

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ СПГ И АНАЛИЗ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К ИСХОДНОМУ СОСТАВУ

Середенко Е.С.

«Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (Университет ИТМО), г. Санкт-Петербург, Россия

Seredenko_alena@mail.ru

Аннотация

В данной работе предложена модель для прогнозирования испарения СПГ, хранящегося в резервуарах регазификационных терминалов, объединяющая строгую термодинамическую модель парожидкостного равновесия СПГ и реалистичную модель теплопередачи.

Проведен анализ чувствительности скорости испарения к исходному составу СПГ, исходному запасу СПГ, исходному содержанию N_2 и изменению наружной температуры.

Ключевые слова

СПГ, испарение, регазификация, хранение, резервуары, модель, прогнозирование, оценка, анализ, чувствительность

Проблема испарения СПГ на сегодняшний день

Разница между температурой окружающей среды и СПГ приводит к постоянному процессу регазификации (выкипанию, испарению) метана до газообразного агрегатного состояния. На Западе такой газ получил название Boil-off gas - BOG, в РФ - это отпарной газ.

Сначала испаряются более легкие компоненты, имеющие низкую температуру кипения. Доставленный СПГ при регазификации имеет большую плотность, чем при загрузке в танкер-газовоз, ниже % содержания метана и азота, но выше % содержания этана, пропана, бутана и пентана. На сегодняшний день проблема решается с помощью установки повторного сжижения отпарного газа (УПСГ) [1].

Прогнозирование испарения СПГ в таком случае имеет особое значение для отрасли, особенно при отгрузке СПГ и эксплуатации установок регазификации. При доставке СПГ прогнозирование испарения помогает предвидеть распределение грузов СПГ и заранее настроить работу приемного терминала.

Разработка модели

Рассмотрим разработку модели испарения СПГ в типичном надземном резервуаре-хранилище, схематически показанную на рисунке, которая используется в промышленности для хранения СПГ.

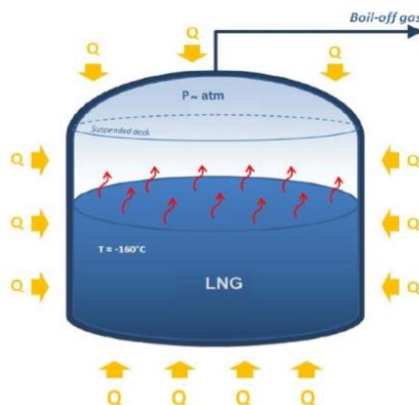


Рисунок 1. Резервуар для хранения СПГ

По мере того как тепло проникает в хранимый СПГ, оно вызывает испарение более легких компонентов, при этом образующийся пар (BOG) удаляется для контроля давления в резервуаре. Энергетический баланс в резервуаре для хранения связывает количество тепла, поступающего в резервуар за единицу времени, Q , со скоростью удаления пара, и может быть просто выражен, как:

$$Q_{in} = \frac{dH_V}{dt} + \frac{dH_L}{dt} + \dot{B}h_V \quad (1)$$

где H и h – молярные энтальпии, тогда как индексы V и L указывают на пары и жидкость соответственно.

Принимая во внимание, что объем резервуара постоянен и учитывая скорость удаления паров:

$$\frac{1}{\rho_V} \frac{dB}{dt} = \frac{dV_V}{dt} \left(\frac{\rho_L}{\rho_V} - 1 \right) - \frac{V_V}{\rho_V} \frac{d\rho_V}{dt} - \frac{V_L}{\rho_L} \frac{d\rho_L}{dt} \quad (2)$$

где ρ – молярная плотность, V – объем резервуара для хранения, занятый жидкостью V_L и паром V_V , dV_V/dt – скорость испарения СПГ.

