

Хранение и распределение сжиженных газов

Курс семинарских занятий

Преподаватель:
Максименко Евгений Федорович

Литература

- Рачевский Б.С., «Сжиженные углеводородные газы» – М., Нефть и газ, 2009.
- Стаскевич Н. Л., Вигдори́чик Д.Я., «Справочник по сжиженным углеводородным газам» – Л.: Недра, 1986.
- Федорова Е.Б. «Современное состояние и развитие мировой индустрии сжиженного природного газа: технологии и оборудование» - М, РГУ нефти и газа им И.М. Губкина, 2011.
- Бармин И.В., Кунис И.Д. «Сжиженный природный газ вчера, сегодня, завтра» под редакцией А.М. Архарова – М., МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009.
- Вовк В.С., Никитин Б.А., Новиков А.И., Гречко А.Г. «Крупномасштабное производство сжиженного природного газа» – М. ООО «Издательский дом Недра», 2011.

Природный газ

- **Природный газ (Natural gas, natural fuel gas)**
ГОСТ 5542-2014 «Газы горючие природные промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия»
- Природный газ (газ горючий природный) – газообразная смесь, состоящая из метана и более тяжелых углеводородов, азота, диоксида углерода, водяных паров, серосодержащих соединений, инертных газов.
- Основным компонентом природного газа является метан

Сжиженные газы

- **СУГ - сжиженные углеводородные газы, LPG (Liquefied petroleum gas)**
ГОСТ Р 52087-2018 «Газы сжиженные углеводородные топливные. Технические условия»
- **СПГ – сжиженный природный газ, LNG (Liquefied natural gas)**
ГОСТ Р 57431-2017 «Газ природный сжиженный. Общие характеристики».
- **КПГ – компримированный природный газ, CNG (Compressed natural gas)**
ГОСТ 27577-2000 «Газ топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания. Технические условия»

Определение СУГ

- Это углеводороды или их смеси, которые при нормальном давлении и температуре окружающего воздуха находятся в газообразном состоянии, но при увеличении давления на относительно небольшую величину без изменения температуры переходят в жидкое состояние. СУГ получают из попутных нефтяных газов, а также на газоконденсатных месторождениях.
- Температура кипения пропана при атмосферном давлении минус 42,1°С
- Температура кипения бутана при атмосферном давлении минус 0,5°С.

Определение СПГ

- Криогенная жидкость представляющая собой многокомпонентную смесь, которая состоит в основном из метана, а также может содержать небольшие количества этана, пропана, бутана, азота и других компонентов, присутствующих в природном газе. Это - природный газ, искусственно сжиженный, путем охлаждения до $-160...-165^{\circ}\text{C}$.
- Температура кипения метана при атмосферном давлении минус 162°C

Определение КПГ

- Природный топливный компримированный газ получают из горючего природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам или городским газовым сетям, компримированием и удалением примесей на газонаполнительной компрессорной станции (ГНКС) по технологии, не предусматривающей изменения компонентного состава и утвержденной в установленном порядке.

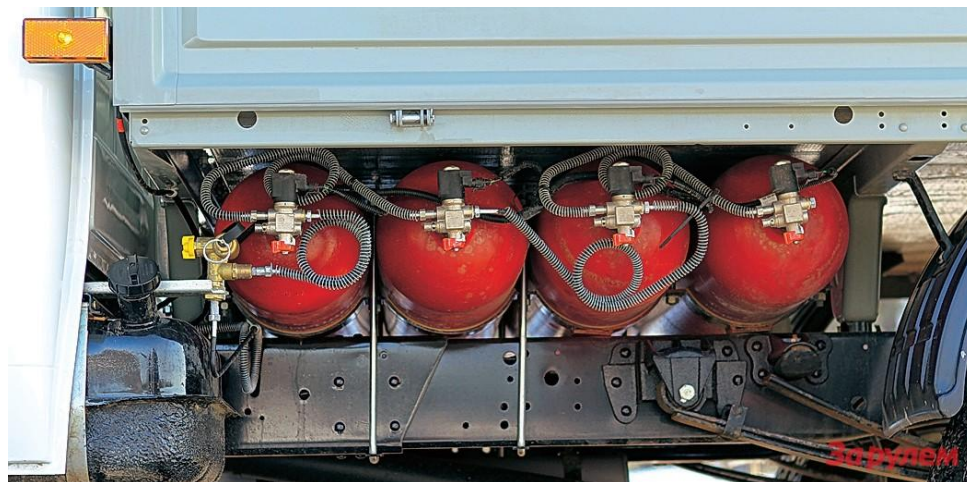
[Способы хранения СУГ]



Способы хранения СПГ

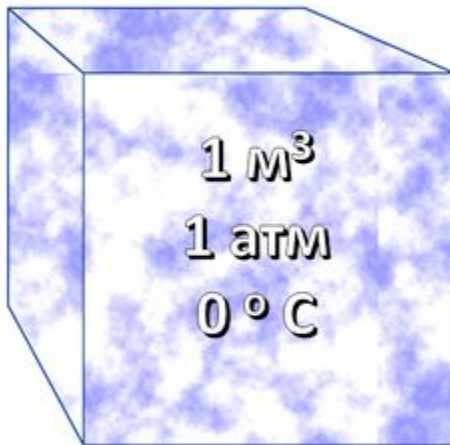


[Способы хранения КПГ]

