

Методика моделирования процессов в многокомпонентных двухфазных системах СПГ

Адхам Сафтли✉, Андрей Викторович Зайцев

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
Контакт для переписки: adhamsaftly1994@gmail.com✉

Аннотация. Сжиженный природный газ (СПГ) является наиболее экономичным средством транспортировки природного газа на большие расстояния. В максимальных объемах СПГ транспортируется судами к назначенным местам разгрузки на терминалах хранения. Во время разгрузки и хранения СПГ определенная часть его переходит в газообразную фазу. Основными факторами, влияющими на процесс испарения, является передача теплоты от окружающего воздуха. Испарение части многокомпонентной жидкости, в свою очередь, приводит к изменению состава хранимого СПГ и в результате влияет на его термодинамические свойства и стоимостные показатели. Интенсификация процессов испарения может потенциально поставить под угрозу стабильность и безопасность процедуры хранения СПГ и других технологических процессов. При этом в зависимости от мольной концентрации отдельных компонентов основные термодинамические параметры СПГ могут существенно изменяться.

Одним из наиболее важных вопросов при анализе технологического процесса хранения СПГ как многокомпонентной жидкости является реализация удобной расчетной системы, основанной на известных соотношениях и методиках с выполнением термодинамических расчетов свойств смесей, определением фазового равновесия, учета теплового баланса системы с окружающей средой и др. Такой подход позволяет повысить способность прогнозирования изменения отдельных параметров, обеспечения термодинамической стабильности системы с учетом внешнего воздействия. Появляется возможность комплексного изучения сложных внутренних динамических процессов изменения температуры, давления, мольной доли пара, компонентного состава фаз в емкости, которое обычно проводится без учета внешних технологических процессов эксплуатации оборудования.

В статье приводятся результаты разработки и применения методики для процесса бездренажного хранения бинарной смеси, состоящей из чистого метана и сравнительно небольшого количества азота (до 10%). В результате продемонстрировано влияние азота на динамику изменения параметров двухфазной системы — отпарных газов и сжиженного продукта (метана).

Ключевые слова: СПГ, парожидкостное равновесие, уравнения состояния, компонентный состав, моделирование, отпарные газы, бездренажное хранение

Цитирование: Сафтли А., Зайцев А. В. 2024. Методика моделирования процессов в многокомпонентных двухфазных системах СПГ // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. Том 10. № 2 (38). С. 25–44. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2024-10-2-25-44>

Поступила 22.03.2024; одобрена 21.05.2024; принята 24.05.2024

Methodology for modeling processes in multi-component two-phase LNG systems

Adham Saftly[✉], Andrey V. Zaitsev

ITMO University, Saint Petersburg, Russia

Corresponding author: adhamsaftly1994@gmail.com[✉]

Abstract. Liquefied natural gas (LNG) is the most economical means of transporting natural gas over long distances. In maximum volumes, LNG is transported by ships to designated unloading points at storage terminals. During unloading and storage of LNG, a certain part of it passes into the gaseous phase. The main factors influencing the evaporation process are the transfer of heat from the surrounding air. Evaporation of a part of the multicomponent liquid, in turn, leads to a change in the composition of the stored LNG and, as a result, affects its thermodynamic properties and cost indicators. Intensification of evaporation processes can potentially jeopardize the stability and safety of LNG storage procedures and other technological processes. At the same time, depending on the mole concentration of individual components, the basic thermodynamic parameters of LNG can change significantly.

One of the most important issues when analyzing the technological process of storing liquefied natural gas as a multicomponent liquid is the implementation of a convenient calculation system based on known relationships and methodologies with performing thermodynamic calculations of the properties of mixtures, determining phase equilibrium, taking into account the thermal balance of the system with the environment, etc.

This approach makes it possible to increase the ability to predict changes in individual parameters, to ensure the thermodynamic stability of the system taking into account external influences. It becomes possible to comprehensively study complex internal dynamic processes of changes in temperature, pressure, mole fraction of vapor, component composition of phases in a tank, which is usually carried out without taking into account external technological processes of equipment operation. The article presents the results of the development and application of a methodology for the process of drainage-free storage of a binary mixture consisting of pure methane and a relatively small amount of nitrogen (up to 10%). As a result, the influence of nitrogen on the dynamics of changes in the parameters of a two-phase system — boil-off gases and liquefied product (methane) has been demonstrated.

Keywords: LNG, vapor-liquid equilibrium, equations of state, component composition, modeling, boil-off gases, drainage-free storage

Citation: Saftly, A., & Zaitsev, A. V. (2024). Methodology for modeling processes in multi-component two-phase LNG systems. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 10(2), 25–44. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2024-10-2-25-44>

Received Mar. 22, 2024; Reviewed May 21, 2024; Accepted May 24, 2024

Введение

В условиях экономической нестабильности в последние годы страны выбирают природный газ в качестве альтернативного источника топлива для обеспечения устойчивых поставок энергии, снижения зависимости от нефти и смягчения негативного воздействия на глобальный климат и окружающую среду [Mokhatab, Poo, 2012]. Доступность природного газа с учетом его энергосодержания по более низким ценам по сравнению с другими видами топлива в значительной степени способствует укреплению экономики как стран-производителей, так и стран-потребителей.