Поступление тепла через стенки резервуара зависит от температуры окружающего воздуха и уровня жидкости в резервуаре. Поскольку передача тепла от окружающего воздуха внутрь резервуара происходит путем сочетания проводимости и конвекции, можно записать выражение для Q как:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T = (U_{wet}A_{wet} + U_{dry}A_{dry}) \cdot (T_{air} - T) \quad (3)$$

где U – общий коэффициент теплопередачи, A – площадь контакта, нижние индексы *wet* (мокрый) и *dry* (сухой) относятся к секции бака, заполненной жидкостью и паром, соответственно. Здесь мы предполагаем, что пар и жидкость внутри резервуара находятся в равновесии при температуре T , в то время как воздух снаружи находится при температуре T_{air} .

Уравнения (1), (2), (3) составляют рабочую модель. Прежде чем их можно будет использовать для расчета испарения СПГ, они должны быть дополнены термодинамической моделью, которая обеспечит изменение энтальпии и плотности пара и жидкости со временем [3].

Термодинамическая модель

Т.к. СПГ состоит в основном из метана с небольшим количеством этана и небольшого количества азота, пропана и бутанов, при нагревании присутствие других компонентов, даже в небольших количествах, приводит к преимущественному испарению легких компонентов и увеличению количества более тяжелых компонентов в оставшемся СПГ.

Со временем меняются не только термодинамические свойства СПГ, но и температура его кипения. Чтобы должным образом учесть эти явления, мы должны рассчитать состав паровой и жидкой фазы как функцию времени. Для этого мы предполагаем, что две фазы находятся в термодинамическом равновесии, и проводим расчеты парожидкостного равновесия (VLE). Чтобы разработать как можно более реалистичную модель испарения СПГ, мы получаем константы равновесия из соотношений коэффициентов летучести ϕ_i двух фаз, а именно:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (4)$$

где y и x – мольные доли частиц i в паровой и жидкой фазе соответственно. Коэффициенты летучести, ϕ_i , получены из уравнения состояния Пенга-Робинсона (PR-EOS),

$$\left(P + \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}\right)(v-b) = RT \quad (5)$$

где a и b - эффективные параметры [4].

Плотность паровой фазы получается путем решения PR-EOS (ур. 5) для заданного давления и температуры. Используем метод Клозека-Маккинли, так как он был специально разработан для оценки плотности СПГ и учитывает составы и температуры кипения [5]:

$$v = \sum_i v_i x_i - [k_1 + (k_2 - k_1) \left(\frac{x_{N_2}}{0,0425}\right)] x_{C_1} \quad (6)$$

где k_1 и k_2 - поправочные коэффициенты, зависящие от температуры, v_i - молярный объем.

Молярные энтальпии каждой фазы могут быть связаны со свойствами PVT посредством остаточной энтальпии:

$$\frac{h-h^{id}}{RT} = Z - 1 + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (7)$$

где h^{id} - энтальпия идеального газа;

Подставляя PR-EOS ур. (5) в правую часть уравнения (7) получаем:

$$\frac{h-h^{id}}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}bRT} \left(a - T \frac{da}{dT} \right) \ln \left(\frac{v+(1+\sqrt{2})b}{v+(1-\sqrt{2})b} \right) \quad (8)$$

Следовательно, можно оценить молярную энтальпию при данной температуре и плотности из параметров PR-EOS и значения коэффициента сжатия Z ($Z = P v / RT$).

Анализ чувствительности к исходному составу СПГ

Анализируемые случаи включают чувствительность к: исходному составу СПГ, исходному запасу СПГ, исходному содержанию N_2 , изменению наружной температуры.