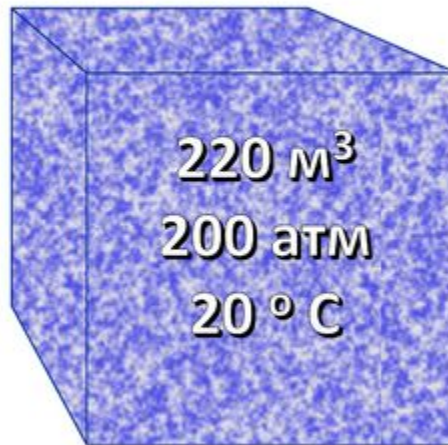


Свойства ПГ, КПГ, СПГ

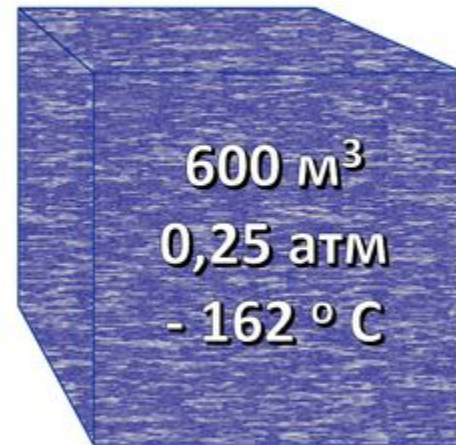
**Зависимость количества газа
от агрегатного состояния природного газ**



