

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

GOSPODARENJE PLINOVIMA 1



Predavanje:

DEFINICIJE, PODJELA I SVOJSTVA PLINOVA

Doc. dr. sc. Daria Karasalihović Sedlar

Zagreb, 2010.



RGNF

DEFINICIJE

- **PLINOVI** – tvari koje su pri atmosferskim uvjetima u plinovitom agregatnom stanju.
- **PLINSKA GORIVA**
 - način dobivanja
 - ugljen
 - ukapljena goriva
 - Zemlja – prirodni plin
 - nusprodukti tehnoloških procesa
 - toplinska vrijednost (I, II, III plinska grupa)
 - način uporabe
 - ispitni plinovi
 - zamjenski plinovi



RGNF

KARAKTERISTIKE PLINOVA

- **SASTAV**
- **TOPLINSKA VRIJEDNOST**
- T_{paljenja} , $T_{\text{izgaranja}}$
- **EKSPLOZIVNOST**
- **OTROVNOST**
- **BRZINA IZGARANJA**
- **GUSTOĆA**
- C_mH_n - viši ugljikovodici
- H_2 – izgaranje i formiranje plamena
- CO – utječe na otrovnost
- CO_2 , N_2 - balasti



RGNF

VRSTE PLINOVA I NJIHOVA SVOJSTVA PREMA IZVORU DOBIVANJA

Izvor dobivanja	VRSTA PLINA	Obujamski sadržaj pojedine komponente (%)							Donja toplinska vrijednost (MJ/m ³)
		H ₂	CO	CH ₄	C _m H _n	CO ₂	N ₂	O ₂	
Ugljen	Gradski plin	45	10	27	-	10	7,8	0,2	16,30
	Koksni plin	56	5,5	23,7	2,3	2,1	10	0,4	17,58
	Generatorski plin	Ovisi da li je zračni, vodeni ili miješani plin							
Izvori u zemlji	Prirodni plin	-	-	96,2	1,95	0,92	0,93	-	35,60
Prerada nafte i prirodnog plina	Ukapljeni naftni plin:								
	- propan (C ₃ H ₈)								93,21
	- butan (C ₄ H ₁₀)								123,81
Nusprodukt raznih tehnol. procesa	Rafinerijski plin	Ovisi o vođenju procesa							različita
	Grotleni plin	20	30	-	-	8	60	-	3,98
	Bioplin	-	-	65-75	-	25-35	-	-	23-25



RGNF

PLINOVI DOBIVENI IZ UGLJENA

- **GRADSKI PLIN**
 - Rasplinjavanje (nepotpuno) izgaranje kamenog ugljena
 - Zagrijavanje do 900° - 1100° C bez prisutnosti zraka
- **KOKSNI PLIN**
 - Nastaje pri proizvodnji koksa
- **GENERATORSKI PLIN**
 - Nastaje pri proizvodnji gradskog plina različitim načinom vođenja procesa
 - Gotovo se ne proizvodi



RGNF

PRIRODNI PLIN

- Nastanak prije više milijuna godina (sedimenti perm, trijas, jura, kreda, tercijar).
- Organsko podrijetlo, djelovanje visoke temperature i tlaka bez prisutnosti kisika.
- Bez boje, okusa i mirisa, bez otrovnih sastojaka, lakši od zraka, izgara plavičastim plamenom.
- **ODORIZACIJA** – prije distribucije se dodaju sumporni spojevi u prirodni plin - poseban, neuobičajen miris radi detekcije u slučaju nekontroliranog ispuštanja
- Sastav – plinski kromatograf



RGNF

PRIRODNI PLIN - SASTAV

Prirodni
plin na
bušotini

Metan CH_4

Etan C_2H_6

Propan C_3H_8

Butan C_4H_{10}

Pentan C_5H_{12}

Heksan C_6H_{14}

itd.

ne-ugljikovodici

CO_2 , H_2O , H_2 ,

H_2S , Hg

UPP (LNG)

UNP (LPG)