Исходный состав СПГ

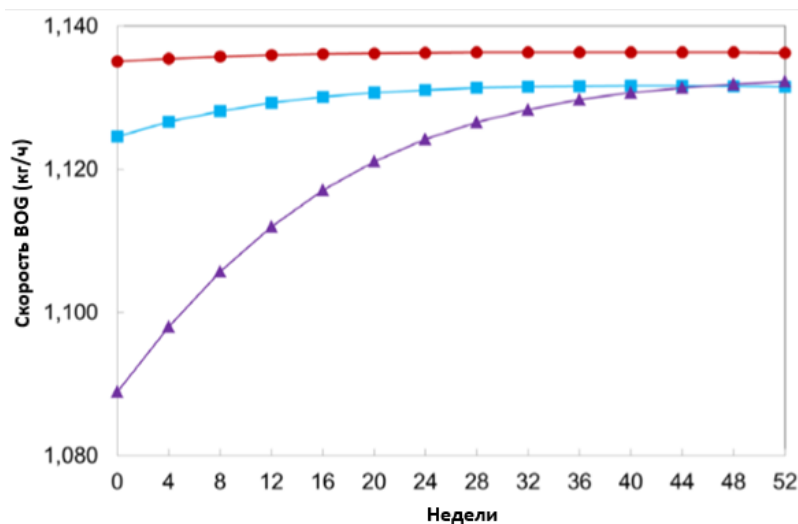


Рисунок 2. ВОГ как функция времени для трех разных СПГ:

—●— Легкий СПГ; —■— Тяжелый СПГ; —▲— СПГ с N_2

Мы наблюдаем, что легкий СПГ испаряется при постоянной ВОГ порядка 1135 кг / ч, что всего на 0,5% меньше, чем у ВОГ чистого метана. Тяжелый СПГ также кипит при приблизительно постоянном ВОГ, но со скоростью на 1% ниже, чем у легкого СПГ [2].

Наиболее интересным в анализе является содержание N_2 в исходном составе. ВОГ быстро увеличивается на начальных этапах испарения от значения 1089 кг / час до 1132 кг / час. Такое поведение полностью связано с присутствием азота, который испаряется преимущественней метана.

Интересно то, что даже очень небольшое количество азота, присутствующего в СПГ, в нашем случае 0,26%, может оказать существенное влияние на исходный BOG, что приведет к снижению испарения почти на 5%.

Однако если BOG будет содержать большое количество азота, это сделает природный газ некондиционным на начальных этапах испарения. По мере того, как содержание азота в BOG уменьшится со временем, природный газ станет пригодным для продажи.

Исходный запас СПГ

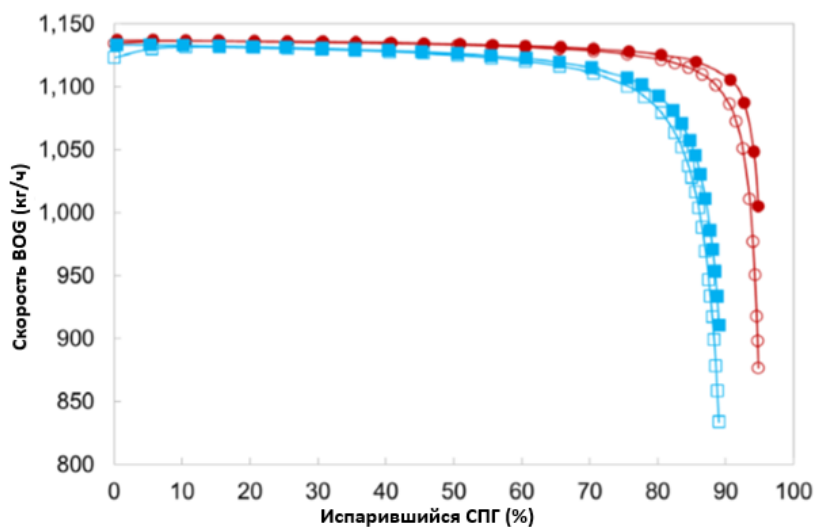


Рисунок 3. Изменение BOG в зависимости от количества СПГ, спарившегося при различных условиях: —●— Легкий СПГ, резервуар для хранения $V=15\,000\text{ м}^3$; —○— Легкий СПГ, резервуар для хранения $V=160\,000\text{ м}^3$; —■— Тяжелый СПГ, резервуар для хранения $V=15\,000\text{ м}^3$; —□— резервуар для хранения тяжелого СПГ $V=160\,000\text{ м}^3$

Мы видим, что на начальных этапах испарения скорость BOG является постоянной величиной порядка 1140 кг/ч и не зависит от объема резервуара СПГ.