Природный газ

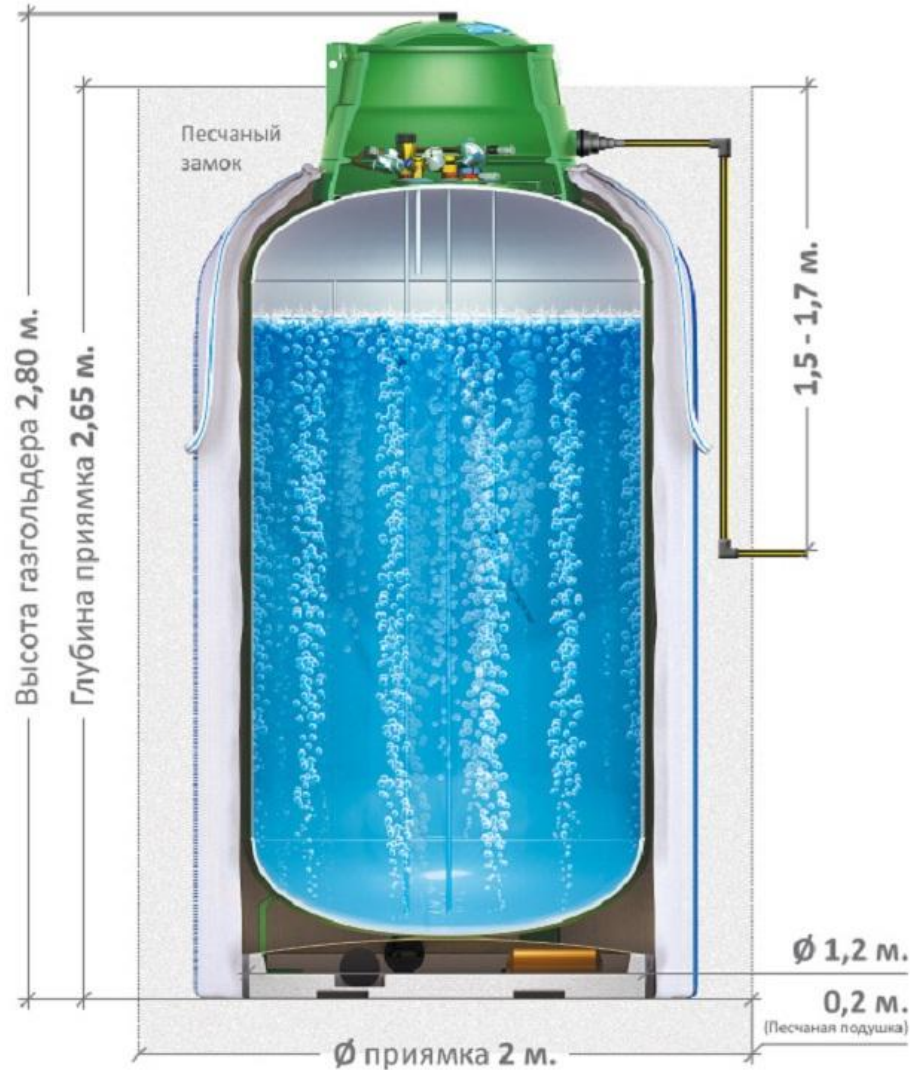


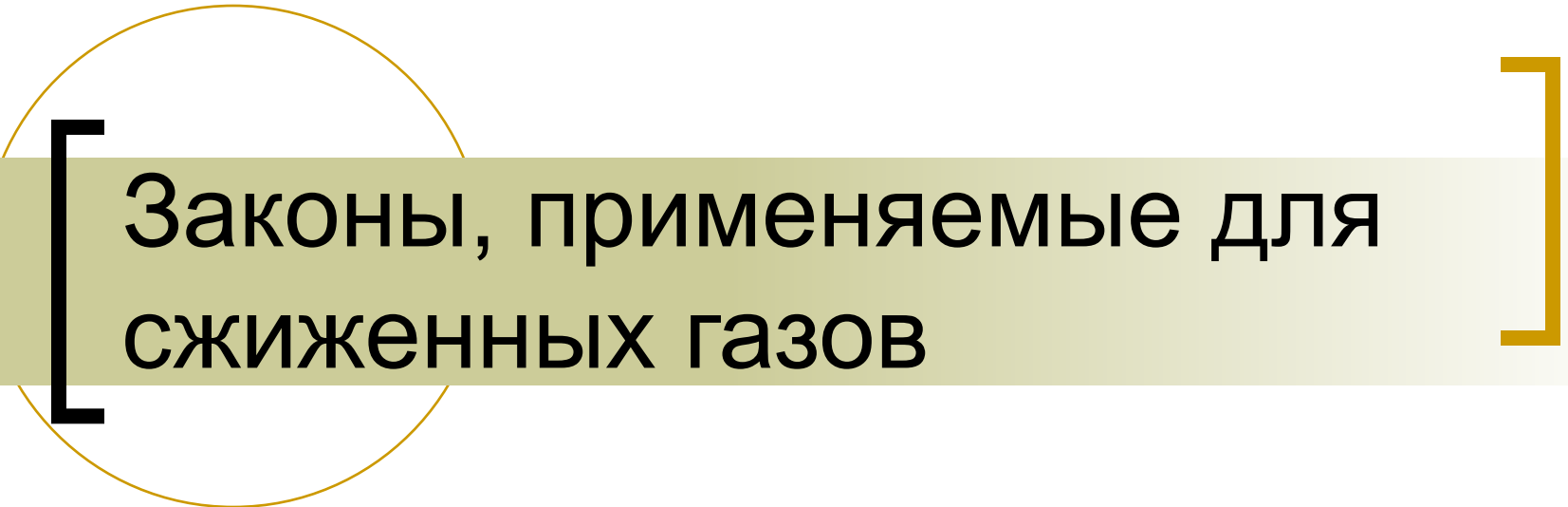
КПГ



СПГ

Свойства СУГ, СПГ





**Законы, применяемые для
сжиженных газов**

Закон Бойля-Мариотта

(а1662, ф1676)

- Объем газа при постоянной температуре обратно пропорционален давлению

- $PV = \text{const}$

- $\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1} \quad P_1 V_1 = P_2 V_2$

- $T = \text{const}$

Закон Гей-Люссака

(ф1802)

- Объем постоянной массы газа пропорционален абсолютной температуре при постоянном давлении.

- $$\frac{V}{T} = \text{const}$$

- $$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \qquad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

- $P = \text{const}$

Закон Авогадро

(и1811)

- В равных объемах различных газов при одинаковой температуре и давлении находится одинаковое количество молекул

- $$\rho = \frac{M}{V_m}$$

M – молекулярный вес газа, кг

V_m – молекулярный объем газа, м³/моль

Закон Клапейрона-Менделеева

(ф1834р1875)

- $$\frac{P \cdot V}{T} = B = \text{const}$$

- $$P \cdot V_m = R \cdot T$$

$$V_m = \frac{V}{\nu} \quad \nu = \frac{m}{M}$$

- $$PV = \frac{m}{M} R \cdot T$$

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К).

$$P \cdot V = z \cdot R \cdot T$$

Для реальных газов z – коэффициент сжимаемости газов.

Закон Дальтона

(а 1803-1805)

- Давление в смеси газов равно сумме парциальных давлений газов

$$P = \sum_{i=1}^n P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_n \quad P_i = r_i \cdot P$$

r_i - объемное (молекулярное) содержание i компонента в смеси.

Амага Эмиль – общий объем газовой смеси равен сумме парциальных объемов

$$V = \sum_{i=1}^n V_i = V_1 + V_2 + \dots + V_n \quad V_i = r_i \cdot V$$

V_i - объем, который бы занимал i компонент при отсутствии остальных, в таком же количестве, под тем же давлением и при той же температуре что и в смеси.

Закон Рауля

(ф1887)

- Парциальное давление насыщенного пара компонентов жидкости пропорционально его массовой доле (концентрации) в жидкости с коэффициентов пропорциональности, равным давлению насыщенных паров в чистом виде.

- $$P_i = P_i^0 \cdot x_i$$

- $$P = \sum_{i=1}^n x_i \cdot P_i^0$$



Примеры решения задач

Задача №1

По газопроводу за полчаса поступает 1500 м^3 газа при давлении $0,25\text{ МПа}$ и температуре 22°С . Необходимо определить какой объем газа будет при нормальных условиях.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1 \frac{P_1}{P_2} \frac{T_2}{T_1}$$

$$V_2 = 1500 \cdot \frac{0,25}{0,1013} \cdot \frac{273,15}{273,15+22} = 3425,94\text{ м}^3.$$

Задача №2

Баллон с газом при температуре 25°C и давлении $0,5 \text{ МПа}$ нагрели до 50°C . Необходимо определить давление в баллоне после нагрева.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1}$$

$$P_2 = 0,5 \cdot \frac{273,15+50}{273,15+25} = 0,54 \text{ МПа}$$

Задача №3

Определить парциальные давления компонентов, входящих в газовую смесь следующего состава: CH_4 – 2%, C_3H_8 – 57%, C_4H_{10} – 41% при давлении 1,2 МПа

- $P_i = r_i P$
- $P_{\text{CH}_4} = 0,02 \cdot 1,2 = 0,024$ МПа
- $P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,57 \cdot 1,2 = 0,684$ МПа
- $P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 0,41 \cdot 1,2 = 0,492$ МПа.

Задача №4

Определить плотность газа при температуре 25⁰С и давлении 1,0 МПа, если его плотность при стандартных условиях равна 0,6971кг/м³.

$$\rho = \rho_c \frac{P}{P_c} \frac{T_c}{T}$$

$$\rho = 0,6971 \cdot \frac{1,0}{0,1013} \cdot \frac{273,15+20}{273,15+25} = 6,7661 \text{ кг/м}^3$$

Задача №5

В емкость 200м^3 поместили 50м^3 C_4H_{10} при давлении $0,4$ МПа, добавили C_3H_8 120м^3 при давлении $0,8$ МПа. Определить парциальные давления газов, общее давление и объемный состав смеси .