Традиционно углеводородный газ безопасно, надежно и экономично транспортируется по трубопроводам, особенно при легкой доступности значительных запасов обычного природного газа. Однако становится очевидно, что значительные объемы новых запасов газа географически расположены не так удобно [Mokhatab и др., 2013]. В результате этого на рынке утвердился новый подход — предварительное получение сжиженного природного газа (СПГ), которое теперь стало одной из наиболее эффективных и безопасных технологий транспортировки газа.

Тем не менее развитие технологий СПГ осложнено различными проблемами, которые в данном исследовании предлагается решать путем моделирования процессов в многокомпонентных двухфазных системах СПГ. Цель состоит в том, чтобы улучшить прогнозирование изменений отдельных параметров СПГ при хранении и эксплуатации в результате колебаний температуры, давления и состава.

Методы

Проблема отпарного газа в емкостях СПГ

В цепочке поставок СПГ в процессе погрузки и разгрузки, во время транспортировки, а также при хранении возникает так называемый отпарной газ (boil-off gas, BOG) [Rahmania, Purwanto, 2020], поскольку в этих емкостях невозможно обеспечить идеальную изоляцию, из-за чего теплопритоки из окружающей среды постепенно воздействуют на емкость.

Величина теплопритоков определяется эффективностью теплопередачи по конструктивным элементам бака, а также состоянием окружающей среды. Общие оценки количества образующегося отпарного газа полезны для определения путей его дальнейшей утилизации и для контроля парникового эффекта и количества загрязнений, попадающих в окружающую среду [Zakaria и др., 2014].

Количество отпарного газа в емкости является ключевым вопросом по техническим и экономическим причинам. Испарение жидкости вызывает повышение давления в резервуаре для хранения СПГ. Это, в свою очередь, влияет на безопасность процесса хранения. Кроме того, в процессе испарения изменяется термодинамическое состояние парожидкостной смеси в резервуаре-хранилище, что влияет на составы сжиженного природного и отпарного газа [Włodek, 2019].

Соединения метана и азота испаряются первыми по сравнению с другими более тяжелыми углеводородами, такими как, например, этан и пропан, что вызвано более низкой температурой кипения метана и азота и приводит к изменениям состава и качества СПГ. Такое явление называется старением. Отпарной газ влияет на качество и количество СПГ, что вместе с тем влияет на экономическую ценность, поскольку цена реализации СПГ зависит от его энергосодержания [Rahmania, Purwanto, 2020].

В настоящее время ведутся интенсивные исследования воздействия выбросов парниковых газов на окружающую среду. Одним из источников, способствующих парниковому эффекту, является сжигание отходящих газов в атмосфере.

Наблюдается прямая зависимость объема отпарного газа с рабочим давлением и долей метана в СПГ. Исследование также показало, что в более крупных резервуарах СПГ относительное количество отпарного газа меньше [Adom и др., 2010].

Для снижения потерь ценного метана в составе СПГ, перевозимого танкерами, операторы длительных рейсов иногда добавляют в груз с СПГ азот, летучесть которого выше, чем у метана [Hasan и др., 2009]. Результаты исследований [Migliore и др., 2015] показали, что увеличение количества азота в смеси СПГ снижает скорость образования отпарного газа. Кроме того, изменение температуры окружающей среды на 1 °C изменяет скорость образования отпарного газа на 0,2%.

Численный метод исследования процессов в многокомпонентных двухфазных системах СПГ

Прогнозирование фазового равновесия играет важную роль при хранении СПГ, поскольку оно определяет количество вероятного присутствия пара, жидкости и нежелательных твердых частиц. В реальных условиях полностью равновесное состояние трудно

реализуемо, однако при рассмотрении динамических процессов с достаточно малым временным шагом они могут быть описаны в терминах теории фазового равновесия.

Для программной реализации модели использовались два различных расчетных аппарата: электронные таблицы с применением макросов на языке VBA и программы на алгоритмическом языке Fortran.

Расчеты фазового равновесия обычно проводятся с использованием хорошо известных кубических уравнений состояния, которые достаточно точны при низких и средних давлениях, вдали от критической точки.

Для описания равновесных явлений системы «газ — жидкость» в криогенных условиях можно успешно использовать несколько уравнений состояния. Наиболее часто используемые уравнения для СПГ или природного газа в криогенных условиях представляют собой классическую модель Пенга — Робинсона.

К сожалению, прогнозы симуляторов часто существенно расходятся с фактическими наблюдениями. Например, было обнаружено, что уравнение состояния Пенга — Робинсона, реализованное по умолчанию в Aspen HYSYS, дает прогнозы содержания жидкой фазы, которые превышают экспериментальные неопределенности в 3, 42 и 81 раз в трех различных расчетах [Rollover in LNG Storage Tanks]. Частично это связано с неточностями, вызванными пакетом свойств, который встроен в моделирование и используется для расчета термодинамических свойств смесей природного газа при различных условиях процесса. Поэтому исследователи, в частности авторы данной статьи, зачастую вместо использования известных моделирующих пакетов вынуждены создавать собственные модели.

