

Zmiany parametrów energetycznych i składu mieszanin gazowych w trakcie eksploatacji komór magazynowych

Changes in the energetic parameters and composition of gas mixtures during exploitation of the gas stores

Paweł Budak, Tadeusz Szpunar

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Artykuł poświęcony jest zagadnieniu zmian składu i parametrów energetycznych mieszanin gazów węglowodorowych magazynowanych w komorze wykonanej w soli. W trakcie eksploatacji komory występuje okresowe dotłaczanie oraz pobór porcji gazów o odmiennych parametrach energetycznych i odmiennym składzie, różniącym się od składu gazu obecnego aktualnie w komorze. Również objętość poszczególnych porcji gazu dotłaczanego lub pobieranego z komory jest za każdym razem inna, ponieważ wynika ona z bieżącego zapotrzebowania na gaz, który na ogół jest pobierany w miesiącach zimowych, a dotłaczany do komory w lecie. Taka sytuacja powoduje, że skład mieszaniny w komorze solnej ulega ciągłym zmianom, a zatem zmieniają się również parametry energetyczne mieszaniny. W załączonym algorytmie obliczeniowym uwzględniono obecność w mieszaninie składników niepalnych i wodoru, które wpływają zarówno na parametry energetyczne, jak i na temperaturę spalania mieszaniny. W każdym momencie eksploatacji komory obliczana jest aktualna zawartość procentowa poszczególnych składników mieszaniny, temperatura jej spalania, wartość opałowa, ciepło spalania oraz liczba Wobbego, która również ulega zmianom w funkcji składu mieszaniny. Z powodu braku danych przemysłowych obliczenia według opracowanego algorytmu obliczeniowego wykonano, przyjmując dane hipotetyczne dotyczące składu początkowego mieszaniny gazów w komorze oraz składu porcji mieszaniny gazów zatłaczanych sukcesywnie do komory. Wyniki obliczeń zaprezentowano w formie tabelarycznej i graficznej. Sporządzone wykresy pozwalają wizualnie prześledzić zmiany zawartości poszczególnych składników mieszaniny oraz wszystkie pozostałe obliczane parametry, to jest ciepło spalania, wartość opałową i temperaturę spalania. Zmiany wymienionych parametrów pokazano na wykresach w funkcji czasu eksploatacji komory lub w funkcji ilości gazu w komorze.

Słowa kluczowe: komora magazynowa, mieszanina gazu ziemnego z wodorem, gaz ziemny, wodór, ciepło spalania, wartość opałowa, liczba Wobbego.

ABSTRACT: The authors discussed the problems related to fluctuation of the gas mixture composition during exploitation of gas store caverns which are leached in the salt sediments or in the salt dome. Periodical injection or withdrawal of the new portions of gas mixtures with different composition and different volume causes the changes in gas mixture content and energetic parameters when compared to initial values. The enclosed calculation algorithm allows the Operator to calculate the actual composition of the gas mixture as well as the gas parameters at every moment of cavern exploitation including temperature of flame, heat of combustion, calorific value, content of individual components and the Wobbe number. The changes of above mentioned parameters are caused by fluctuations of composition of the gas portions injected into gas caverns during subsequent injection cycles. The most frequently occurring inflammable components of a gas mixture are included in calculations and their impact on energetic parameters is demonstrated. The problem of gas mixture flammability is discussed but calculations are not included here because of its minor technical importance for the situation being analyzed. Because no real-world data were available to us, the hypothetical data were used to demonstrate the capabilities of the calculation algorithm. The results are presented as figures and in a graphical form. The presented curves allows for visual examination of changes of mixture composition as well as changes of calorific value, heat of combustion, temperature of flame and the Wobbe number. All parameters specified above are presented versus time or versus volume of gas mixture stored in the cavern.

Key words: gas storage cavern, natural gas/hydrogen mixture, natural gas, hydrogen, heating value, net calorific value, Wobbe number.

Wprowadzenie

Podziemne komory magazynowe służą do przechowywania gazu ziemnego, który jest z nich okresowo pobierany w przypadku niewystarczających dostaw do sieci gazowej lub do nich zatłaczany w przypadku nadmiaru gazu na rynku, celem późniejszego wykorzystania. W trakcie eksploatacji komory magazynowej wykonanej w pokładzie soli lub wysadzie solnym parametry energetyczne składowanej w niej mieszaniny gazów ulegają ciągłym zmianom w wyniku wprowadzania do komory porcji gazów o coraz innym składzie i innych parametrach energetycznych, ponieważ gazy te pochodzą z różnych źródeł. Dochodzi zatem do sytuacji, w której każda porcja gazu pobierana z komory może mieć inne parametry energetyczne, to jest ciepło spalania, wartość opałową i liczbę Wobbego, niż gaz pobrany wcześniej. Dzieje się tak w wyniku mieszania się porcji gazu zatłoczonego do komory o składzie innym niż gaz w niej obecny i ustalaniu się nowego składu mieszaniny. Parametry energetyczne mieszaniny gazów muszą być utrzymywane w określonych granicach. W myśl przepisów obowiązujących w polskim przemyśle gazowniczym wartość opałowa gazu wysokometanowego typu E magazynowanego w komorach w soli powinna wynosić co najmniej 38 MJ/Nm^3 , co odpowiada mocy $10,556 \text{ kWh/Nm}^3$, natomiast ciepło spalania tego gazu powinno zawierać się w granicach $39,792\text{--}44,125 \text{ MJ/Nm}^3$. Dopuszczenie podanych wahań wielkości ciepła spalania mieszaniny gazów dowodzi, że oprócz lżejszych gazów węglowodorowych w skład mieszaniny gazów obecnych w komorze mogą również wchodzić pewne niewielkie domieszki gazów niepalnych, które mogą też wpływać na wielkości parametrów energetycznych mieszaniny. Oprócz lżejszych węglowodorów lotnych, wśród których dominujący jest udział metanu, będącego podstawowym składnikiem gazu ziemnego, w mieszaninie występują, w znacznie mniejszych ilościach, etan i propan, a także niewielkie ilości cięższych węglowodorów gazowych oraz na ogół niewielkie ilości gazów niepalnych. Z pozostałych gazów obecnych w mieszaninie należy wymienić wodór, otrzymywany w wyniku elektrolizy wody i wprowadzany celowo do komór magazynowych oraz przesyłany do wykorzystania wraz z gazem ziemnym do celów przemysłowych. Dopuszczalna zawartość wodoru w mieszaninie gazów magazynowanych w komorze może dochodzić do kilkunastu procent (Uehara, 2009; Melaina et al., 2013; EIGA, 2014) z uwagi na konieczność transportu gazów rurociągami i niebezpieczeństwo powstawania korozji wodorowej. W przeliczeniu na kilogramy wodór ma bardzo wysoką wartość opałową, równą około 120 MJ/kg , w porównaniu z wartościami dla węgla i benzyny, które wynoszą odpowiednio 25 MJ/kg i 45 MJ/kg . W przeliczeniu na jednostki objętości wartość opałowa wodoru jest jednak znacznie mniejsza w porównaniu z wartością opałową gazów

