де відбувається окислення горючих компонентів газової суміші на вимірювальному терморезисторі. Наявність колонки забезпечує необхідний інтервал часу між моментом введення проби і надходженням її у вимірювальну камеру. Це виключає накладення сигналів від введення проби на корисний сигнал пристрою. У процесі надходження проби горючого газу до термokatалітичного перетворювача на ньому відбувається

каталітична реакція окислення горючих компонентів, яка призводить до нагріву вимірювального терморезистора та розбалансу вимірювальної схеми. Вихідне значення реєструється за допомогою мультиметра. Потім вимірювальна камера промивалася потоком повітря і повторювалися вимірювання. Для кожної суміші проводили щонайменше три експериментальних дослідження для різних витрат газової проби та газу-носія.

Після проведення експериментальних досліджень записували середні значення вихідної напруги для кожної газової суміші. За отриманими результатами були побудовані графіки для чистого повітря і кожного горючого газу.

За допомогою описаної установки забезпечувалася можливість створення температури термokatалітичного перетворювача в діапазоні 300-500 °С, витрата повітря-носія і допоміжного газу в діапазоні від 1 до 5 л / год і об'єм проби аналізованого газу від 0,5 до 1,5 мл.

З приведених експериментальних результатів випливає, що при постійній об'ємній концентрації аналізованих газів в потоці газу-носія, сигнал термokatалітичного детектора однозначно визначається нижчою об'ємною питомою теплою згорання газів, а даний детектор можна використовувати для вимірювань цього важливого показника якості горючих газів і їх сумішей.

В експериментах аналіз кожної газової суміші здійснювався 3 рази, а за результатами цих аналізів визначалася середнє арифметичне значення вихідного сигналу S_i для кожної суміші. Для кожної аналізованої газової суміші здійснювалося обчислення відношення вихідного сигналу S_i до середнього арифметичного значення по чистому метану S_M , прийнятого за еталонний газ, тобто обчислювалася значення:

$$\nabla_s = \frac{S_i}{S_M},$$

Також розраховували відношення нижчої теплоти згорання газової суміші Q_i до теплоти згорання чистого метану Q_M , тобто значення:

$$\nabla_Q = \frac{Q_i}{Q_M}.$$

Значення теплоти згорання для метану прийнято згідно [7] $Q_M = 35,797 \text{ МДж} / \text{м}_3$. За отриманими результатами знаходили значення відносної похибки:

$$\delta = \frac{\nabla_Q - \nabla_s}{\nabla_s} \cdot 100\%.$$

Отримані дані наведено в таблиці 2.

Як видно з наведених результатів експериментальних досліджень розрахункові значення відносної похибки не перевищують 3%, що підтверджує можливість використання термokatалітичного методу для визначення теплоти згорання природного газу та дозволяють вибрати оптимальні режими роботи установки для забезпечення повноти згорання газової проби.

Висновки

Створено експериментальну установку, яка дозволяє здійснювати дослідження термokatалітичного перетворювача в імпульсному режимі введення аналізованого газу в потік газу-носія, що надходить в детектор, що багаторазово зменшує тривалість експериментальних досліджень і матеріальні витрати на їх проведення. Виготовлений макет установки використовувався для дослідження кінетики окислення горючих газів в термokatалітичному перетворювачі, перевірки математичної моделі його статичної характеристики, визначення його інерційності і основних метрологічних характеристик.