Условно математическую модель термодинамической системы можно разделить на описание процессов в соответствии с теоретическими основами и на закономерности протекания этих процессов в конкретных видах технологического оборудования. Это позволяет разрабатывать достаточно универсальные модели, применимые для различных устройств и установок.

Математическая модель многокомпонентной двухфазной системы

Рассмотрим многокомпонентную двухфазную систему безотносительно к конкретным единицам оборудования. Для определения удельных физических величин будем использовать молярные значения. Предлагаемый метод основывается на одновременном параллельном вычислении свойств для жидкой и паровой фазы и двухфазной смеси.

Уравнение мольного материального баланса:

$$N = \sum_{i=1}^n N_i = N' + N'' . \quad (1)$$

Исходная смесь содержит m компонентов с мольной долей i -й компоненты z_i , включая x_i в жидкой фазе и y_i в паровой. Количество вещества в смеси N молей, в том числе N_i молей i -й компоненты, причем в жидкой фазе всего N' молей, а в паровой — N'' молей.

Уравнение баланса объемов фаз:

$$V = V' + V'' . \quad (2)$$

Выражения для мольных объемов:

$$v' = V'/N'; \quad v'' = V''/N''; \quad (3)$$

$$v = V/N. \quad (4)$$

Уравнение состояния Пенга — Робинсона (PR) [Baker, 2018]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (5)$$

где $a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij})$; $a_i = a_{ci} \alpha_i$; $a_{ci} = 0,457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}$;

$$\alpha_i^{0,5} = 1 + m_i \left[1 - (T_i/T_{ci})^{0,5} \right]; \quad m_i = 0,37646 + 1,5422\omega_i - 0,26992\omega_i^2;$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i; \quad b_i = 0,077796 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}}.$$

Кубическая форма уравнения состояния Пенга — Робинсона относительно коэффициента сжимаемости Z [Peng, Robinson, 1976]:

$$Z^3 + (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0; \quad (6)$$

$$A = \frac{ap}{(RT)^2}; \quad B = \frac{bp}{RT}.$$

Для решения уравнения третьей степени (6) применяются широко известные формулы Кардано — Виета [Włodek, 2016]. При расчете жидкой фазы в качестве решения выбирается минимальный положительный корень, при расчете паровой — максимальный положительный корень.

Уравнения состояния, выраженные через коэффициент сжимаемости Z [Włodek, 2015]:

$$pv = ZRT; \quad pv' = Z'RT; \quad pv'' = Z''RT. \quad (7)$$

Энтальпия вычисляется с применением уравнения состояния Пенга — Робинсона. Мольная энтальпия идеального h^* газа вычисляется по известной аппроксимации данных полиномом [Брусилковский, 2002].

$$\frac{h-h^*}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{2^{1,5} bRT} \left(a - T \frac{da}{dT} \right) \ln \left[\frac{v + (2^{0,5} + 1)b}{v + (2^{0,5} - 1)b} \right]. \quad (8)$$

При необходимости аналогичные выражения можно получить для мольной энтропии и теплоемкости.

Определение мольной доли при расчете фазового равновесия:

$$V_m = V''/V. \quad (9)$$

По величине мольной доли в расчетах определяется соответствующее фазовое состояние смеси: $V_m < 0$ — ненасыщенная (недогретая) жидкость; $V_m = 0$ — насыщенная жидкость, точка начала кипения, давление равно упругости паров; $0 < V_m < 1$ — двухфазная смесь; $V_m = 1$ — точка росы; $V_m > 1$ — перегретый пар [Федорова, 2019].

Из уравнений материального баланса компонент в паровой и жидкой фазе смеси:

$$z_i = (1 - V_m)x_i + V_my_i, \quad (10)$$

с учетом определения константы фазового равновесия

$$K_i = y_i/x_i \quad (11)$$

получаем уравнения фазовых концентраций

$$x_i = \frac{z_i}{V_m(K_i - 1) + 1}; \quad y_i = \frac{z_i K_i}{V_m(K_i - 1) + 1}. \quad (12)$$

Используя уравнения фазовых концентраций и уравнения баланса компонент в фазах

$$\sum_{i=1}^n z_i = 1; \quad \sum_{i=1}^n x_i = 1; \quad \sum_{i=1}^n y_i = 1, \quad (13)$$

можно получить формулу Рэчфорда — Райса

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i - 1)}{V_m(K_i - 1) + 1} = 0, \quad (14)$$

соответствующую условиям фазового равновесия [Nasri, Binous, 2009].

Поскольку при умеренных давлениях до 700 кПа можно считать константу фазового равновесия для смесей легких компонентов до C_6 по приближению идеального газа [Wilson, 1968], применяется формула

$$K_i = \frac{p_{ci}}{p} \exp \left[5,31(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right]. \quad (15)$$

Отметим, что в процессе дальнейших исследований уравнения (5) и (6) применялись не только ко всей смеси, но и для каждой из фаз в отдельности.