wchodzących w skład mieszaniny i wynosi około $10,8 \text{ MJ/Nm}^3$, podczas gdy wymagana wartość opałowa gazu ziemnego GZ-50 to $34,43 \text{ MJ/Nm}^3$. Dodatek wodoru obniża zatem parametry energetyczne gazów magazynowanych w komorze.

Wprowadzanie do komory kolejnych porcji mieszanin gazowych o coraz to innym składzie, innej objętości, innych parametrach energetycznych i pochodzących z różnych źródeł powoduje, że aby obliczyć aktualne parametry energetyczne porcji mieszaniny, która będzie pobrana z komory w danym momencie, konieczne jest określenie składu tej mieszaniny z uwzględnieniem obecności gazów niepalnych. Wpływ poszczególnych składników niepalnych na to, czy mieszanina będzie palna, jest różny dla rozmaitych gazów i do jego obliczenia stosowany jest tzw. współczynnik równoważności względem azotu (ang. *coefficient of nitrogen equivalency*), który porównuje wpływ każdego gazu niepalnego z wpływem azotu na palność mieszaniny poprzez pomnożenie udziału objętościowego danego gazu niepalnego przez odpowiedni, empirycznie ustalony współczynnik dla tego gazu. Obecność rozmaitych gazów niepalnych sprowadzona jest zatem do przyjęcia odpowiedniej ilości azotu w mieszaninie gazów. W pracy Budaka i Szpunara (2020) uwzględniono obecność w mieszaninie jedynie wodoru, traktując pozostałą objętość mieszaniny jako jeden gaz o ustalonych wcześniej parametrach. W przedstawionej tutaj wersji algorytmu obliczeń oprócz obecności wodoru uwzględniany jest pierwotny (w momencie początkowym obliczeń) skład mieszaniny oraz obecność gazów niepalnych w kolejnych porcjach gazów wprowadzanych do komory magazynowej. Do gazów niepalnych branych pod uwagę w obliczeniach należą azot i dwutlenek węgla, ze względu na ich najczęstsze występowanie. Gazy niepalne wpływają zarówno na parametry energetyczne, jak i na temperaturę spalania mieszaniny gazów. Wspomniane powyżej zagadnienia omówione zostały przez takich autorów jak: Molnarne et al. (2005), Van der Schoor et al. (2008) i Bertolino et al. (2019).

W tabeli danych wprowadzanych do obliczeń podano temperatury spalania poszczególnych gazów palnych najczęściej występujących w mieszaninie przy założeniu swobodnego dostępu powietrza jako utleniacza. Zalecane jest również podanie procentowej zawartości tych gazów, przy której tworzą one mieszaninę palną z powietrzem. Temperaturę spalania mieszaniny gazów można ustalić jedynie w przybliżeniu, gdyż przy spalaniu występuje strata ciepła w wyniku promieniowania do otoczenia – jest to przyczyną odchyłek wielkości obliczonych od wielkości rzeczywistych. Ponadto przy spalaniu mieszanin zawierających gazy niepalne pewna część ciepła spalania zużywana jest na ogrzanie gazów niepalnych do temperatury płomienia, co dodatkowo obniża temperaturę spalania mieszaniny, jeśli zawartość gazów niepalnych jest duża. Szacuje się, że błąd oceny temperatury spalania mieszaniny

gazów zawierającej gazy niepalne wynosi od 30°C do 50°C, a w przypadku spalania olejów lub oparów może wynosić odpowiednio 200–300°C i 500–600°C.

Generalnie przy ocenie parametrów energetycznych mieszaniny gazów (z uwagi na potencjalną obecność w mieszaninie gazów niepalnych) należy rozważyć wpływ tych gazów na palność mieszaniny. Jak powiedziano, wpływ zawartości gazu obojętnego na granice zakresu palności mieszaniny uwzględniany jest przez wprowadzenie bezwymiarowej stałej K , a do oceny palności mieszaniny gazów palnych i niepalnych stosowana jest nierówność empiryczna podana w normie ISO 10156. Nierówność ta ma postać:

$$\sum_{i=1}^P A_i \left(\frac{100}{T_{ci}} - 1 \right) \leq \sum_{k=1}^N B_k K_k \quad (1)$$

gdzie:

A_i – wyrażona w procentach objętościowych zawartość i -tego gazu palnego w mieszaninie gazów palnych i niepalnych,

P – liczba gazów palnych w mieszaninie,

B_k – wyrażona w procentach objętościowych zawartość k -tego gazu niepalnego w mieszaninie gazów palnych i niepalnych,

N – liczba gazów niepalnych w mieszaninie,

K_k – współczynnik uwzględniający wpływ k -tego gazu obojętnego na granice palności z danym gazem palnym (dla azotu $K = 1$),

T_{ci} – maksymalna zawartość i -tego gazu palnego, wyrażona w procentach objętościowych, dla której mieszanina tego gazu z azotem nie jest już palna.