По мере испарения СПГ, оставшаяся жидкость обогащается более тяжелыми углеводородами, и это имеет два термодинамических следствия. Температура кипения и перепад скрытой теплоты возрастают [2].

В резервуаре, заполненном до $160\,000\text{ м}^3$, наблюдается несколько более раннее снижение уровня BOG, чем в резервуаре с меньшим начальным объемом СПГ. Это прямое следствие косвенного дифференциального скрытого тепла. По мере того, как СПГ обогащается более тяжелыми углеводородами, его температура кипения увеличивается, и, следовательно, часть входящего тепла идет на нагрев оставшегося СПГ.

Исходное содержание N_2

Ранее мы уже наблюдали (см. рисунок 2), что содержание азота в исходном составе СПГ заметно снижает BOG на начальных этапах испарения. Здесь мы исследуем этот эффект далее, анализируя чувствительность BOG к количеству N_2 в исходной смеси.

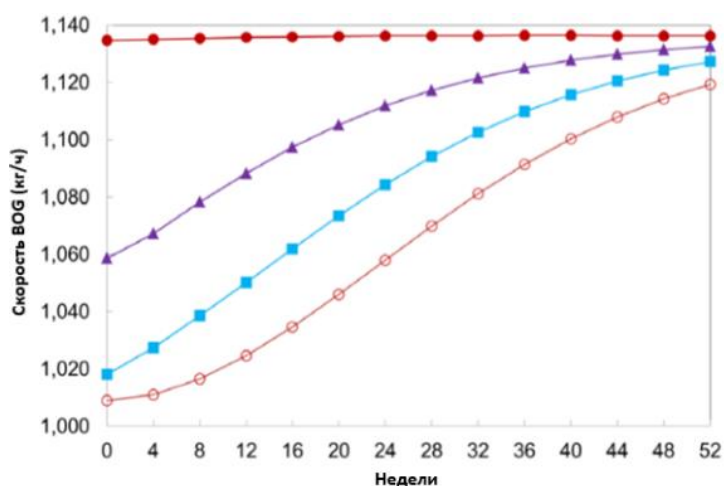


Рисунок 4. VOG как функция времени для четырех разных СПГ: —●— Легкий СПГ; —▲— СПГ с 0,5% N₂; —■— СПГ с 1,0% N₂; —○— СПГ с 1,5% N₂

Рисунок 4 показывает изменение скорости VOG для четырех различных смесей СПГ – легкого СПГ и СПГ с содержанием N₂ 0,5%, 1,0%, 1,5 %. Мы наблюдаем заметное снижение VOG на начальных этапах испарения до 13%.

Чтобы понять механизм снижения, мы исследуем термодинамику смеси. Увеличение количества N₂ в смеси СПГ приводит к двум термодинамическим эффектам - к снижению температуры кипения смеси и увеличению скрытой теплоты.

Проведенный анализ с точки зрения влияния азота на скрытую теплоту и температуру кипения смеси СПГ позволил сделать вывод, что наблюдаемый минимум является прямым следствием увеличения молекулярной массы генерируемого пара VOG, обогащенного азотом. По мере увеличения количества азота в исходном СПГ температура кипения будет снижаться, а прямая дифференциальная молярная скрытая теплота будет увеличиваться.

Это предлагает возможность использования азота при эксплуатации резервуаров для хранения СПГ, чтобы минимизировать образование VOG на этапах хранения. При условии, что пары VOG не передаются во внешнюю газовую сеть, а возвращаются обратно в хранилище.

