

Казанский Федеральный Университет
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов
Kazan Federal University, Department of high-viscosity oils and natural
bitumen

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich,
Гимаева Алина Рашитовна, Gimaeva Alina Rashitovna,
Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich
kemalov@mail.ru

О явлении ролловера при хранении
сжиженного природного газа в резервуарах
About the rollover phenomenon during storage
of liquefied natural gas in tanks

Abstract This article reviews the literature data on the rollover phenomenon during storage of liquefied natural gas in tanks. One of the fundamentally important issues of LNG handling technology is to ensure the stability of the component composition and ensure its preservation within the permissible limits for TU. Changes in the boiling point and density, the release of the solid phase and an increase in the content of heavy hydrocarbons at all stages of the operation of the refueling system can lead to a loss of the LNG condition and the inability to continue using it for its intended purpose.

Keywords: liquefied natural gas, rollover, gas, methane, heat exchange

Аннотация

В данной статье был проведен обзор данных о явлении ролловера при хранении сжиженного природного газа в резервуарах. Одним из принципиально важных вопросов технологии обращения с СПГ является обеспечение стабильности компонентного состава и гарантированное сохранение его в допустимых по ТУ пределах. Изменение температуры кипения и плотности, выделение твердой фазы и увеличение содержания тяжелых углеводородов на всех стадиях эксплуатации системы заправки могут привести к потере кондиции СПГ и невозможности дальнейшего использования его по назначению.

Ключевые слова: сжиженный природный газ, релловер, газ, метан, теплообмен

Хранение криогенных жидкостей уникально в том отношении, что приток тепла непрерывно нагревает их, тогда как жидкости, хранимые при нормальной температуре, испытывают как нагревание, так и охлаждение. Рассеяние тепла происходит за счёт выкипания жидкости. В случае чистых жидкостей (например, жидкого азота) это явление не вызывает проблем, так как изменение состава не происходит. Как видно из табл. 1, сжиженный природный газ (СПГ) содержит множество компонентов, нормальные температуры кипения которых различаются на сотни градусов. Из них лишь азот и метан испаряются при температуре хранения СПГ, так как это единственные компоненты с достаточно высоким давлением паров.

Таблица 1 Температуры кипения компонентов СПГ

Компонент	Температура кипения, °С
Азот	-195,8
Метан	-161,0
Этан	-88,5
Пропан	-42,1
Бутан	-1,0
Пентан	36,1

Резервуар с хорошо перемешанным СПГ, не содержащим азот. При выкипании СПГ из него выделяется («выветривается») метан. Это увеличивает концентрацию тяжелых компонентов и, следовательно, повышает температуру кипения жидкости. Из-за потери метана происходит повышение плотности, компенсирующее ее снижение вследствие роста температуры. Приток тепла со дна и боковых стенок резервуара вызывает непрерывное перемешивание за счёт естественной конвекции. Со временем смесь медленно нагревается; это приводит к увеличению её плотности.

На рис. 1 показан резервуар после добавления партии свежего СПГ поверх уже имеющейся в нём жидкости, в результате чего образуется два слоя. Вначале верхний слой легче и холоднее, чем нижний. Но по мере испарения метана плотность слоя увеличивается. В то же время нижний слой продолжает прогреваться вследствие притока тепла, но не может испаряться из-за гидростатического давления верхнего слоя. Рост температуры вследствие нагревания уменьшает плотность нижнего слоя. Хотя на границе раздела слоёв возможно некоторое перемешивание, оно минимально, что объясняется большими объемами жидкости в каждом из слоёв.