Mieszaniny gazów, dla których powyższa nierówność jest spełniona, klasyfikowane są jako mieszaniny niepalne. Wartości współczynnika T_c podawane przez rozmaite źródła w odniesieniu do azotu, na podstawie badań przebiegu spalania gazów występujących w gazie ziemnym, dotyczą standardowych warunków ciśnienia i temperatury. Podawane wielkości T_c mogą się różnić w zależności od źródła, metody badań oraz aparatury użytej do badań. W artykule Budaka i Szpunara (2020) zacytowano dane z ISO 10158, ponieważ norma ta obowiązuje w Polsce.

Wartości współczynnika K , uwzględniającego wpływ zawartości danego gazu obojętnego na zakres granicy palności mieszaniny tego gazu z danym gazem palnym, podali również w swoich pracach Atkins i De Paula (2006), Bertolino et al. (2019) i Molnarne et al. (2005) dla standardowych warunków ciśnienia i temperatury. Wielkość współczynnika $K = 1,2$ dla helu i metanu oznacza, że granica palności mieszaniny metanu i helu będzie 1,2 razy wyższa od granicy palności mieszaniny metanu i azotu, dla której $K = 1$. Ustalenie palności mieszaniny gazów oparto na pracy Budaka i Szpunara (2020),

w której podano wartości liczbowe wszystkich parametrów niezbędnych do obliczeń.

Przed ustaleniem parametrów energetycznych mieszanin gazowych należy określić, czy dana mieszanina jest palna, ponieważ – teoretycznie – wprowadzenie do komory magazynowej dużej objętości gazu niepalnego może odbić się bardzo niekorzystnie na tych parametrach. Przytoczone powyżej za pracą Budaka i Szpunara (2020) rozważania dotyczące palności mieszanin gazów palnych i niepalnych w sytuacji rozpatrywanej w niniejszym artykule mają jedynie charakter teoretyczny, ponieważ w komorach z definicji magazynowany jest gaz wysokometanowy, którego wymagane parametry energetyczne znane są wcześniej, i wprowadzenie porcji gazu o dużej zawartości gazów niepalnych może najwyżej obniżyć te parametry. W cytowanej powyżej pracy podano również algorytm i wyniki obliczeń palności mieszanin gazowych za pomocą opracowanego algorytmu obliczeniowego, a więc autorzy uznali tutaj ponowne uwzględnianie zagadnień palności za niecelowe. Należy zaznaczyć, że wprowadzanie gazów niepalnych może być niekiedy konieczne w celu utrzymania właściwego ciśnienia w rurociągach dostarczających gaz miejski. W powołanej powyżej pracy zakładano, że początkowe parametry energetyczne mieszaniny gazów palnych obecnych w komorze oraz jej skład są znane, stałe i nie ulegają zmianom, natomiast zmiany parametrów całości mieszaniny następują w wyniku cyklicznego zatłaczania porcji gazów o coraz to innej objętości i rozmaitej zawartości wodoru. Przedstawiony w niniejszym artykule algorytm obliczeń uwzględnia zarówno zmieniający się skład porcji gazów wprowadzanych do komory, jak i zawartość w nich wodoru i gazów niepalnych i pozwala na określenie wpływu tych czynników na parametry energetyczne mieszaniny gazów pobieranych z komory magazynowej w każdym momencie jej eksploatacji.

Zagadnienie jednorodności mieszaniny gazów

Wszelkie rozważania na temat wpływu składu mieszaniny gazów na jej parametry energetyczne i temperaturę spalania wymagają założenia jednorodności mieszaniny, co nie jest intuicyjnie oczywiste, gdyż poszczególne składniki mają różną gęstość molową i teoretycznie może w niej dochodzić do grawitacyjnej segregacji składników. Jednorodność mieszaniny gazów oznacza, że w każdej jej objętości ilość molekuł poszczególnych składników odpowiada udziałowi tych składników w mieszaninie. W przyrodzie obserwuje się gromadzenie gazów cięższych, pod wpływem sił grawitacji, w zagłębieniach terenu, gdzie pozostają do momentu, aż dyfuzja i ruch powietrza nie spowodują ich rozproszenia i powstania jednorodnej mieszaniny, z której wydzielenie poszczególnych

składników przez siły grawitacji nie jest już możliwe. Ogólnie można wykazać na poziomie cząsteczkowym oraz korzystając z II zasady termodynamiki, że gazy po zmieszaniu tworzą jednorodne medium oraz że segregacja grawitacyjna w mieszaninie gazów nie występuje, na co można podać szereg przykładów. Na przykład, gdyby segregacja taka zachodziła, to w zamkniętym pomieszczeniu wypełnionym powietrzem po pewnym czasie 30% objętości od dołu wypełnione byłoby tlenem (1,43 g/l), a reszta azotem (1,25 g/l), czego się nie obserwuje, gdyż w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury ma miejsce ruch (drżania) cząsteczek gazu, które napotykają na swojej drodze inne cząsteczki, w wyniku czego występują ciągłe kolizje cząsteczek i niemożność ich dalszego przemieszczania. W przypadku wysokich ciśnień i temperatur panujących w komorach magazynowych długość swobodnej drogi cząsteczki oraz czas do momentu kolizji są krótsze z powodu większej liczby cząsteczek w jednostce objętości, więc ich przemieszczanie się jest jeszcze bardziej utrudnione i segregacja grawitacyjna nie występuje.

Rozpatrując zagadnienie mieszania się gazów o rozmaitej gęstości, można podać inny prosty dowód na brak segregacji grawitacyjnej w mieszaninie gazów na przykładzie atmosfery ziemskiej: Załóżmy, że atmosfera składa się tylko z jednego gazu i jednego rodzaju molekuł. W takim przypadku, zakładając jednorodne pole grawitacyjne, ciśnienie gazu na dowolnej wysokości h ponad poziomem terenu musi zrównoważyć ciśnienie wywierane przez gaz znajdujący się powyżej. Zakładając gaz idealny, ciśnienie p na poziomie h wyraża się powszechnie stosowaną zależnością (tzw. formuła barometryczna):

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad (2)$$

gdzie:

m – masa cząsteczkowa gazu,

g – przyspieszenie ziemskie,

h – wysokość,

k – stała Boltzmanna,

T – temperatura,

p_0 – ciśnienie na poziomie „0” (na poziomie gruntu).