Изменение наружной температуры

Анализ основан на начальном заполнении резервуара V=160000 м³ СПГ, содержащим 1,5% N₂. Температура наружного воздуха варьируется на 10 °C от 5 до 35°C

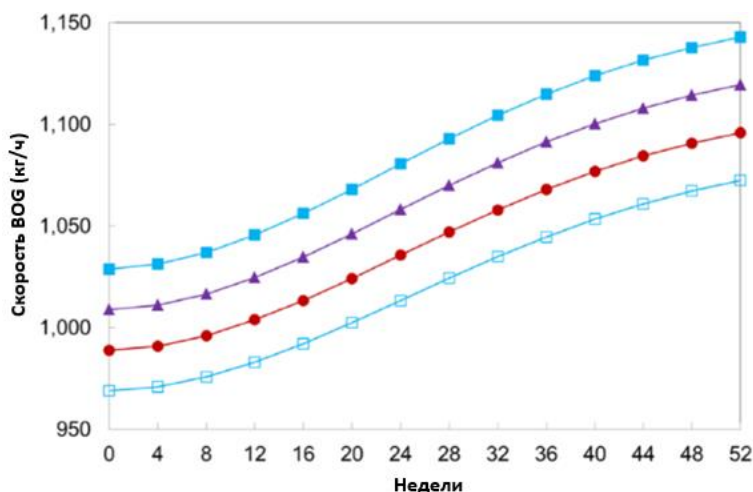


Рисунок 5. Изменение VOG в зависимости от температуры наружного воздуха:

—□— $T_{\text{air}} = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$; —●— $T_{\text{air}} = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$; —▲— $T_{\text{air}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; —■— $T_{\text{air}} = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 5 показывает, что скорость испарения BOG увеличивается примерно на 2% каждые 10 °C температуры наружного воздуха.

Главным образом это обусловлено передачей тепла между стенками резервуара и окружающей средой, считая теплопередачу через нижнюю плиту и крышу резервуара постоянной и независимой от температуры окружающего воздуха.

Следовательно, для резервуаров СПГ, эксплуатируемых в настоящее время промышленными предприятиями, можно смело утверждать, что изменение внешней температуры воздуха на 1 °C приведет к изменению BOG приблизительно на 0,2%.

Результаты

В данной работе разработана модель прогнозирования испарения сжиженного природного газа (СПГ), объединяющая строгую термодинамическую модель парожидкостного равновесия и реалистичную модель теплопередачи.

За счет применения данной модели прогнозирования можно минимизировать образование BOG на этапе хранения, повысить качество транспортируемого продукта, оптимизировать работу регазификационных терминалов, обеспечить надежность поставки СПГ потребителям.

При оценке генерируемого BOG ключевым параметром является исходное содержание азота, который испаряется преимущественно метана. Увеличение содержания азота в исходной смеси приводит к заметному снижению BOG в связи с преимущественным испарением азота и, как следствие, увеличением прямой дифференциальной скрытой теплоты.

По мере того, как СПГ обогащается более тяжелыми углеводородами, его температура кипения увеличивается, часть входящего тепла идет на нагрев оставшегося СПГ. Результатом будет более раннее снижение BOG для более заполненного резервуара.

Также, основываясь на анализе, проведенном в работе, можно разработать эмпирическое правило, согласно которому изменение температуры окружающей среды на 1 °C приведет к изменению BOG на 0,2%.

Литература

1. Neftegaz.ru. Транспортировка сжиженного природного газа (СПГ) морскими танкерами-газовозами. Загрузка и регазификация [Электронный ресурс] URL: <https://neftegaz.ru/>
2. Conrado C, Vesovic V. Влияние химического состава на испарение СПГ и СНГ на неограниченных водных поверхностях. Chem. Eng. Sci. 2000
3. Adom E, Islam SZ, Ji, X. Моделирование испаряющегося газа в резервуарах СПГ: тематическое исследование. Int. J. Eng. 2010
4. Danesh A. PVT и фазовое поведение нефтяных пластовых флюидов. Нидерланды: Elsevier Science; 1998
5. Справочник по депозитарному переводу СПГ. Groupe International des Importateurs de Gaz Naturel Liquéfié (GIIGNL), 3-е изд. Париж: GIIGNL; 2010.