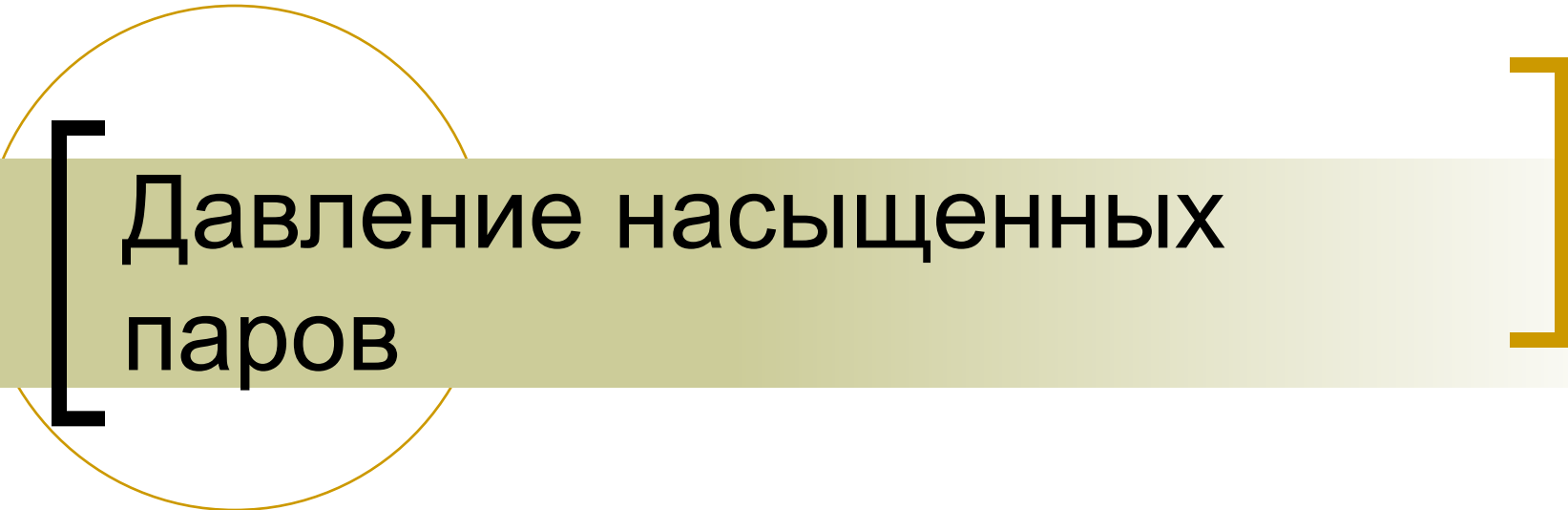
$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad P_2 = P_1 \frac{V_1}{V_2}$$

$$P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,8 \frac{120}{200} = 0,48 \text{ МПа} \quad P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 0,4 \frac{50}{200} = 0,1 \text{ МПа}$$

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 = 0,48 + 0,1 = 0,58 \text{ МПа}$$

$$r_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{P_{\text{C}_3\text{H}_8}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,48}{0,58} = 0,8276 = 82,76\%$$

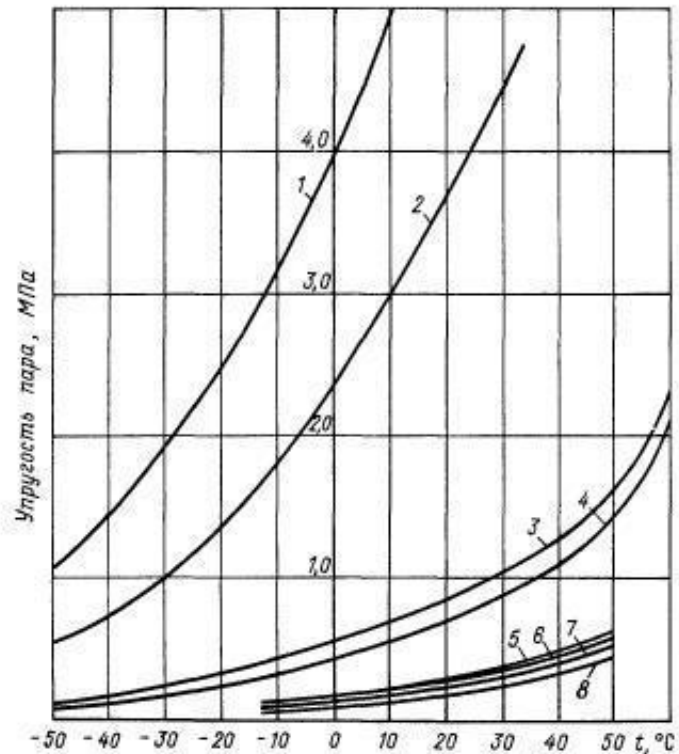
$$r_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,1}{0,58} = 0,1724 = 17,24\%$$



Давление насыщенных паров

Давление, при котором жидкость находится в равновесном состоянии с паром при данной температуре, называется упругостью насыщенных паров

Упругость паров



Упругость насыщенных паров сжиженных углеводородных газов,
1 — C_2H_6 ; 2 — C_3H_8 ; 3 — C_4H_{10} ; 4 — C_5H_{12} ; 5 — *i*- C_6H_{14} ; 6 — *i*- C_7H_{16} ; 7 — *n*- C_8H_{18} ; 8 —
n- C_9H_{20} .