Z powyższego wzoru wynika, że ciśnienie maleje z wysokością nad poziomem „zero”.

Założmy teraz, że atmosfera składa się z kilku gazów o różnej masie cząsteczkowej. Z wzoru (2) wynika, że ciśnienie w każdym z nich w funkcji h zmienia się z wysokością h w zależności od wielkości m , czyli w przypadku cięższych gazów maleć będzie szybciej z wysokością, a w przypadku lżejszych – wolniej, a zatem ciśnienie w każdym z gazów będzie różne dla tego samego h , co jest sprzeczne z doświadczeniem. Wynika stąd, że musi nastąpić ujednoczenie wielkości m i ustalenie wielkości wypadkowej m na skutek zmieszania

gazów, a w każdej objętości mieszaniny musi się znajdować liczba molekuł poszczególnych składników odpowiadająca procentowemu udziałowi tych składników w mieszaninie.

Jednorodność mieszaniny gazów można również wykazać, wykorzystując II zasadę termodynamiki, zgodnie z którą dla każdego izolowanego układu termodynamicznego istnieje funkcja stanu, która nie maleje w czasie, określana mianem entropii. Zjawisko entropii jest szeroko omawiane w literaturze dotyczącej zagadnień fizyki teoretycznej i jest jednym z jej podstawowych pojęć. W ujęciu statystycznym entropia jest miarą braku uporządkowania, czyli rozproszenia masy i energii układu termodynamicznego. Zgodnie z II zasadą termodynamiki izolowany układ termodynamiczny (a za taki można uważać komorę magazynową wypełnioną mieszaniną gazów) w sposób nieunikniony dąży do stanu wyższej entropii, co odpowiada większemu rozproszeniu masy i energii, czyli rozproszeniu cząsteczek gazu w mieszaninie. Jednym z wniosków wynikających z II zasady termodynamiki jest stwierdzenie, że dwa gazy lub wzajemnie rozpuszczalne ciecze po zmieszaniu nie rozdziela się samoistnie (Atkins i De Paula, 2006). W komorze magazynowej sytuacja, gdy wszystkie molekuły np. wodoru, który jest gazem najlżejszym spośród wszystkich gazów, zbiorą się w jej górnej części w wyniku segregacji grawitacyjnej, odpowiada stanowi uporządkowanemu, czyli niskiej entropii. Każda zmiana stanu układu termodynamicznego powoduje wzrost entropii, czyli wzrost chaosu i nieuporządkowanego rozmieszczenia cząsteczek gazu w mieszaninie. Podobnie dzieje się w przypadku cieczy wzajemnie rozpuszczalnych, jak woda i alkohol, które po zmieszaniu nie rozdziela się samoistnie, pomimo że ich gęstości molowe znacznie się różnią. Ogólnie z II zasady termodynamiki wynika, że nic w przyrodzie nie może trwać bez końca w stanie uporządkowanym, czyli cząsteczki gazów obecne w mieszaninie ulegną wzajemnemu rozproszeniu, tworząc jednolite medium, oraz że grawitacja nie spowoduje rozdzielenia się poszczególnych gazów. Zagadnienia te omówiono znacznie szerzej w pracy Budaka i Szpunara (2020). W powyższych akapitach wykazano, że gazy tworzą jednolitą mieszaninę, w której w każdym punkcie liczba molekuł poszczególnych składników jest proporcjonalna do objętościowego udziału tych składników w mieszaninie, co umożliwia wykonanie obliczeń będących tematem prezentowanego artykułu.

Algorytm obliczeń

W części obliczeniowej niniejszego artykułu, będącego rozszerzoną wersją prac Budaka i Szpunara (2020, 2021), uwzględniającej początkowy skład gazu w magazynie wraz z gazami niepalnymi, oszacowywana jest temperatura spalania

mieszaniny gazów aktualnie obecnych w komorze magazynowej na podstawie uśrednionego ciepła ich spalania z uwzględnieniem wpływu gazów niepalnych (udziału objętościowego i ciepła właściwego), jak również obliczane są wszystkie najważniejsze parametry energetyczne mieszaniny, to jest ciepło spalania, wartość opałowa i liczba Wobbego w każdym momencie eksploatacji komory. Ponadto wyznaczane są udziały procentowe wszystkich gazów w mieszaninie oraz skład i parametry mieszaniny pobieranej z magazynu w każdym momencie eksploatacji. W obliczeniach wzięto pod uwagę skład każdej porcji gazów wprowadzanych do komory wraz z gazami niepalnymi. W obliczeniach wykorzystywane były zależności analogiczne do podanych w pracy Budaka i Szpunara (2020). Do wykonania

obliczeń konieczna jest dodatkowo znajomość właściwości gazów palnych oraz niepalnych. Podano je w tabeli 1.

W tabelach 2 i 3 przedstawiono pozostałe wymagane dane wejściowe. W pierwszym wierszu tabel 2 i 3 dane odnoszą się do stanu początkowego obliczeń ($t = 0$), czyli do początkowej objętości mieszaniny gazów w komorze oraz procentowych zawartości poszczególnych składników gazów w tej mieszaninie dla tego czasu.

W przypadku „przeboju” lub poboru mieszaniny z magazynu w danym kroku do tabeli danych wpisujemy zero, a do obliczeń przyjmowane są udziały składników mieszaniny obliczone na koniec poprzedniego etapu (w trakcie „przeboju” lub poboru udział poszczególnych składników nie ulega zmianie).