C_{5+}

GTL



RGNF

PRIRODNI PLIN

- **OBLIK POJAVLJIVANJA**
 - Samostalna plinska ležišta (nonassociated gas)
 - Otopljen naftni plin (associated dissolved gas)
 - Plinska kapa (gas cap)
 - Kondenzat (condensate) – tekuća faza u ležištu
 - Mokri plin (wet gas) – kapljevito stanje pri proizvodnji
 - Suhi plin (dry gas) – plinovito stanje pri proizvodnji
- **OBLICI TRANSPORTA**
 - SPP (CNG) – 200 bar, 1% volumena
 - UPP (LNG) – -162 °C, 1/600 volumena
 - UNP (LPG) – 1/300 volumena, propan-butan, nastaje pri preradi nafte, 1-8 bara u kapljevitom stanju, čelične boce



RGNF

PROCES PRIDOBIVANJA

Istraživanje i proizvodnja (production) iz ležišta na površinu do sabirnih stanica



Prerada (processing)

Degazolinaža (izdvajanje C_3 , C_4 , C_{5+})



Transport



Distribucija (do krajnjeg potrošača)



RGNF

OSTALI PLINOVİ

- **ETAN** C_2H_6 – parafinski red, u smjesi s propanbutanom, iz nafte i tijekom prerade, pod tlakom se prevodi u tekuće stanje.
- **ETILEN** C_2H_4 – nezasićeni oletinski red, prerada nafte, korištenje u petrokemijskoj ind.
- **GROTLINI PLIN** – nusprodukt pri proizvodnji željeza u visokim pećima.
- **BIOPLIN** – obnovljivi izvor energije, biološka razgradnja životinjske tvari (izmet).
- **DEPONIJSKI PLIN** – biološka razgradnja tvari organskog podrijetla, smetlišta, 65% CH_4 i 35% CO_2



RGNF

OSNOVNE FIZIKALNE VELIČINE I SVOJSTVA PLINOVA



RGNF

TLAK (p)

- $p \sim T, 1/\rho$

$$p = \frac{F[N]}{A[m^2]} [Pa] \quad p_s = \sum_{i=1}^n p_i \quad \begin{array}{l} p_i = pl.komponenta \\ n = br.komponenti \end{array}$$

- **bar (1bar = 10^5 Pa)**

- pretlak ($p > 0$)
- podtlak ($p < 0$)



RGNF

TLAKOVI U PLINSKOJ PRAKSI

- **STATIČKI TLAK**
- **PROTOČNI TLAK**
- **PRIKLJUČNI TLAK**
- **TLAK PLAMENIKA**
- **TLAK SAPNICE**



OBUJAM I MASA PLINA (V)

RGNF

- **Standardni m³** – masa plina koja pri standardnim uvjetima (15°C i 101325 Pa) zaprema 1 m³

$$V_s = \sum_{i=1}^n V_i$$

obujam smjese = zbroj obujma komp.

$$V_m = \frac{M}{\rho(\text{kg}/\text{m}^3)}$$

M = masa 1 mola plina (kg)



RGNF

GUSTOĆA PLINA (ρ)

$$\rho = \frac{m}{V} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

$$\rho_s = \sum_{i=1}^n x_i \rho_i \quad \begin{array}{l} x_i - \text{obujamski udio komp. (\%)} \\ \rho_i - \text{gust. pojedine komp. (kg/m}^3\text{)} \end{array}$$

$$\rho_M = \frac{\rho}{M} \quad \text{molarna gust.}$$

$$d = \frac{\rho_{\text{plin}}}{\rho_{\text{zrak}}} \quad (\text{pri } 15^\circ\text{C i } 1,01325 \text{ bar}) \quad \rho_{\text{zrak}} = 1,225 \text{ kg/m}^3$$