Табличные данные

Упругость насыщенных паров, МПа (абс.), предельных парафиновых (алканов) и непредельных олефиновых (алкенов) углеводородных газов

Температура, °С	Предельные парафиновые газы (алканы)					Непредельные олефиновые газы (алкены)			
	Этан C ₂ H ₆	Пропан C ₃ H ₈	Изобутан изо-C ₄ H ₁₀	n-Бутан n-C ₄ H ₁₀	n-Пентан n-C ₅ H ₁₂	Этилен C ₂ H ₄	Пропилен C ₃ H ₆	n-Бутилен n-C ₄ H ₈	Изобутилен изо-C ₄ H ₈
-50	0,553	0,07	—	—	—	1,047	0,100	0,070	0,073
-45	0,655	0,088	—	—	—	0,228	0,123	0,086	0,089
-40	0,771	0,109	—	—	—	1,432	0,150	0,105	0,108
-35	0,902	0,134	—	—	—	1,660	0,181	0,127	0,130
-30	1,050	0,164	—	—	—	1,912	0,216	0,152	0,155
-25	1,215	0,197	—	—	—	2,192	0,259	0,182	0,184
-20	1,400	0,236	—	—	—	2,498	0,308	0,215	0,217
-15	1,604	0,285	0,088	0,056	—	2,833	0,362	0,252	0,255
-10	1,831	0,338	0,107	0,068	—	3,199	0,423	0,295	0,297
-5	2,081	0,399	0,128	0,084	—	3,596	0,497	0,343	0,345
0	2,355	0,466	0,153	0,102	0,024	4,025	0,575	0,396	0,399
5	2,555	0,543	0,182	0,123	0,030	4,488	0,665	0,456	0,458
10	2,982	0,629	0,215	0,146	0,037	5,000	0,764	0,522	0,524
15	3,336	0,725	0,252	0,174	0,046	—	0,874	0,594	0,598
20	3,721	0,833	0,294	0,205	0,058	—	1,020	0,688	0,613
25	4,137	0,951	0,341	0,240	0,067	—	1,132	0,694	0,678
30	4,460	1,080	0,394	0,280	0,081	—	1,280	0,856	0,864
35	4,889	1,226	0,452	0,324	0,096	—	1,444	0,960	0,969
40	—	1,382	0,513	0,374	0,114	—	1,623	1,072	1,084
45	—	1,552	0,590	0,429	0,134	—	1,817	1,193	1,206
50	—	1,740	0,670	0,490	0,157	—	2,028	1,323	1,344
55	—	1,943	0,759	0,557	0,183	—	2,257	1,464	1,489
60	—	2,162	0,853	0,631	0,212	—	2,505	1,588	1,645



Примеры решения задач

Задача №6

Определить состав смеси газов равновесной паровой фазы при температуре 30°C и следующем молярном составе жидкой фазы C_2H_6 – 2%, C_3H_8 – 60%, C_4H_{10} – 38%

$$\blacksquare \quad P = \sum_{i=1}^n x_i \cdot P_i^0 \quad P=0,02 \cdot 4,46+0,6 \cdot 1,08+0,38 \cdot 0,28=0,84 \text{ МПа}$$

$$\blacksquare \quad r_i = x_i \frac{P_i}{P}$$

$$\blacksquare \quad r_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,02 \frac{4,46}{0,84} = 0,10 = 10\%$$

$$\blacksquare \quad r_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,6 \frac{1,08}{0,84} = 0,77 = 77\%$$

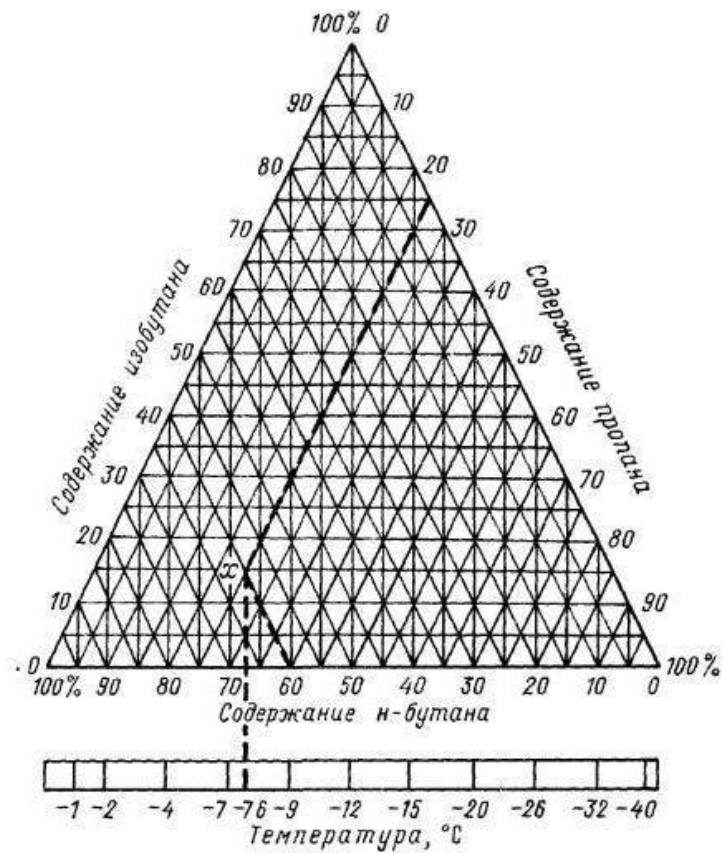
$$\blacksquare \quad r_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 0,38 \frac{0,28}{0,84} = 0,13 = 13\%$$



Точка росы

Температура, при которой начинается конденсация насыщенных паров газа при заданном давлении называется точкой росы.

Если при постоянном давлении начать охлаждать пары или при постоянной температуре начать сжимать пары, то некоторая их часть начнет конденсироваться.



Номограмма для определения точки росы пропана, изобутана и *n*-бутана при атмосферном давлении,



Примеры решения задач

[Задача №7]

Определить точку росы смеси газа следующего состава: пропан – 25%, н-бутан –60%, изобутан – 15% при атмосферном давлении.