Результаты и обсуждение

Алгоритмизация расчетной модели

В соответствии с уравнениями (1)–(15) реализован алгоритм, включающий в себя несколько программных блоков.

Блок-схема подпрограммы «Фазовое равновесие» (ФР) приведена на рис. 1.

При заданном составе смеси по известным p и T определяется равновесная мольная доля пара V_m или по известной V_m и одному из параметров p или T определяется второй параметр при условии фазового равновесия.

Применение теории фазового равновесия к динамическим процессам допустимо при соответствующем выборе расчетного промежутка времени, стремящегося к нулю. Так, например, ниже при расчете времени бездренажного хранения выбран шаг 1 ч, при котором скорость роста давления при хранении СПГ в течение 37 сут составляла всего 60 Па/ч.

Блок-схема подпрограммы «Термодинамические свойства» (ТД), предназначенной для вычисления свойств жидкой и паровой фазы по уравнениям состояния PR независимо от протекающих процессов, приведена на рис. 2.

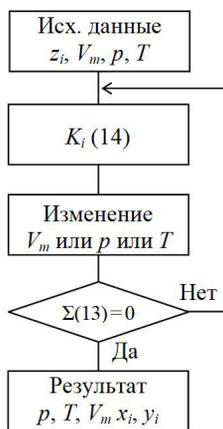


Рис. 1. Блок-схема расчета параметров фазового равновесия (ФР): V_m, p, T, x_i, y_i

Fig. 1. Flowchart for calculating phase equilibrium (PE) parameters: V_m, p, T, x_i, y_i



Рис. 2. Блок-схема расчета термодинамических параметров (ТД)

Fig. 2. Flowchart for calculating thermodynamic parameters (TD)

Рассчитанные на данном этапе параметры двухфазной системы не связаны с каким-либо физическим объектом и могут в дальнейшем использоваться для моделирования конкретных устройств. Для этого следует задать экстенсивные параметры, характеризующие размер системы, и описать закономерности взаимодействия рассматриваемой системы с внешней средой. Далее будем рассматривать емкость для хранения и транспортировки СПГ и других продуктов газопереработки.

Бездренажное хранение

При дальнейшем моделировании процесса бездренажного хранения дополнительно к перечисленным выше параметрам задаются: постоянный объем емкости V ; доля этого объема φ (коэффициент заполнения), занимаемая смесью, первоначально заливаемой в емкость в жидком виде; условия, необходимые для вычисления теплопритоков к смеси из внешней среды. На данном этапе исследования не рассматривается задача теплопередачи извне внутрь емкости, задается постоянная величина теплопритока $q = \Delta Q / \Delta t$ за промежутки времени Δt .

Кроме V и φ , к параметрам, зависящим от характеристик рассматриваемой емкости, относятся объемы жидкой и паровой фазы V' и V'' , количество молей смеси и отдельных фаз N , N' и N'' , мольный объем и коэффициент сжимаемости смеси v и Z , причем $N = \text{const}$, $v = \text{const}$.

Из первого закона термодинамики для изохорного процесса при отсутствии внешней работы следует, что теплота, подводимая к системе, полностью расходуется на изменение внутренней энергии, т. е.

$$\Delta Q = \Delta H = N \Delta h ; \quad (16)$$

$$h = (1 - V_m) h' + V_m h'' . \quad (17)$$

Дополнение уравнений (1)–(15) выражениями (16), (17) замыкает систему для расчета бездренажного хранения. Блок-схема подпрограммы «Бездренажное хранение» (БДХ) приведена на рис. 3.

Первым шагом является расчет V_m и определение состояния фазового равновесия в начальный момент времени $\tau = 0$. Если заданное начальное состояние системы неравновесное, т. е. жидкость переохлаждена ($V_m < 0$), то производится пересчет температуры на равновесную температуру начала кипения ($V_m = 0$). Далее рассчитывается динамика процесса хранения.

Из четырех уравнений (1)–(3) можно получить формулу для объема жидкой фазы

$$V' = (v'' N - V) \frac{v'}{(v'' - v')} , \quad (18)$$

после чего вычислить остальные величины — V'' , N' , N'' , затем окончательно — текущий коэффициент заполнения $\varphi = V' / V''$, применяемый для оценки допустимого расширения жидкой фазы при нагреве и испарении в замкнутом объеме.