Tabela 1. Właściwości gazów palnych i niepalnych (Engineering Toolbox)

Table 1. Parameters of the flammable and inflammable gases (Engineering Toolbox)

Właściwości	Jednostka	Gazy palne										Gazy niepalne	
		metan	etan	propan	n-butan	izobutan	n-pentan	heksan	wodór	tlenek węgla	dwutlenek węgla	azot	
Masa molowa	[g/mol]	16,04	30,07	44,09	58,12	58,12	72,15	86,17	2,016	28,01	44,01	28,02	
Gęstość (0°C, 1 bar)	[kg/Nm ³]	0,7170	1,3420	1,9680	2,5940	2,5940	3,2200	3,8460	0,0900	1,2500	1,977	1,251	
Gęstość względna		0,5545	1,0379	1,5217	2,0060	2,0060	2,4903	2,9742	0,0695	0,9667	1,530	0,970	
Temperatura płomienia	[°C]	1875	1895	1925	1895	2246	2505	2238	2045	1650	–	–	
Ciepło spalania	[MJ/Nm ³]	37,71	66,43	95,27	125,53	122,00	148,30	177,00	12,09	11,95	–	–	
Wartość opałowa	[MJ/Nm ³]	35,80	63,70	91,10	118,50	118,20	146,20	175,10	10,79	11,50	–	–	
Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu	[kJ/(kg · K)]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,844	1,040	

Tabela 2. Dane do obliczeń

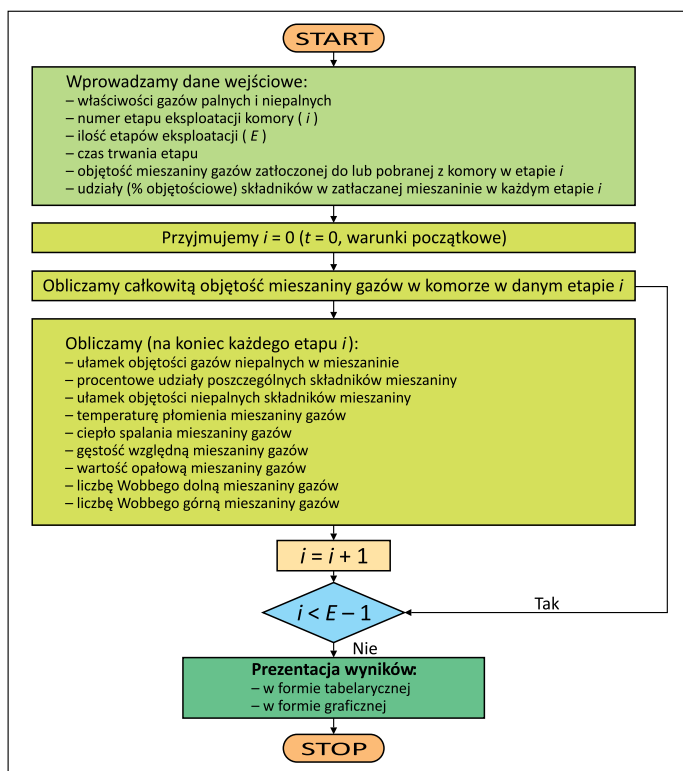
Table 2. Input data

Nr etapu	Czas trwania etapu	Objętość mieszaniny gazów zatłoczonej ($V > 0$) lub pobranej ($V < 0$) do/z komory	Udział procentowy składników w zatłoczonej mieszaninie gazów [% obj.]											
			składniki palne										składniki niepalne	
			metan	etan	propan	butan	i-butan	pentan	heksan	tlenek węgla	wodór	dwutlenek węgla	azot	
i	t_i [godziny]	V_i [tys. Nm ³]	j – numer składnika mieszaniny											
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0	t_0	V_0	Z_{ij}											
1	t_1	V_1												
2	t_2	V_2												
...												
E	t_{E-1}	V_{E-1}												

Tabela 3. Dane wejściowe do obliczeń

Table 3. Input data for calculations

Czas trwania etapu	Objętość mieszaniny gazów zatłoczonej (>0) lub pobranej (<0) do/z komory	Udział procentowy składników w zatłoczonej mieszaninie gazów [% obj.]										
		składniki palne									składniki niepalne	
		metan	etan	propan	butan	i-butan	pentan	heksan	wodór	tlenek węgla	dwutlenek węgla	azot
[godziny]	[tys. Nm ³]	<i>j</i> – numer składnika										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0,0	85,487	6,346	2,245	0,582	0,391	0,002		4,800			0,148
120	3800,0	82,960	6,161	2,189	0,565	0,380	0,002		7,600			0,143
180	5900,0	92,054	4,082	1,122	0,211	0,048	0,000		2,310	0,0080	0,001	0,164
144	0,0											
160	4600,0	93,330	0,668	0,291	0,006	0,123	0,000		5,430		0,029	0,123
240	-12300,0											
200	8600,0	98,280	0,991	0,125	0,002	0,411	0,004	0,0010			0,031	0,155
480	11800,0	94,354	0,990	0,120	0,002	0,395	0,000	0,0010	3,960		0,030	0,149
160	-13200,0											
100	-9700,0											
136	4100,0	90,847	0,590	0,150	0,002	0,021	0,009		8,240	0,0015	0,012	0,127
144	0,0											
160	5600,0	88,840	5,140	1,160	0,600	0,020	0,000	0,0008	4,120	0,0015	0,014	0,102
108	-4900,0											
180	0,0											
172	13650,0	86,000	4,350	1,990	0,380	0,290	0,000		6,800	0,0014	0,011	0,171



Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie uproszczony algorytm obliczeń.

W tabeli 3 przedstawiono przykładowe dane wejściowe, natomiast w tabelach od 4 do 6 – wyniki obliczeń wykonanych dla tego zestawu danych według algorytmu obliczeń zaprezentowanego na rysunku 1.

Wyniki obliczeń zaprezentowane są w formie graficznej w postaci wykresów (rysunki 2–6).