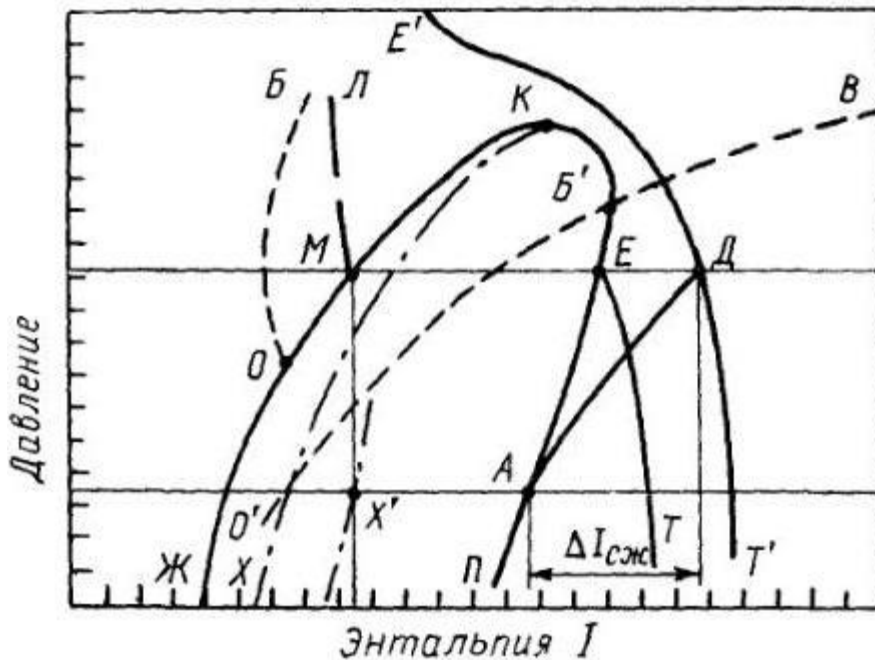
- Решение: температура $-7,6^{\circ}\text{C}$.

Диаграмма состояния

Диаграмма состояния это графическое отображения состояния и физических свойств газов.

Диаграмма строится на полулогарифмической сетке из горизонтальных линий постоянного давления и вертикальных линий постоянной энтальпии (теплосодержания).

Диаграмма состояния



Пояснения к схеме построения диаграмм состояния для углеводородов:

- ЖКП пограничная кривая
- К – критическая точка
- Кривая ЖК – характеризует состояние жидкости
- Кривая КП – характеризует состояние насыщенного пара
- КХ – кривые сухости пара, характеризующие долю пара в двухфазной системе
- ОБ и О'Б'В – кривые удельных объемов (изохоры) в области жидкости и пара соответственно
- ТЕМЛ – кривая постоянной температуры (изотерма) докритической зоны
- АД – кривые энтропии (адиабаты), используются для определения параметров углеводородов при сжатии их в декомпрессоре и при истечении из сопел горелок

Диаграмма состояния бутана

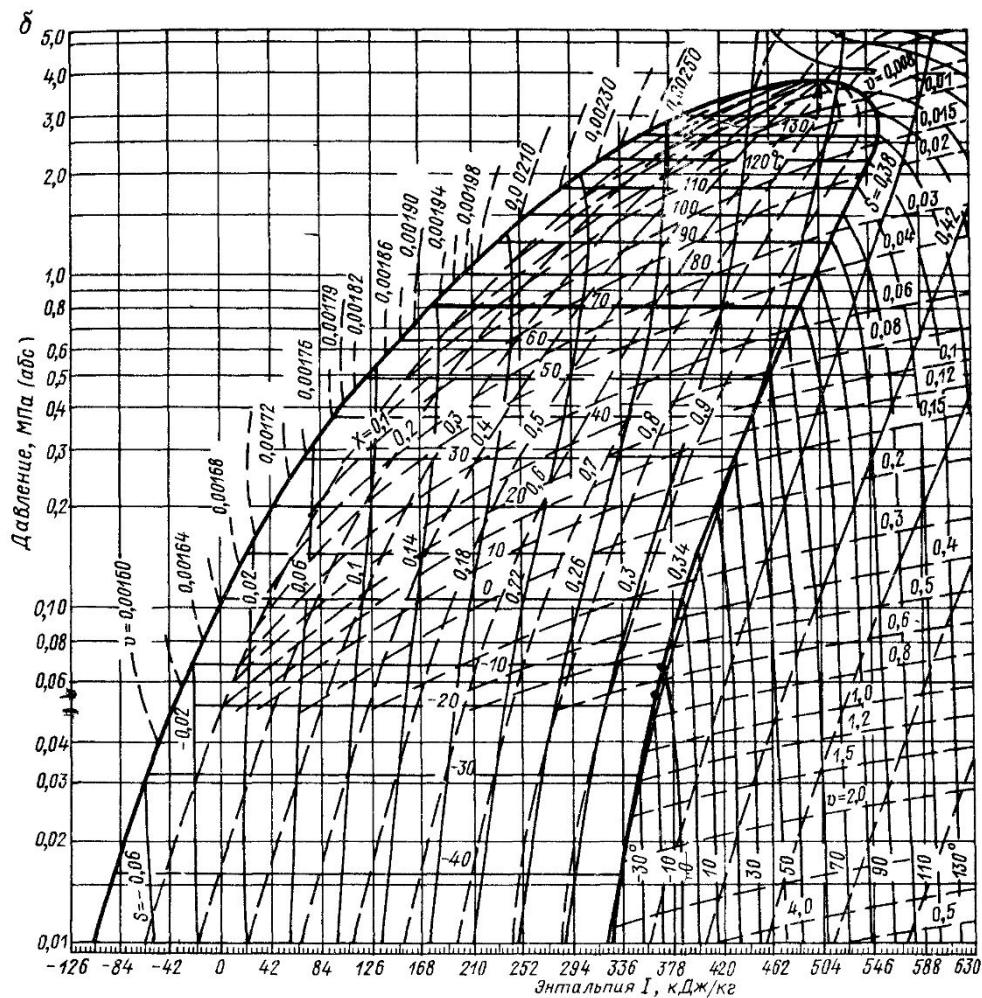
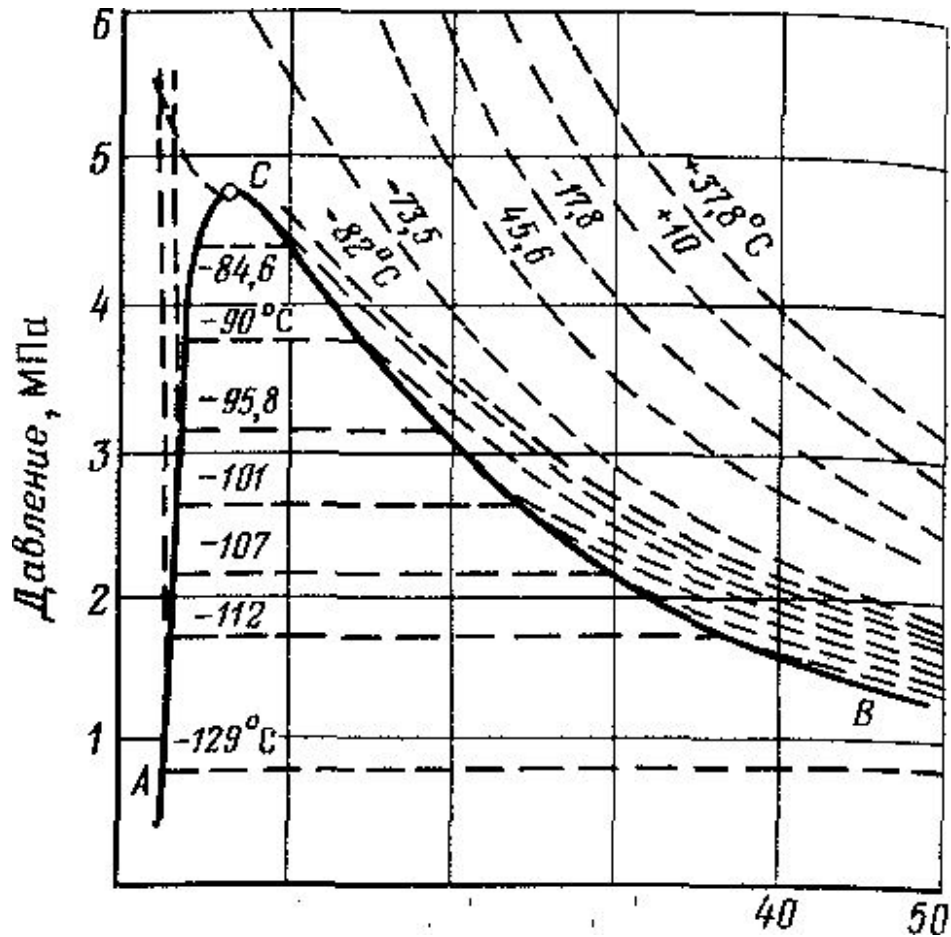