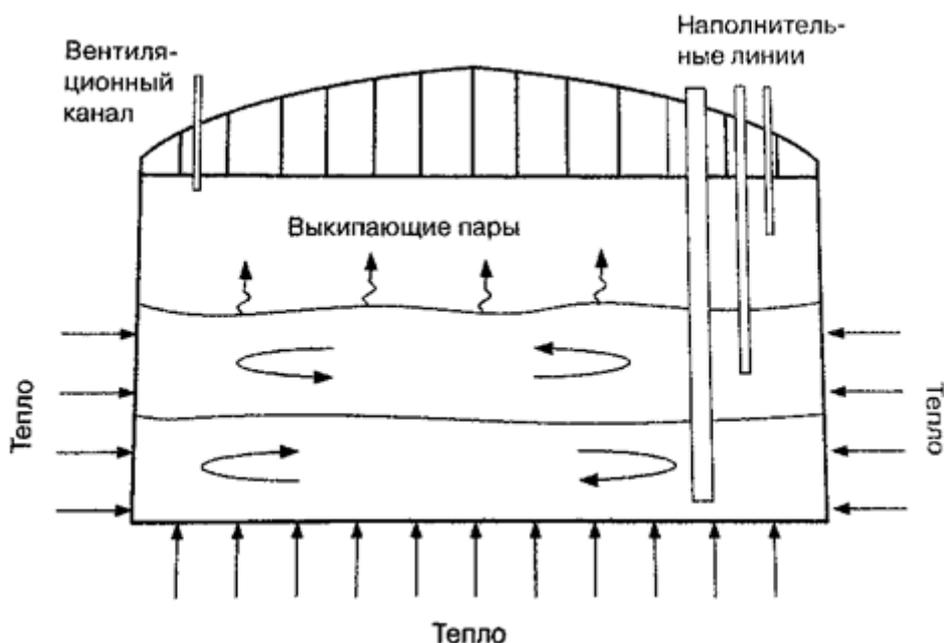


Рисунок 1. Схема резервуара, содержащего два отдельных слоя СПГ. Приток тепла способствует перемешиванию в слоях за счёт естественной конвекции [4]

Непрерывное выветривание верхней фазы, сопровождающееся увеличением её плотности, и непрекращающийся прогрев нижней фазы за счёт притока тепла, снижающей её плотность, может привести к тому, что нижняя фаза станет легче верхней. Если инверсия плотностей достаточно велика для преодоления гидростатического давления, существует возможность переворота слоёв, или ролловера, когда тепловая жидкость выносится наверх. Это сопровождается резким выделением газа, так как гидростатическое давление на лёгкую фазу исчезает. Размеры и тип резервуара (наземный, углубленный, бетонный или металлический) не оказывают существенного влияния на возникновение ролловера. Важными факторами здесь являются незначительные изменения состава жидкости и разность плотностей, вызываемые повышением температуры.

Рассмотрим математическое моделирование явления ролловера, которое целесообразно проводить на базе уравнений математической физики, характеризующих взаимосвязанные нелинейные процессы переноса теплоты, массы и импульса. В частности, моделирование тепловой части задачи будем проводить с использованием уравнения энергии в энтальпийной форме [5]:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \nabla(\lambda \nabla T) - \text{div}[(h_1 - h_2)\bar{j}_1] \quad (1)$$

$\rho = \sum_{i=1}^2 c_i \rho_i$ – плотность смеси;

$h = \sum_{i=1}^2 c_i h_i$ – удельная энтальпия смеси;

λ – коэффициент теплопроводности смеси;

T – температура смеси;

\bar{j}_i – плотность потока массы для первого компонента смеси;

c_i – относительно массовая концентрация i -го компонента.

При моделировании неизотермических процессов в многокомпонентной системе следует учитывать дополнительные механизмы переноса тепла и массы, налагаемые на процессы «чистой» теплопроводности и диффузии, которые следуют из уравнения Онзагера [1]:

$$\bar{j}_i = \sum_k L_{ik} \bar{X}_k \quad (2)$$

L_{ik} – кинетические коэффициенты Онзагера;

\bar{X}_k – термодинамическая движущая сила.

Данное обстоятельство приводит к строгой формулировке диффузионных и тепловых процессов с дополнительными скрещивающимися эффектами.

Для потока массы i -ой компоненты, наряду с концентрационной диффузией, имеем перенос массы эффектами второго порядка вследствие термодиффузии и бародиффузии в виде:

$$\bar{j}_i = -\rho \left(D_i \nabla m_i + \frac{D_{T_i}}{T} \nabla T_i + \frac{D_{B_i}}{p} \nabla p_i \right) = -\rho D \left(\nabla m_i + k_{T_i} \frac{\nabla T}{T} + k_{B_i} \frac{\nabla p}{p} \right) \quad (3)$$

D_i – коэффициент взаимодиффузии;

D_{T_i}, D_{B_i} – коэффициенты термо- и бародиффузии;

m_i – молярная концентрация;

p – давление;

k_{T_i}, k_{B_i} – коэффициенты термо - и бародиффузионного соотношений соответственно.

Из (1) – (3) видно, что для детального анализа тепловых процессов необходимо предварительно рассматривать гидродинамическую и диффузионную задачу, суть которых сводиться к следующим положениям.