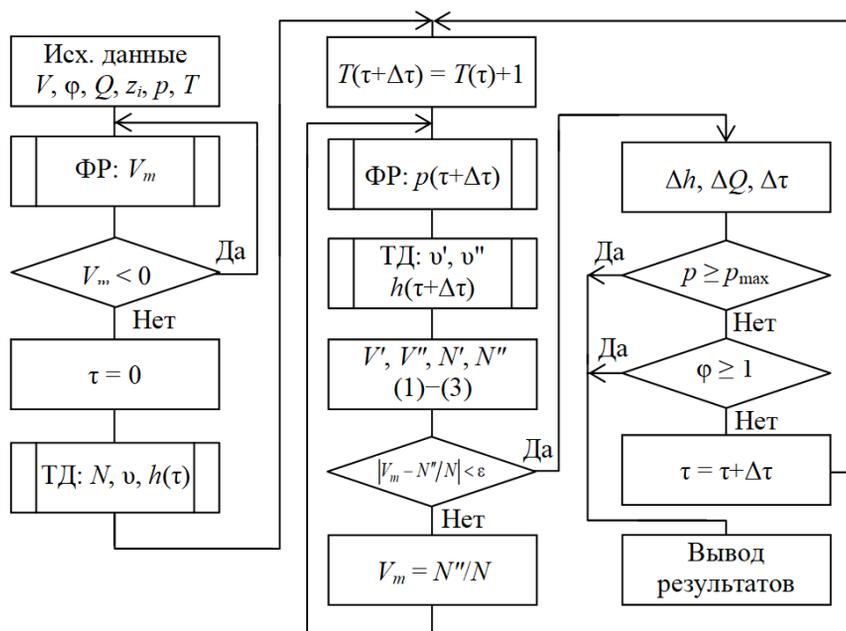


Рис. 3. Блок-схема расчета процесса бездренажного хранения (БДХ) при варьировании температуры

Fig. 3. Flowchart for calculating the drainage-free storage (DFS) process when temperature changes

По уравнениям (16), (17) рассчитывается изменение энтальпии смеси в емкости и полученное количество теплоты, а далее — промежуток времени, в течение которого температура смеси выросла на $\Delta T = 1$ К: $\Delta \tau = \Delta Q/q$.

В течение промежутка времени в соответствии с величиной шага Δt наблюдаются изменения параметров ΔT , Δp , Δh , ΔQ и др. Решение системы уравнений производится итерационным методом. Поэтому в качестве переменной, по которой делаются итерационные шаги, может быть не только время, но и любая другая переменная. Наиболее удобным оказалось наращивание температуры на 1 К: $T(\tau + \Delta \tau) = T(\tau) + 1$.

Результаты расчета

Для проверки адекватности полученной модели была решена тестовая задача — бездренажное хранение жидкого метана с примесью азота.

Исходные данные: объем емкости 45 м^3 ; теплоприток 100 Вт ; начальные параметры — степень заполнения жидкой смесью $0,8$; давление $1,1 \cdot 10^5 \text{ Па}$; температура 106 К ; доля метана $0,95 \text{ моль/моль}$; доля азота $0,05 \text{ моль/моль}$.

В результате расчета получены графики (рис. 4–7), которые иллюстрируют следующий процесс. Поступление в емкость теплоты приводит к нарушению фазового равновесия. В результате часть молей переходит из жидкой фазы в паровую. При этом часть полученной теплоты уходит на повышение температуры смеси (рис. 4).

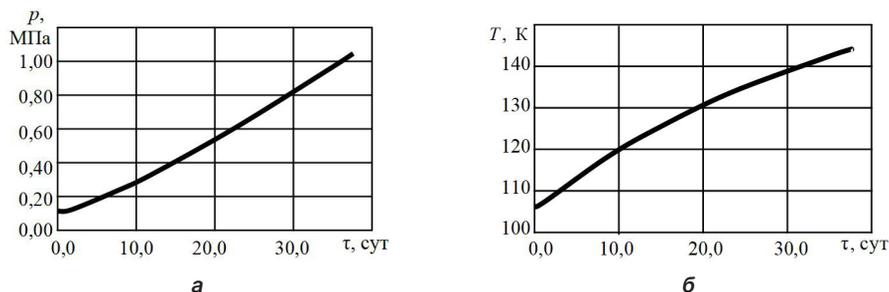


Рис. 4. Рост давления (а) и температуры (б) в емкости для бездренажного хранения
Fig. 4. Pressure increase (a) and temperature increase (б) in the tank for drainage-free storage

Молярный и реальный объемы жидкости увеличиваются (рис. 6), и это объемное расширение жидкости происходит быстрее, чем рост объема пара за счет испарившихся молей. В замкнутом объеме происходит уменьшение объемной доли пара, в том числе азота (рис. 5), и рост давления вплоть до выполнения условий фазового равновесия (рис. 4а).

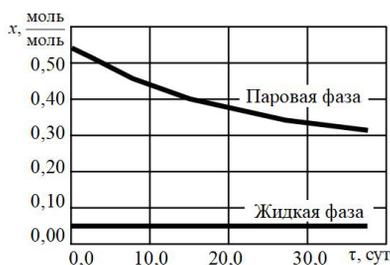


Рис. 5. Динамика изменения мольной доли азота в жидкой и паровой фазе
Fig. 5. Dynamics of changes in the nitrogen mole fraction in the liquid and vapor phases

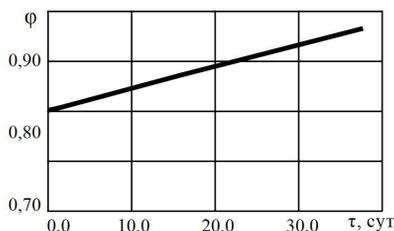


Рис. 6. Объемная степень заполнения жидкой фазой
Fig. 6. Volumetric degree of filling with liquid phase

На величину массы отпарного газа (рис. 7) одновременно влияют два процесса. С одной стороны, при поступлении в систему теплоты увеличивается количество испарившихся молей. С другой стороны, нагревание системы приводит к росту молярного и суммарного объема жидкой фазы, объем паровой фазы уменьшается (рис. 6), плотность пара растет. Повышение давления пара также влияет на смещение мольной

доли в направлении точки росы. В определенный момент второй процесс становится преобладающим, что приводит к суммарному уменьшению массы газа и появлению на графике (рис. 7) максимума.