$$d = \frac{\rho_{\text{plin}}}{1,225}$$



RGNF

VISKOZNOST PLINA

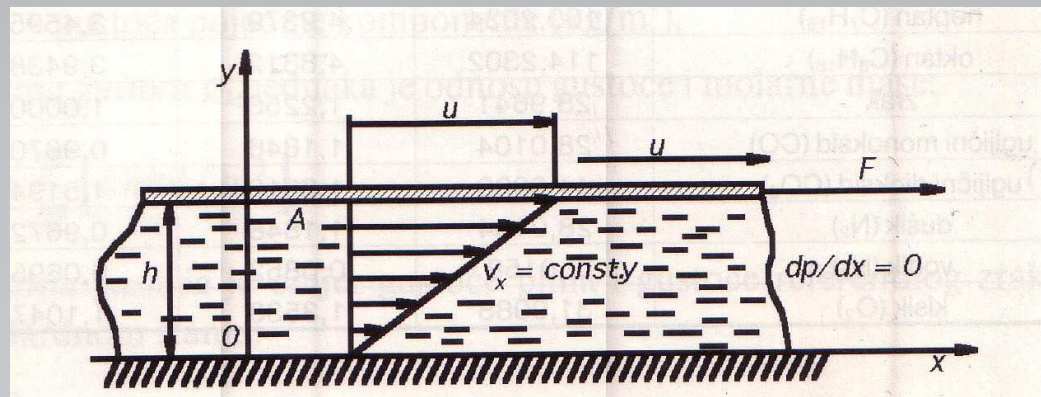
- Svojstvo otpornosti prema pomičnoj ili kutnoj deformaciji.
- Dinamička viskoznost je definirana kao tangencijalno naprezanje između paralelnih slojeva fluida u kretanju uslijed unutarnjeg otpora tj. međumolekularnog trenja.

$\mu = \text{dinamič. koef. viskoznosti (kg/ms, Pa)}$

$$F = \mu \times \frac{A}{h} \quad (\text{kg/ms})$$

$\mu - \text{proporc. } T$

$\mu - \text{obrnuto proporc. } p$

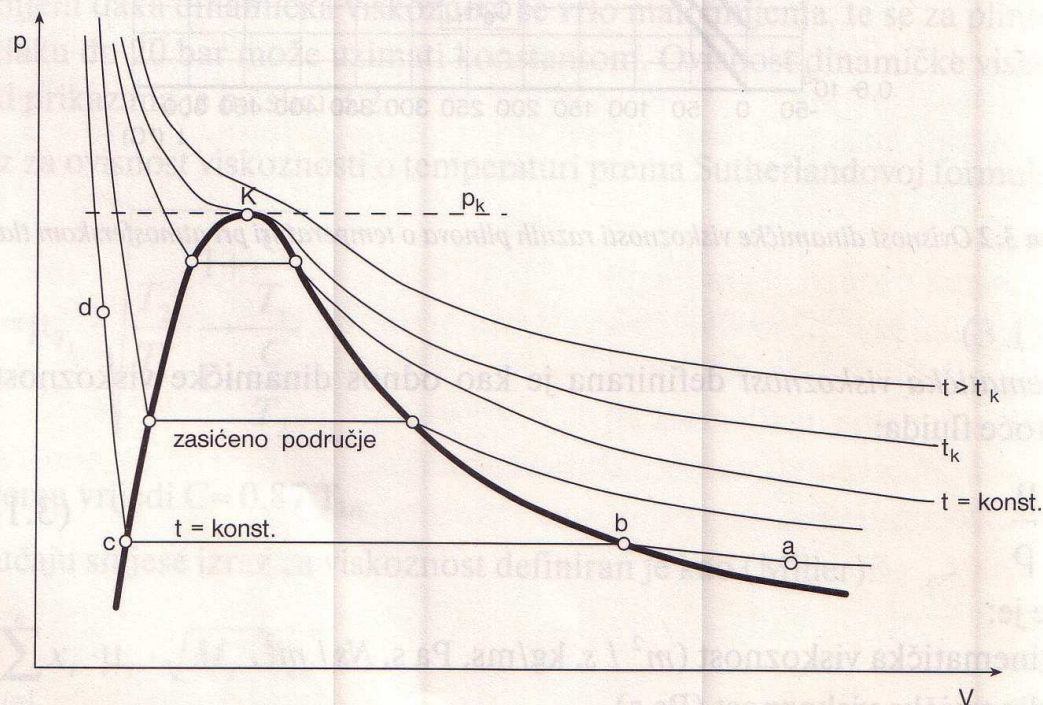




KRITIČNO STANJE PLINA

RGNF

- Povećanjem tlaka smanjenjem obujma uz t_{konst} , pri određenom p , doći će do ukapljivanja.