Предполагается, что в явлении ролловера возможны локальные конвективные процессы, которые способны приводить к неустойчивым и переходным ламинарно-турбулентным течениям [3]. Тогда вместе с уравнением энергии (1) необходимо рассматривать гидродинамическую и диффузионную задачи в описание, которых следует включать: уравнения диффузии массы индивидуальной компоненты:

$$\rho \frac{\partial c_i}{\partial t} + \rho U_i \frac{\partial c_i}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} (-j_{ij}) + \dot{\omega}_i \quad (4)$$

И глобальное уравнение неразрывности (закона сохранения массы смеси):

$$\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} = 0 \quad (5)$$

В условиях интенсивных турбулентных процессов переноса импульса для определения поля скорости необходимо привлекать динамические уравнения Рейнольдса (суть осредненные уравнения Навье - Стокса):

$$\rho \frac{\partial U_i}{\partial t} + \rho U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\tau_{ji} - \rho \overline{U'_i U'_j}) \quad (6)$$

$\tau_{ji} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$ – компоненты тензора вязких напряжений ньютоновской среды;

$\overline{\rho U'_i U'_j}$ – компоненты полного тензора напряжения Рейнольдса.

С целью получения детальной информации о тепловых процессах в режиме внутрифазных и межфазных взаимодействий при анализе сложных нелинейных, неизотермических, многокомпонентных систем часто наряду с удельной энтальпией (h) обращаются к полной энтальпии (H) смеси. В данной работе, для ее определения тепловая часть формулируется уравнением вида:

$$\rho \frac{DH}{Dt} = -\nabla_i Q_i + 2\mu S^2, S^2 = (\dot{S} \nabla_i) \bar{U}, \dot{S} = \frac{1}{2} (U_{ij} + U_{ji}) \quad (7)$$

$$\vec{Q} = -\lambda \nabla T + \sum_{i=1}^N c_i h_i + p \sum_{i=1}^N \frac{k_i^T \vec{j}_i}{(p c_i)} \quad (8)$$

$$\vec{j}_i = -\rho c_i \left\{ D_{im} \left[\nabla \left(c_m \frac{W}{W_i} \right) + c_i \left(\frac{W - W_m}{W_m} \right) \nabla (\ln p) \right] + D_i^T \nabla (\ln T) \right\} \quad (9)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования явления ролловера в рамках пространственных процессов переноса в резервуаре СПГ установлено, что увеличение внешнего теплового потока сокращает время до начала процесса ролловера. Показано, что в математическом моделировании ролловера существенную роль играют механизмы конвективного тепло- и массообмена, прямые и перекрестные процессы диффузионного переноса теплоты и массы, а также скорость закачки. Кроме того, расчеты показывают, что в рамках применяемой в РФ системы нижнего налива сжиженного газа существует опасность для безаварийного функционирования технологического процесса [2], так как даже при незначительных отличиях в физических свойствах закачиваемого и хранимого СПГ происходит расслоение и последующее самопроизвольное перемещение слоев с интенсивным вскипанием.

ССЫЛКИ

1. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Иностранная Литература, 1961. – 1126 с.
2. ПБ 09-566-03. Правила безопасности для складов сжиженных углеводородных газов и легко воспламеняющихся жидкостей под давлением. Москва, ПИО ОБТ – 2003. [электронный ресурс] – Режим доступа. – URL: https://znaytovar.ru/gost/2/PB_0956603_Pravila_bezopasnost.html (дата обращения 17.04.2017)
3. Kharlamov S.N. Mathematical Modelling of Thermo- and Hydrodynamical Processes in Pipelines. Rome, Italy: Publ. House “Ionta”, 2010. – 263p.
4. Kidnay, A.J. Fundamentals of natural gas processing / A. J. Kidnay, W. R. Parrish, D. G. McCartney. - 2nd ed. - Boca Raton [et al.]: CRC/Taylor & Francis, 2011. - XVI, 552 p.
5. May E.F. Fluid Science for improved LNG Production and shipping. Presentation of the University Of Western Australia, 2010.
6. Исследование вопросов производства и использования СПГ в качестве альтернативного топлива в различных отраслях народного хозяйства. М., Отчет «Крион» при МЭИ. 1994.
7. ТУ 021 00480689-96 Газ горючий природный сжиженный. Топливо для ракетной техники. СПб., ГИПХ. 1996.
8. Архаров А.М., Кунис И.Д. Криогенные заправочные системы стартовых ракетно-космических комплексов. М., Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2006, 252 с.