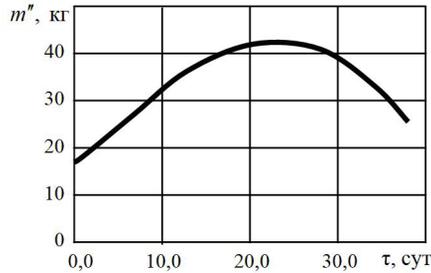


Рис. 7. Динамика изменения массы отпарного газа

Fig. 7. Dynamics of changes in the mass of boil-off gas

Среднее значение суточного роста массы пара при ограничении давления на принятом эксплуатационном уровне в проведенных численных экспериментах составляло от 0,09 до 0,14%, что хорошо согласуется с существующими данными фирм — производителей емкостного оборудования.

Произведена оценка влияния размера емкости на время хранения сжиженного газа. Известно, что время хранения увеличивается с ростом объема емкости, поэтому при сравнении параметров хранения в емкостях больших объемов была проанализирована корреляция времени бездренажного хранения с геометрическими параметрами емкости в диапазоне от 45 до 150 000 м³.

В первом приближении принималась цилиндрическая форма емкости. Также принималась одинаковая поверхностная плотность теплового потока, поступающего в емкость. Получено, что время хранения для цилиндрической формы хранилища с высокой точностью пропорционально объему и обратно пропорционально поверхности емкости, т. е. $\tau = k(V/F)$, где k для всего диапазона объемов изменяется в диапазоне от 67,91 до 68,05 сут/м.

С целью валидации методики проведено сравнение времени бездренажного хранения в резервуаре РЦВ-25/0,6 (рис. 8), полученного в «Криогенмаш» при расчете компактной системы хранения СПГ БСХП-25/0,6 с применением программы XTRAN [Домашенко, Агафонов, 1984], с данными авторов.

Корректность получаемых результатов также подтверждена сравнением с другими данными [Wordu, Peterside, 2013; Khan и др., 2020].

Для оценки влияния примеси азота на параметры процесса хранения была проведена серия расчетов с различными концентрациями азота в исходной смеси (рис. 9). Анализ полученных зависимостей позволяет сделать ряд заключений.

После заполнения емкости и установления в ней начального равновесного состояния начинается рост температуры (рис. 9б). При этом допускается рост давления до некоторого предельного значения, ограниченного конструктивными параметрами (рис. 9а).

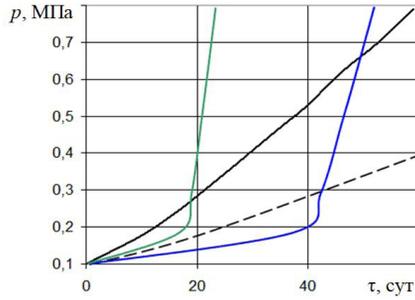
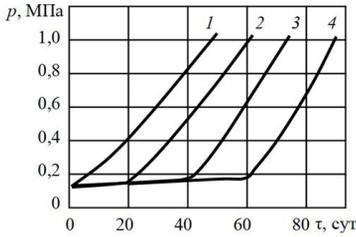


Рис. 8. Динамика изменения давления в емкости РЦВ-25/0,6

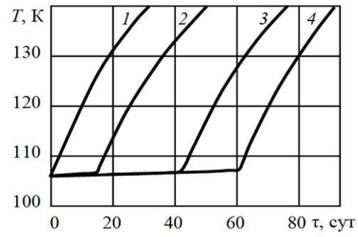
- Криогенмаш, неравновесный процесс
- - - Криогенмаш, равновесный процесс
- Расчет авторов, 1,0% азота
- Расчет авторов, 1,5% азота

Fig. 8. Dynamics of pressure changes in the tank RCV-25/0.6

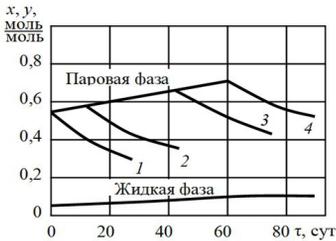
- Cryogenmash, a non-equilibrium process
- - - Cryogenmash, an equilibrium process
- Authors' calculation, 1.0% of nitrogen
- Authors' calculation, 1.5% of nitrogen