Експериментальні дослідження термokatалітичного аналізатора нижчої об'ємної питомої теплоти згорання газів були виконані з використанням газових сумішей з відомими значеннями теплоти згорання, визначених за допомогою хроматографічного аналізу. Проведені експериментальні дослідження підтвердили можливість використання такого аналізатора для вимірювань нижчої об'ємної питомої теплоти згорання природних газів, а також газів з низькою концентрацією горючих компонентів,

Таблиця 2 – Результати експериментальних досліджень

Назва газу	Q_i , МДж/м ³	S_i , мВ	S_M , мВ	∇_Q	∇_S	δ , %	Витрата газу, мл	Витрати газу-носія, л/год
Проба 1	33,3595	37,60	40,96	0,932	0,918	1,53	1	0,75
		57,50	60,68		0,955	-2,4	1,5	0,75
		38,23	41,80		0,914	1,9	1	1
		64,23	64,23		0,940	-1	1,5	1
Проба 2	34,3883	38,66	40,96	0,961	0,944	-2,4	1	0,75
		56,96	60,68		0,946	1,6	1,5	0,75
		40,61	41,80		0,971	-1,1	1	1
		62,47	64,23		0,973	-1,2	1,5	1
Проба 3	34,2342	39,85	40,96	0,956	0,973	-1,74	1	0,75
		55,88	60,68		0,942	3,0	1,5	0,75
		38,42	41,80		0,941	1,5	1	1
		62,47	64,23		0,935	2,3	1,5	1
Проба 4	35,6701	40,18	40,96	0,996	0,976	1,5	1	0,75
		60,81	60,68		1,01	-2,0	1,5	0,75
		39,78	41,80		0,975	2,2	1	1
		63,09	64,23		0,982	1,4	1,5	1

аналіз яких на відомих калориметрах неможливий. Важливою перевагою описаного аналізатора є те, що він забезпечує можливість вимірювання теплоти згорання малих кількостей газів.

Список використаних джерел

1. EN 1776:2015 Gas infrastructure. Gas measuring systems. Functional requirements.
2. ISO 15112:2007 Natural gas Energy determination.
3. ДСТУ ISO 15112:2019 Природний газ. Визначення енергії (ISO 15112:2018, IDT)
4. Шинкарук Х.М. Аналіз методів та засобів вимірювання теплоти згорання природного газу в Україні та закордоном. *Методи та прилади контролю якості*. 2019.- №2(43). С.78-87.
5. Шинкарук Х.М., Чеховський С.А. Теоретичне обґрунтування можливості застосування термодаталітичного методу для визначення теплоти згорання природного газу. Перспективні технології та прилади. *Науково-технічний журнал*. Луцьк, 2021. №18. С. 18-28

6. Фарзане Н. Г., Илясов Л. В. Импульсный ввод анализируемого газа в автоматических анализаторах. *Измерительная техника*, 1971, №4. С. 34-38

7. ДСТУ ISO 6976 «Природний газ. Обчислення теплоти згорання, густини, відносної густини і числа Воббе на основі компонентного складу».

References

1. EN 1776:2015 Gas infrastructure. Gas measuring systems. Functional requirements.
2. ISO 15112:2007 Natural gas – Energy determination.
3. DSTU ISO 15112:2019 Prirodniy gaz. Vyznachennya energiyi (ISO 15112:2018, IDT)
4. Shynkaruk H.M. Analiz metodiv ta zasobiv vimiryuvannya teploti zgoryannya prirodnogo gazu v Ukraini ta zakordonom. *Metodi ta priladi kontrolyu yakosti*. 2019. №2(43). S.78-87.
5. Shynkaruk H.M., Chehovskij S.A. Teoretichne obgruntuvannya mozhlivosti zastosuvannya termokatalitichnogo metodu dlya viznachennya teploti zgoryannya prirodnogo gazu.

Perspektivni tehnologiyi ta priladi. Naukovo-tehnichnij zhurnal. Luck, 2021. №18.

6. Farzane, N.G. Impulsnyj vvod analiziruemogo gaza v avtomaticheskikh analizatorah/ N.G.Farzane, L.V. Ilyasov. Izmeritelnaya tehnika, 1971, №4. S. 34-38.

7. DSTU ISO 6976 «Prirodnyj gaz. Obchislennya teploti zgoryannya, gustini, vidnosnoyi gustini i chisla Vobbe na osnovi komponentnogo skladu».