Диаграмма состояния метана





Примеры решения задач

Задача №8

Определить упругость насыщенных паров жидкого пропана, находящегося в резервуаре при температуре минус 10°C .

- Находим на диаграмме состояния пропана пересечение линии постоянной температуры минус 10°C с пограничной кривой насыщенного пара, получаем
- $P=0,35\text{МПа}$.

Задача №9

Определить удельный объем и плотность жидкой и паровой фаз пропана в сосуде при температуре минус 20⁰С.

- Удельный объем жидкой фазы пропана находим в точке пересечения линии температуры -20⁰С и пограничной кривой насыщенной жидкости, а паровой фазой в точке пересечения с пограничной кривой насыщенного пара .

- $$v_{жс} = 0,0018 \frac{м^3}{кг} \quad \rho_{жс} = \frac{1}{0,0018} = 556 \frac{кг}{м^3}$$

- $$v_n = 0,18 \frac{м^3}{кг} \quad \rho_n = \frac{1}{0,18} = 5,5 \frac{кг}{м^3}$$

Задача №10

После заполнения баллона пропаном объем жидкой фазы составил 85% от объема баллона при температуре 15⁰С. С повышением температуры объем паровой фазы будет уменьшаться. Определить при какой температуре баллон будет полностью заполнен жидкостью.

- При заданной температуре по диаграмме состояния находим удельный объем.

- $$\rho_{ж} = \frac{1}{0,00197} = 507,61 \text{ кг/м}^3$$

- Тогда масса пропана в баллоне будет равна.

- $$m_{ж} = 507,61 \cdot 0,85V = 431,47V$$

- $$\rho_n = \frac{1}{0,075} = 13,33 \text{ кг/м}^3$$

- $$m_n = 13,33 \cdot 0,15V = 1,999V$$

Задача №10

- Общая масса в баллоне

- $m = m_{жс} + m_n = (431,47 + 1,999)V = 433,47V$

- Определим плотность жидкости, когда она заполнит весь объем

- $\rho_{жс} = \frac{m}{V} = \frac{433,47 \cdot V}{V} = 433,47 \text{ кг/м}^3$

- $\nu = \frac{1}{\rho_{жс}} = \frac{1}{433,47} = 0,0023 \text{ м}^3/\text{кг}$

- По диаграмме находим приблизительно 62°C

Задача №11

Температура пропана в баллоне равна 30°C . Пары пропана проходят через регулятор, где их давление снижается до $0,128\text{МПа}$. Определить температуру пропана после регулятора и величину перегрева паров.

- По диаграмме находим:
- Температура равна 9°C .
- Перегрев $9\text{C}-(-38\text{C})=47\text{C}$.