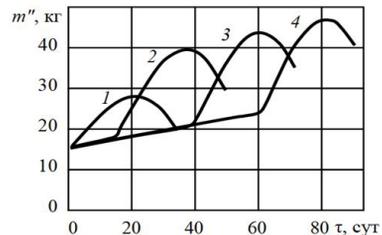
а



б



в



г

Рис. 9. Влияние концентрации азота на динамику процессов в емкости при бездренажном хранении: а — давление; б — температура; в — мольные доли фаз; г — масса отпарного газа; 1 — мол. 5% N_2 ; 2 — мол. 6% N_2 ; 3 — мол. 8% N_2 ; 4 — мол. 10% N_2

Fig. 9. The effect of nitrogen concentration on the dynamics of processes in the tank during drainage-free storage: а — pressure; б — temperature; в — mole fractions of phases; г — mass of boil-off gas; 1 — mol. 5% N_2 ; 2 — mol. 6% N_2 ; 3 — mol. 8% N_2 ; 4 — mol. 10% N_2

Качественно характер изменения параметров процесса хранения слабый, и соответствующие формы кривых на рис. 9 при увеличении концентрации примеси азота не изменяются, но смещаются в сторону роста времени.

Зависимости концентраций азота в жидкой и паровой фазе при хранении различаются существенно (рис. 9в). Сразу после заполнения и установления фазового равновесия в жидкой фазе наблюдается стабилизация концентрации азота на уровне, очень близком к исходному значению, и далее — практически фиксация на этом уровне. Автоматического удаления и установки товарной нормы содержания азота в жидкости не происходит. Очищать продукт от излишков азота следует на следующем этапе его подготовки к отгрузке.

На всех графиках рис. 9 наблюдается картина, когда процесс можно разделить на два этапа: плавное небольшое линейное нарастание на начальном этапе хранения и затем смена режима, когда наблюдаются более интенсивные, характерные для рассматриваемых параметров, процессы их изменения. Для примера можно сравнить кривые на графиках рис. 7 и 9г. При этом время хранения с ростом концентрации азота также растет фактически линейно.

Хранение с удалением отпарного газа

В случае изучения динамики процесса хранения с удалением отпарного газа в качестве варьируемой переменной при решении системы уравнений вместо ΔT удобнее использовать шаги по давлению Δp . Блок-схема подпрограммы «Удаление отпарного газа» (УОГ) для моделирования такого процесса приведена на рис. 10.

В качестве дополнительных данных для реализации этой задачи вводятся параметры интенсивности удаления пара в зависимости от способа откачки и применяемого оборудования. Величина давления p_{\max} соответствует предельно допустимому давлению, при котором следует начинать отведение отпарного газа. При снижении давления до p_{\min} прекращается отведение пара и возобновляется бездренажное хранение. В данной модели для определенности задается скорость удаления отпарного газа:

$$a = \Delta V'' / \Delta \tau, \quad (19)$$

где $\Delta V''$ — объем отводимого отпарного газа за время $\Delta \tau$.

Количество молей удаляемого пара за время $\Delta \tau$ равно

$$\Delta N = \Delta N'' = \Delta V'' / v'' = a \Delta \tau / v''. \quad (20)$$

После удаления этой порции пара в конце временного интервала в емкости остается $N_{\tau} = N - \Delta N$ молей газа, и при оценке изменения общей энтальпии смеси Δh следует учитывать долю от поступившей теплоты $\Delta Q = q \Delta \tau$, отводимую с паром:

$$\Delta Q_{\text{отп}} = \Delta N'' \Delta h'' = a \Delta \tau \Delta h'' / v''. \quad (21)$$

Окончательно из теплового баланса $\Delta Q - \Delta Q_{\text{отп}} = N_{\tau} \Delta h$ получаем

$$\Delta \tau = \frac{N_{\tau} \Delta h}{q - a \Delta h'' / v''}. \quad (22)$$

Величина $\Delta\tau$, соответствующая падению давления Δp при отведении отпарного газа, определяется итеративно.

Реализация модели (19)–(22) совместно с подпрограммой расчета бездренажного хранения позволила создать программу расчета процессов при хранении компонентов СПГ с периодическим отведением отпарного газа (рис. 11).

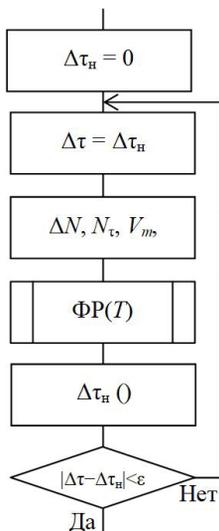


Рис. 10. Блок-схема подпрограммы расчета параметров процесса удаления отпарного газа (УОГ)

Fig. 10. Flowchart for calculating the parameters of the removal process of boil-off gas (BOG)

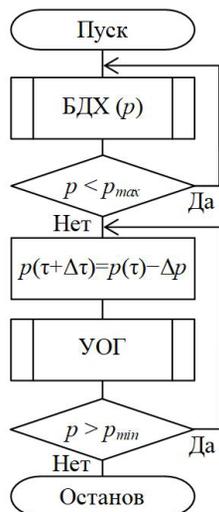


Рис. 11. Блок-схема расчета процессов в емкости для хранения компонентов СПГ

Fig. 11. Flowchart for calculating processes in the tank for storing LNG components

Представленная модель позволяет исследовать разнообразные процессы, протекающие в емкости в течение ее эксплуатации. На рис. 12 показано изменение давления в емкости в процессе хранения в ней метана с примесью азота при давлении от 0,104 до 1,04 МПа. Показаны три цикла нарастания давления с двумя сбросами пара. Каждый цикл бездренажного хранения идентичен зависимостям, приведенным ранее на рис. 4а и 9а.