Rysunek 1. Schemat uproszczonego algorytmu obliczeń
Figure 1. Scheme of a simplified calculation algorithm

Tabela 4. Wyniki obliczeń
Table 4. Results of calculations

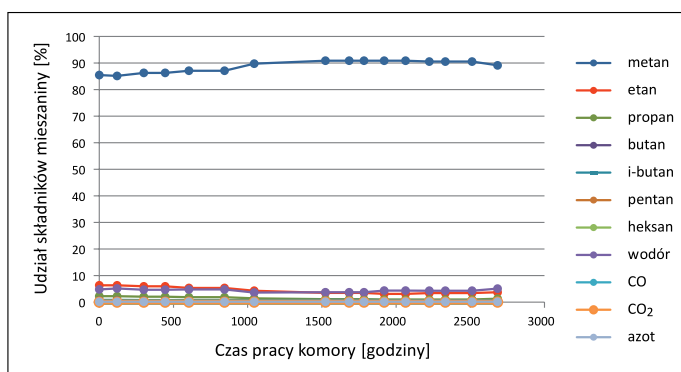
czas trwania etapu	Eksplatacja komory				sumaryczna objętość mieszaniny gazów w komorze	składniki palne									składniki niepalne		
	objętość mieszaniny gazów zatłoczonej (>0) lub pobranej (<0) do/z komory	sumaryczny czas pracy komory	sumaryczny czas pracy komory	sumaryczny czas pracy komory		metan	etan	propan	butan	i-butan	pentan	heksan	wodór	tlenek węgla	dwutlenek węgla	azot	
[godziny]	[tys. Nm ³]	[godziny]	[godziny]	[mln Nm ³]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
0	0	0	0	25,60	85,487	6,346	2,245	0,582	0,391	0,0019	0,0000	4,800	0,0000	0,0000	0,0000	0,148	
120	3800	120	120	29,40	85,160	6,322	2,238	0,579	0,390	0,0019	0,0000	5,162	0,0000	0,0000	0,0000	0,147	
180	5900	300	300	35,30	86,313	5,948	2,051	0,518	0,333	0,0016	0,0000	4,685	0,0013	0,0002	0,0002	0,150	
144	0	444	444	35,30	86,313	5,948	2,051	0,518	0,333	0,0016	0,0000	4,685	0,0013	0,0002	0,0002	0,150	
160	4600	604	604	39,90	87,122	5,339	1,848	0,459	0,308	0,0014	0,0000	4,771	0,0012	0,0035	0,0035	0,147	
240	-12300	844	844	27,60	87,122	5,339	1,848	0,459	0,308	0,0014	0,0000	4,771	0,0012	0,0035	0,0035	0,147	
200	8600	1044	1044	36,20	89,772	4,306	1,439	0,350	0,333	0,0020	0,0002	3,638	0,0009	0,0100	0,0100	0,149	
480	11800	1524	1524	48,00	90,899	3,491	1,115	0,265	0,348	0,0015	0,0004	3,717	0,0007	0,0149	0,0149	0,149	
160	-13200	1684	1684	34,80	90,899	3,491	1,115	0,265	0,348	0,0015	0,0004	3,717	0,0007	0,0149	0,0149	0,149	
100	-9700	1784	1784	25,10	90,899	3,491	1,115	0,265	0,348	0,0015	0,0004	3,717	0,0007	0,0149	0,0149	0,149	
136	4100	1920	1920	29,20	90,891	3,084	0,979	0,228	0,302	0,0026	0,0004	4,352	0,0008	0,0145	0,0145	0,146	
144	0	2064	2064	29,20	90,891	3,084	0,979	0,228	0,302	0,0026	0,0004	4,352	0,0008	0,0145	0,0145	0,146	
160	5600	2224	2224	34,80	90,562	3,414	1,008	0,288	0,257	0,0022	0,0004	4,315	0,0009	0,0145	0,0145	0,139	
108	-4900	2332	2332	29,90	90,562	3,414	1,008	0,288	0,257	0,0022	0,0004	4,315	0,0009	0,0145	0,0145	0,139	
180	0	2512	2512	29,90	90,562	3,414	1,008	0,288	0,257	0,0022	0,0004	4,315	0,0009	0,0145	0,0145	0,139	
172	13650	2684	2684	43,55	89,134	3,707	1,316	0,317	0,268	0,0015	0,0003	5,094	0,0010	0,0134	0,0134	0,149	

Tabela 5. Wyniki obliczeń – cd.
Table 5. Results – continuation

Czas trwania etapu	Objętość mieszaniny gazów zatłoczonej (>0) lub pobranej (<0) do/z komory	Objętość poszczególnych składników mieszaniny na koniec każdego etapu eksploatacji [tys. Nm ³]										
		składniki palne									składniki niepalne	
		metan	etan	propan	butan	i-butan	pentan	heksan	wodór	tlenek węgla	dwutlenek węgla	azot
[godziny]	[tys. Nm ³]	<i>j</i> – numer składnika										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		21884,6	1624,6	574,7	148,9	100,2	0,5	0,00	1228,8	0,00	0,00	37,8
120	3800,0	25037,1	1858,7	657,9	170,4	114,6	0,6	0,00	1517,6	0,00	0,00	43,2
180	5900,0	30468,3	2099,5	724,1	182,8	117,4	0,6	0,00	1653,9	0,47	0,05	52,9
144	0,0	30468,3	2099,5	724,1	182,8	117,4	0,6	0,00	1653,9	0,47	0,05	52,9
160	4600,0	34761,5	2130,3	737,4	183,1	123,1	0,6	0,00	1903,7	0,47	1,40	58,6
240	-12300,0	24045,5	1473,6	510,1	126,6	85,1	0,4	0,00	1316,8	0,33	0,97	40,5
200	8600,0	32497,6	1558,8	520,9	126,8	120,5	0,7	0,09	1316,8	0,33	3,63	53,8
480	11800,0	43631,3	1675,6	535,0	127,0	167,1	0,7	0,20	1784,1	0,33	7,15	71,4
160	13200,0	31632,7	1214,8	387,9	92,1	121,1	0,5	0,14	1293,5	0,24	5,18	51,8
100	-9700,0	22815,6	876,2	279,8	66,4	87,4	0,4	0,10	932,9	0,17	3,74	37,3
136	4100,0	26540,3	900,4	285,9	66,5	88,2	0,8	0,10	1270,8	0,23	4,24	42,5
144	0,0	26540,3	900,4	285,9	66,5	88,2	0,8	0,10	1270,8	0,23	4,24	42,5
160	5600,0	31515,6	1188,0	350,8	100,2	89,4	0,8	0,15	1501,5	0,31	5,03	48,3
108	-4900,0	27078,1	1020,7	301,4	86,1	76,8	0,6	0,13	1290,1	0,27	4,32	41,5
180	0,0	27078,1	1020,7	301,4	86,1	76,8	0,6	0,13	1290,1	0,27	4,32	41,5
172	13650,0	38817,7	1614,5	573,0	138,0	116,5	0,6	0,13	2218,3	0,45	5,85	64,8