t_K -temp. pri kojoj plin prelazi u kapljevinu, iznad nje se plin ni pod kojim tlakom ne može prevesti u kapljevito stanje

p_K -najniži tlak pri t_K kod kojeg plin prelazi u kapljevito stanje

p-V dijagram



KRITIČNA TEMPERATURA I TLAK NEKIH PLINOVA

RGNF

Vrsta plina	$T_k(^{\circ}\text{C})$	$p_k(\text{bar})$
metan (CH_4)	-82,55	46,00
etan (C_2H_6)	32,28	48,84
propan (C_3H_8)	96,67	42,46
i-butan (C_4H_{10})	133,9	37,99
n-butan	152,05	-
pentan (C_5H_{12})	196,44	58,28
heksan (C_6H_{14})	234,28	29,68
heptan (C_7H_{16})	267,05	27,35
oktan (C_8H_{18})	295,67	24,82
zrak	-140,63	37,69
uglični monoksid (CO)	-140,24	34,95
uglični dioksid (CO_2)	31,05	73,76
dušik (N_2)	-146,85	33,94
vodik (H_2)	-239,9	12,97
kisik (O_2)	-118,8	50,46



RGNF

VRELIŠTE PLINA

- Temperatura kod koje plin prelazi u takuće stanje pri ($p_a = 1,01325 \text{ bar}$)
- Kod većine plinova niža od 0°C

Vrsta plina	Vrelište ($^\circ\text{C}$)
metan (CH_4)	-161,44
etan (C_2H_6)	-88,67
propan (C_3H_8)	-42,05
butan (C_4H_{10})	-0,44
pentan (C_5H_{12})	36,05
heksan (C_6H_{14})	68,78
heptan (C_7H_{16})	98,44
oktan (C_8H_{18})	124,83
zrak	-194,22
uglični monoksid (CO)	-191,44
uglični dioksid (CO_2)	-78,44
dušik (N_2)	-195,78
vodik (H_2)	-252,78
kisik (O_2)	-182,94



RGNF

OSNOVNI PLINSKI ZAKONI

1. GUY-LUSSACOV ZAKON

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

Promjenom obujma plina pri p_{konst}
proporcionalno se mijenja i $T(\text{K})$
– izobarna promjena

2. BOYLE-MARIOTTOV ZAKON

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{p_2}{p_1}$$

Promjenom obujma plina uz t_{konst}
obrnuto proporcionalno se mijenja i
tlak – izotermna promjena



JEDNADŽBE STANJA PLINA

RGNF

Idealni plin

$$\frac{p_1}{\rho_1 T_1} = \frac{p_2}{\rho_2 T_2} = R = \text{const.} \quad R = \text{plinska konst.} \left[\frac{\text{Nm}}{\text{kgK}} \right]$$

$$p = \rho \times R \times T$$

$$pV = m \times R \times T \quad R_o = M \times R \quad R - \text{opć. pl. konst.}$$

$$R_o - \text{univerzal. pl. konst.} = 8314,48 \text{ J/kmolK}$$

$$pV = n \times R_o \times T$$

$$p = \rho_M \times R_o \times T$$



RGNF

JEDNADŽBE STANJA PLINA

Realni plin

$$p = \rho \times Z \times R \times T$$

- Z-faktor stlačivosti ili kompresibilnosti (za velike p i niske T)
- Pokazuje odstupanje realnog plina od jednačbe stanja za idealni plin
- Dobiva se eksperimentalno, prikazuje grafički ili tab. i izračunava aproksimativno

$$Z = f(p, T, \text{sastav plina})$$



RGNF

VLAŽNOST PLINA

- Relativna vlažnost ili sadržaj vodene pare

$$\varphi = \frac{p_{WP}}{p_{WS}} \times 100 \% = \frac{\rho_{WP}}{\rho_{WS}} \times 100 \%$$

- Parcijalni tlakovi - pogonsko stanje/stanje zasićenja
- Apsolutna vlažnost - pogonsko stanje/stanje zasićenja



RGNF

SPECIFIČNA TOPLINA

- Količina topline koju treba dovesti jedinici tvari da bi joj temperatura porasla za 1°K

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta T} [J/kgK]$$

$$c_s = \sum_{i=1}^n x_i \times c_i$$

$$c_p - c_v = R$$

$$c_p p = konst. \quad c_v V = konst.$$



RGNF

PROMJENE STANJA PLINA

- **V=konst. IZOHORA**

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

- **p=konst. IZOBARA**

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

- **T=konst. IZOTERMA**

$$p_1 V_1 = mRT = p_2 V_2 = pV = konst. = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