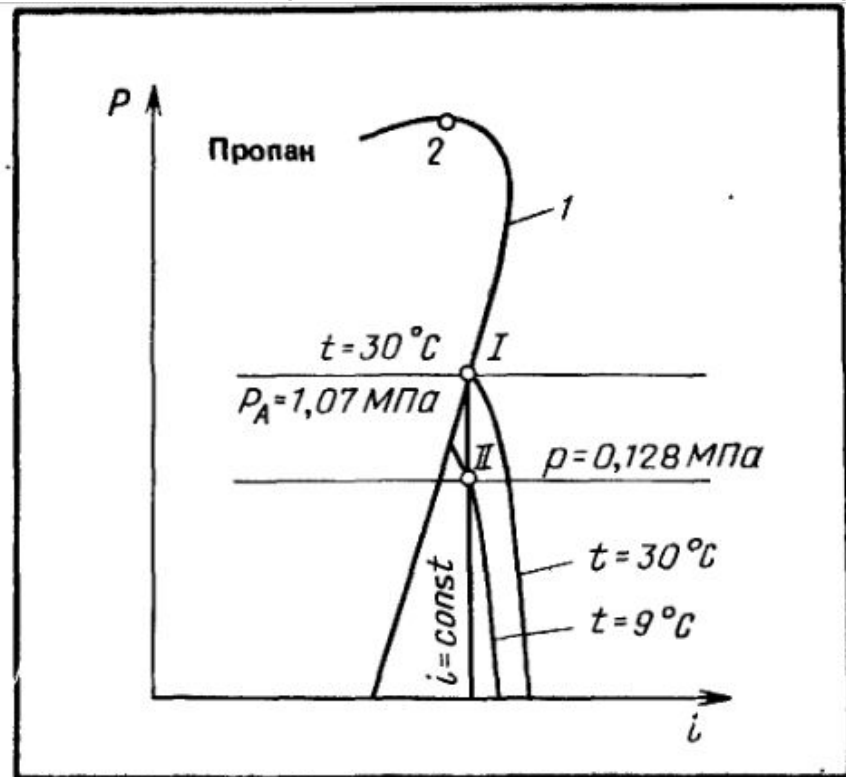
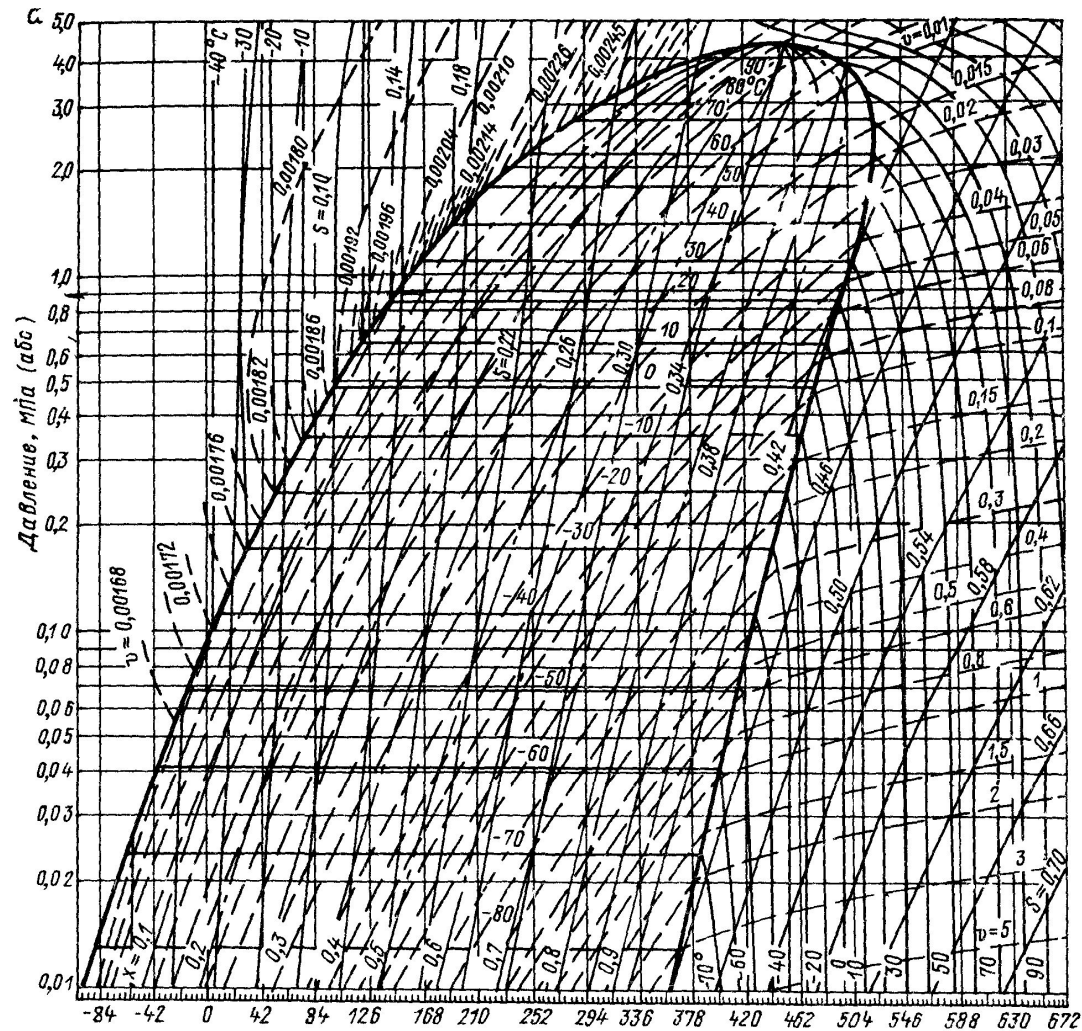


Диаграмма состояния пропана



Задача №12

Определить количество пара, которое образуется при дросселировании жидкого пропана от 0,8МПа до 0,2МПа и температуру в конце дросселирования.

- По диаграмме находим:
- Количество пара 0,25кг/кг.
- Температура минус 25⁰С.