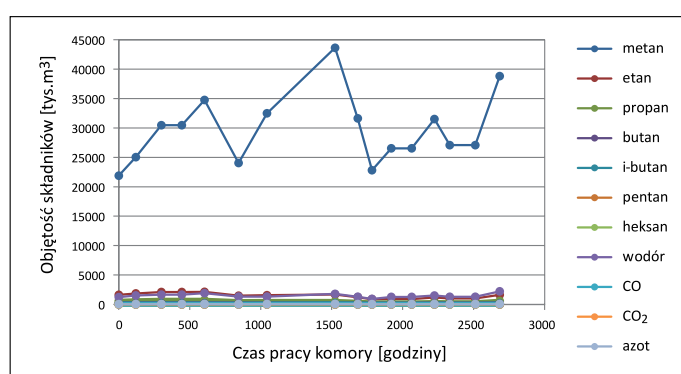
Tabela 6. Wyniki obliczeń – cd.
Table 6. Results – continuation

Sumaryczny czas pracy komory	Sumaryczna objętość mieszaniny gazów w komorze	Gęstość względna mieszaniny	Temperatura płomienia mieszaniny	Ciepło spalania mieszaniny	Wartość opałowa mieszaniny	Liczba Wobbego górna	Liczba Wobbego dolna
[godziny]	[mln Nm ³]	[-]	[°C]	[MJ/Nm ³]	[MJ/Nm ³]	[MJ/Nm ³]	[MJ/Nm ³]
0	25,60	0,598	1881,59	40,32	38,31	52,12	49,52
120	29,40	0,596	1882,21	40,21	38,20	52,07	49,47
300	35,30	0,593	1880,89	40,02	38,02	51,95	49,35
444	35,30	0,593	1880,89	40,02	38,02	51,95	49,35
604	39,90	0,587	1880,70	39,63	37,64	51,73	49,14
844	27,60	0,587	1880,70	39,63	37,64	51,73	49,14
1044	36,20	0,582	1878,12	39,31	37,34	51,51	48,93
1524	48,00	0,574	1877,79	38,80	36,85	51,22	48,64
1684	34,80	0,574	1877,79	38,80	36,85	51,22	48,64
1784	25,10	0,574	1877,79	38,80	36,85	51,22	48,64
1920	29,20	0,566	1878,67	38,38	36,44	51,00	48,42
2064	29,20	0,566	1878,67	38,38	36,44	51,00	48,42
2224	34,80	0,569	1878,80	38,52	36,57	51,08	48,50
2332	29,90	0,569	1878,80	38,52	36,57	51,08	48,50
2512	29,90	0,569	1878,80	38,52	36,57	51,08	48,50
2684	43,55	0,570	1880,03	38,61	36,65	51,15	48,56



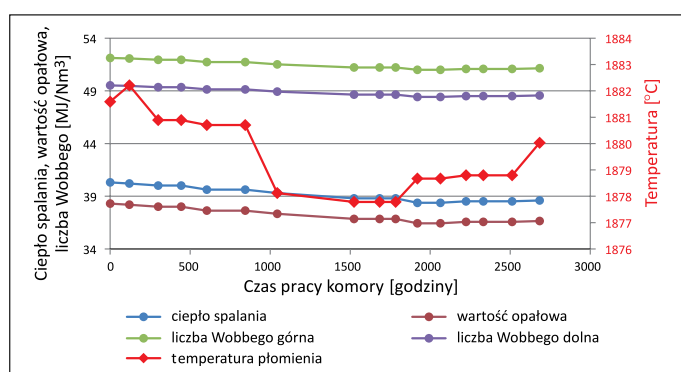
Rysunek 2. Udział procentowy składników na koniec *i*-tego etapu eksploatacji komory

Figure 2. Percent content of gas mixture components at the end of *i*-th gas cavern exploitation cycle



Rysunek 3. Objętość poszczególnych składników mieszanki gazów na koniec *i*-tego etapu eksploatacji komory

Figure 3. Volume of individual gas mixture components at the end of *i*-th gas cavern exploitation cycle

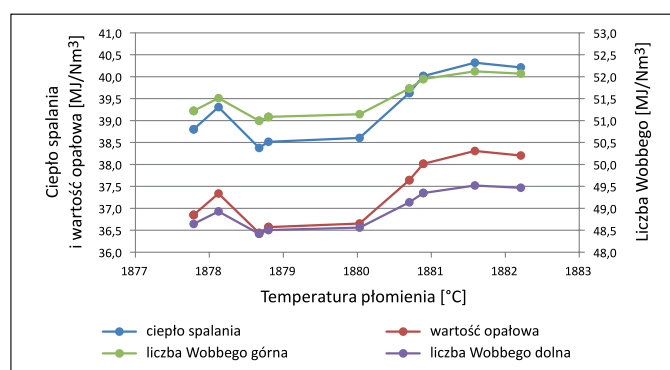


Rysunek 4. Ciepło spalania, wartość opałowa, liczba Wobbego dolna i górną oraz temperatura płomienia mieszanki gazów na koniec *i*-tego etapu eksploatacji komory

Figure 4. Heat of combustion, heating value, high and low values of the Wobbe number, flame temperature of a gas mixture at the end of *i*-th gas cavern exploitation cycle