- **Q=konst. ADIJABATA**

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa = pV^\kappa = konst.$$

κ – eksponent adijabate

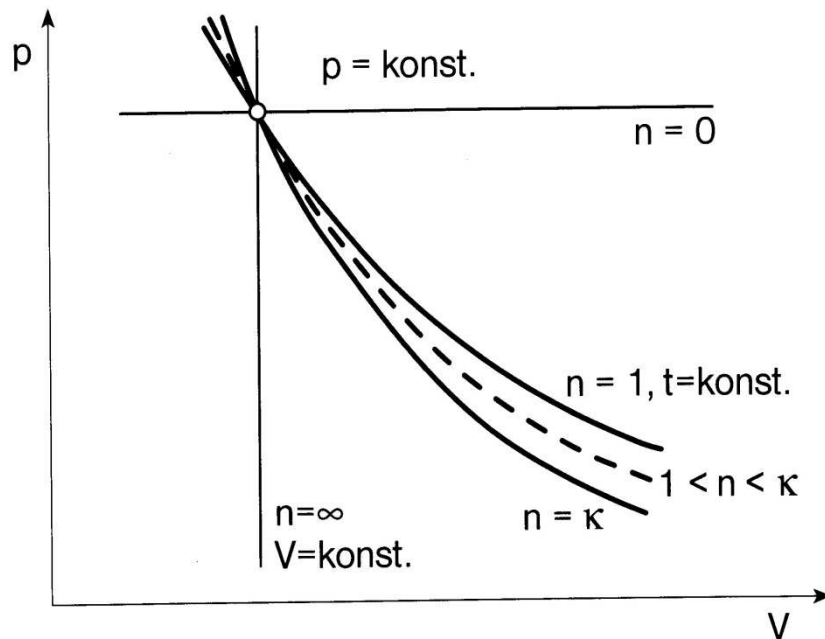


OPĆA PROMJENA STANJA PLINA

RGNF

Realni plin

$$pV^n = konst. \text{ POLITROPE}$$



$p = \text{konst.}$	$n = 0$	izobara	niskotlačne plinospreme
$pV = \text{konst.}$	$n = 1$	izoterma	ukopani cjevovod
$pV^n = \text{konst.}$	$1 < n < \kappa$	politropa	realni procesi
$pV^\kappa = \text{konst.}$	$n = \kappa$	adijabata	istjecanje plina
$V = \text{konst.}$	$n = \infty$	izohora	promjene p i T u zatvorenom prostoru

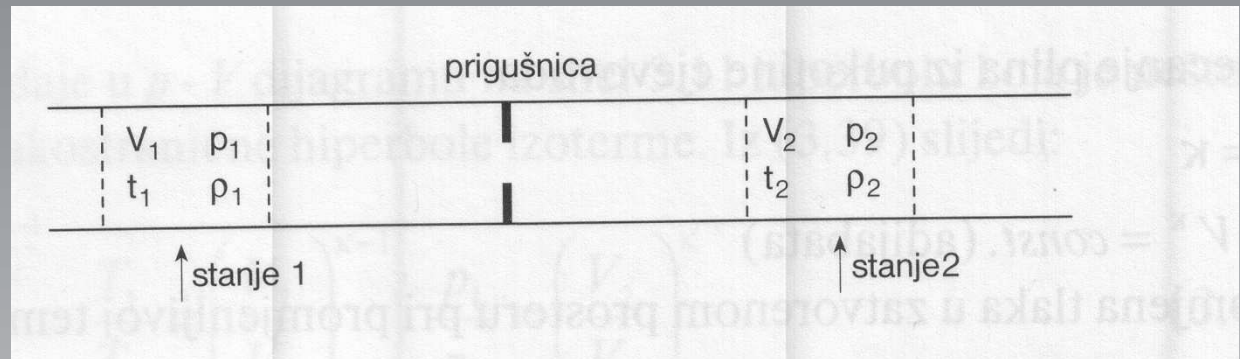


JOULE-THOMPSONOV EFEKT

RGNF

$h_1 = h_2$ ENTALPIJA (sadržaj topline) prije i poslije prigušenja

$$c_{p1} \times T_1 = c_{p2} \times T_2$$



- Gubitak energije = promjena temperature po tlaku uz konstantnu entalpiju

$$\lambda = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_{h=\text{konst}}$$

λ – Joule – Thom. koef. (K/Pa)
 h – entalpija (J/kg)

- Promjena temperature pri prigušenju



RGNF

OSTALA SVOJSTVA GORIVIH PLINOVA

- **GORNJA TOPLINSKA VRIJEDNOST**

H_g (kJ/m³)

- količina topline koja nastaje potpunim izgaranjem 1 m³ plina sa zrakom pri standardnim uvjetima
- sva voda ostane u plinovitom stanju.

- **DONJA TOPLINSKA VRIJEDNOST**

H_d (kJ/m³)

- sva voda se kondenzira



OSTALA SVOJSTVA GORIVIH PLINOVA

RGNF

- **TEMPERATURA PALJENJA**
 - najniža T pri kojoj se plin miješan sa zrakom u stehiometrijskom odnosu, kod dovođenja topline zapali, bez izravnog inicijatora paljenja

Vrsta plina	Temperatura paljenja sa zrakom (°C)
vodik (H ₂)	530
uglični monoksid (CO)	610
metan (CH ₄)	645
propan (C ₃ H ₈)	510
butan (C ₄ H ₁₀)	490
gradski plin	560
prirodni plin*	640



RGNF

OSTALA SVOJSTVA GORIVIH PLINOVA

- **BRZINA IZGARANJA**
 - Brzina kojom se širi fronta plamena smjese plina i zraka (\sim sastavu, odnosu mješavine plina i zraka, p , T , režimu strujanja).
 - **Izgaranje na plameniku** – brzina ovisi o smjesi plina i zraka i brzini istjecanja.
 - **Eksplozija** – nekontrolirano izgaranje i nastanak tlačnog vala uz brzine i do 3000 m/s.



RGNF

ZAMJENJIVOST PLINOVA

WOBBEOV INDEKS – pokazatelj toplinskog opterećenja plamenika

$$W_g = \frac{H_g}{\sqrt{d}} \quad W_d = \frac{H_d}{\sqrt{d}}$$

H_g, H_d – gornja / donja ogrjevna moć (MJ/m^3)
 d – relativna gustoću
 W_g / W_d – gornji / donji Wobbeov index

- Plinovi različitog sastava, a približno istog Wobbeovog indexa mogu izgarati na istom injektorskom plameniku (uz isti tlak i sapnice).
- Ako se neko trošilo treba transformirati od jednog na drugi plin, nužno je odrediti novi promjer sapnice i priključni tlak.

$$D_2 = D_1 \times \sqrt{\frac{W_g}{W_d}} \quad D - \text{promjer sapnice}$$

- Postoje različite empirijske metode određivanja zamjenjivosti plinova (Weaverova, Gilbertova i Delbourgova metoda)



RGNF

GRANICE EKSPLOZIVNOSTI (PALJENJA)

- Područje miješanja gorivih plinova/para sa zrakom ili kisikom u kojemu može nastati paljenje smjese ili eksplozija je ograničeno DGE i GGE (gornjom i donjom granicom eksplozivnosti).
- Ispod DGE – smjesa je presiromašna
- Iznad GGE – nedovoljno kisika ili zraka
- Na promjenu GE utječu p , T , agregatno stanje, vrste smjese plina



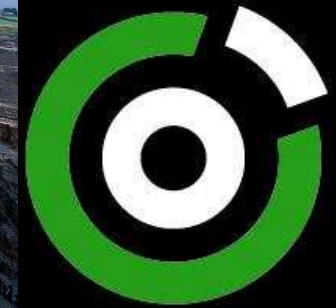
RGNF

METANSKI BROJ

- **MB** – određuje otpornost plina prema detoniranju. Postotni obujamski sadržaj metana u uspoređivanom plinu kod kojeg nastaje isti otpor prema detonaciji kao kod plina koji se ispituje.
- U pokusima se određuje otpor prema detonaciji koji se uspoređuje sa smjesom metana i vodika
 $MBCH_4=100$, $MBH_2=0$
- **OB** – oktanski broj isti postupak (smjesa i-oktana i n-pentana)

Vrsta plina	Iznos metanskog broja
Prirodni plin iz izvora u Hrvatskoj (ovisno o sastavu)	75 do 90
Prirodni plin dobavljen iz Rusije	oko 95
Prirodni plin iz Nizozemske	oko 86
Ukapljeni naftni plin (70/30)	oko 25
Ukapljeni naftni plin iz Norveške	oko 72
Razne vrste deponijskog plina	120 do 140

HVALA NA PAŽNJI!



RGNF