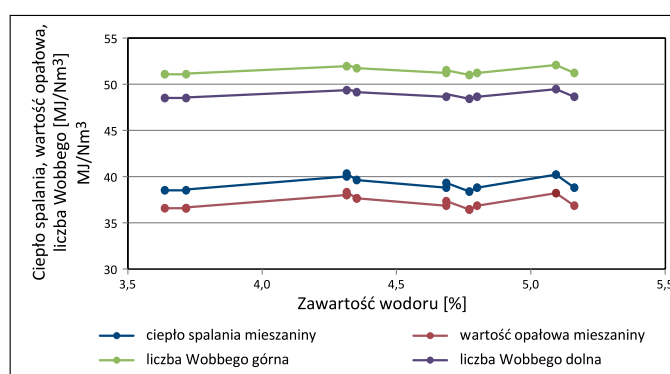
Podsumowanie

W niniejszym artykule omówiono zagadnienia mieszania się gazów w komorze magazynowej oraz wykazano brak



Rysunek 5. Ciepło spalania, wartość opałowa, liczba Wobbego dolna i górną w funkcji temperatury płomienia mieszanki (na koniec *i*-tego etapu eksploatacji)

Figure 5. Heat of combustion, heating value and the Wobbe number (high and low) versus temperature of flame of a gas mixture at the end of *i*-th exploitation cycle



Rysunek 6. Ciepło spalania, wartość opałowa, liczba Wobbego dolna i górną w funkcji zawartości wodoru w mieszance (na koniec *i*-tego etapu eksploatacji)

Figure 6. Heat of combustion, heating value, and the Wobbe number (high and low) versus hydrogen content in a gas mixture at the end of a gas mixture exploitation cycle

występowania zjawiska segregacji grawitacyjnej gazów w takiej komorze, co było warunkiem wymaganym do sporządzenia algorytmu i wykonania przykładowych obliczeń zmian parametrów energetycznych mieszanki spowodowanych coraz to innym składem porcji gazów zatłaczanych do komory w trakcie jej eksploatacji.

Każda porcja mieszanki gazów zatłaczanych do komory magazynowej i z niej pobieranych może za każdym razem zawierać inne ilości gazów palnych i niepalnych, w tym również wodoru, który może być do komory wprowadzany celowo. W zakresie spotykanych w praktyce udziałów gazów niepalnych w mieszance wprowadzanej cyklicznie do komór magazynowych wpływ tych domieszek na parametry energetyczne jest bardzo niewielki. Z kolei obecność w mieszance cięższych węglowodorów, takich jak etan, propan czy butan, może w istotny sposób oddziaływać na parametry energetyczne z uwagi na wysoką wartość energetyczną tych gazów.

Obliczanie zatem wielkości parametrów energetycznych takiej mieszaniny tylko na podstawie uśrednionego składu gazów zatłaczanych do komory obarczone jest błędem, ponieważ przy spalaniu obecne w niej gazy obojętne muszą zostać ogrzane do temperatury płomienia, co pochłania część energii cieplnej i obniża parametry energetyczne całej mieszaniny. Wielkość tego obniżenia parametrów energetycznych (ciepła spalania, wartości opałowej, liczby Wobbego itp.) zależy od aktualnego składu mieszaniny gazów pobieranej z komory.

Sporządzony algorytm obliczeń pozwala, w każdym momencie eksploatacji komory, określić skład mieszaniny gazów, jej ciepło spalania, wartość opałową i liczbę Wobbego, co umożliwi sprawdzenie, czy parametry te pozostają w wymaganych granicach. Wyniki przykładowych obliczeń przedstawiono w formie tabelarycznej i graficznej.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Opracowanie algorytmu obliczania parametrów energetycznych mieszanin gazu ziemnego z wodorem w kawernowych magazynach gazu podczas ich eksploatacji* – praca INiG – PIB na zlecenie MEiN; nr zlecenia: 0080/SI/2021, nr archiwalny: DK-4100-0068/2021.

Literatura

- Atkins P., De Paula J., 2006. Physical Chemistry. 8th ed. *Oxford University Press*. ISBN 978-0-19-8700-2.
- Bertolino A., Stagnic A., Cuoci A., Faravelli T., Parente A., Frassoldati A., 2019. Prediction of flammable range for pure fuels and mixtures using detailed kinetics. *Combustion and Flame*, 207: 120–133. DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.05.036.
- Budak P., Szpunar T., 2020. Zmiany parametrów mieszaniny gazu ziemnego z wodorem w trakcie eksploatacji komory magazynowej w kawernie solnej. *Nafta-Gaz*, 76(11): 799–806. DOI: 10.18668/NG.2020.11.05.
- Budak P., Szpunar T., 2021. Dobór wydajności gazów propan-butan dodawanych w celu wspomaganie efektywnego spalania gazu ziemnego niskometanowego z użyciem flary. *Nafta-Gaz*, 77(1): 26–32. DOI: 10.18668/NG.2021.01.04.

EIGA, 2014. Hydrogen pipeline systems. *European Industrial Gas Association*. IGC Doc 121/14.

Engineering Toolbox. <<https://www.engineeringtoolbox.com>> (dostęp: 08.2021).

Melaina M.W., Antonia O., Penev M., 2013. Blending hydrogen into natural gas pipeline networks: A review of key issues. *National Laboratory of US Department of Energy*. DOI: 10.2172/1219920.

Molnarne M., Mizsey P., Schröder V., 2005. Flammability of gas mixtures: Part 2: Influence of inert gases. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1–3): 45–49. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.01.033.

Uehara I., 2009. Hydrogen and natural gas mixtures. [W:] Ohta T. (ed.). *Energy Carriers and Conversion Systems with Emphasis on Hydrogen*. Volume 1. *EOLSS Publications*: 283–289.

Van den Schoor F., Hermanns R.T., Van Oijen J.A., Verplaetsen F., De Goey L.P., 2008. Comparison and evaluation of methods for the determination of flammability limits, applied to methane/hydrogen/air mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3): 573–581. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.006.

Akty prawne i dokumenty normatywne

ISO 10156:2010 Gases and gas mixtures – Determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets.



Mgr inż. Paweł BUDAK

Starszy specjalista badawczo-techniczny,
kierownik Zakładu Inżynierii Naftowej
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: pawel.budak@inig.pl



Dr inż. Tadeusz SZPUNAR

Adiunkt w Zakładzie Inżynierii Naftowej
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: tadeusz.szpunar@inig.pl