Сбросы отпарного газа позволяют начать новый цикл хранения, что приводит к возможности кратного увеличения времени хранения.

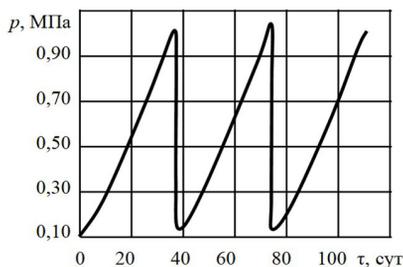


Рис. 12. Изменение давления при хранении с удалением пара

Fig. 12. Pressure change during storage with vapor removal

На рис. 13 приведена динамика изменения массы пара в емкости при регулярном сбросе пара. Первый этап в каждом цикле повторяет картину на рис. 7 при бездренажном хранении. Затем в процессе сброса пара наблюдается обратная ситуация относительно оси ординат: масса нарастает до максимума и затем падает до начального значения. Отличие заключается в длительности процесса: сброс пара происходит в десятки раз быстрее времени бездренажного хранения. Поэтому второй этап на графике (рис. 13) представлен почти вертикальной линией.

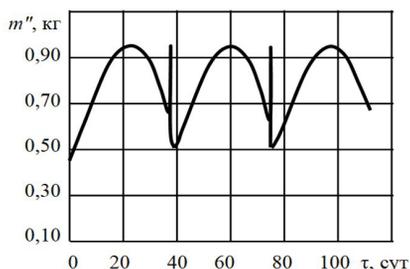


Рис. 13. Изменение массы пара в емкости при хранении с удалением пара

Fig. 13. Vapor mass change in the tank during storage with vapor removal

Заключение

При разработке методики моделирования процессов в многокомпонентных двухфазных системах СПГ получена логическая схема (алгоритм) расчета параметров двухфазной смеси, основанная на совместном решении уравнений фазового равновесия, уравнения

состояния и уравнений материального и энергетического баланса в конкретном устройстве. При этом одновременно рассматриваются три термодинамические системы со своими специфическими свойствами: пар, жидкость, парожидкостная смесь.

В результате расчетов с применением макросов и Fortran-программ получены идентичные результаты. Оба варианта обладают достаточной простотой и наглядностью, легки в обучении и применении и представляются перспективными для дальнейшего использования при исследованиях технологических процессов СПГ.

Численные эксперименты позволили подробно изучить динамику хранения метана с примесью азота, положительные и отрицательные стороны такого подхода, конкретные численные результаты.

Приведенные примеры демонстрируют возможности представленного подхода к моделированию процессов в многокомпонентных двухфазных системах СПГ. Показана небольшая часть из общего количества возможных численных экспериментов. Возможными задачами для исследования являются: расчет с предварительным переохлаждением смеси; заполнение емкости смесью (жидкостью, газом) или дополнительная загрузка смеси с отличными параметрами (повышенным давлением, температурой, составом), вакуумирование паровой подушки; отгрузка жидкости путем выдавливания паром и др. Применение данной методики возможно не только к емкостям для хранения и транспортирования, но и к сепараторам различных типов и другим системам и установкам.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Брусилковский А. И. 2002. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль. 575 с.
- Домашенко А. М., Агафонов И. М. 1984. Экспериментальное исследование тепломассообмена при бездренажном хранении криогенных продуктов до закритического давления // Химическое и нефтяное машиностроение. № 9. С. 27–29.
- Федорова Е. Б. 2019. Комплексное научно-технологическое обоснование производства сжиженного природного газа: дис. ... д-ра техн. наук. М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. 360 с.
- Adom E., Islam S. Z., Ji X. 2010. Modelling of boil-off gas in LNG tanks: A case study // International Journal of Engineering and Technology. Vol. 2. No. 4. Pp. 292–296.
- Baker C. J. 2018. Phase equilibrium measurements and advanced modelling for optimising liquefied natural gas production: Doctoral thesis. The University of Western Australia. <https://doi.org/10.26182/5bc411e7ccc0d>
- Hasan M. M. F., Zheng A. M., Karimi I. A. 2009. Minimizing boil-off losses in liquefied natural gas transportation // Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 48. No. 21. Pp. 9571–9580. <https://doi.org/10.1021/ie801975q>
- Khan M. S., Qyuum M. A., Ali W., Wazwaz A., Ansari K. B., Lee M. 2020. Energy saving through efficient bog prediction and impact of static boil-off-rate in full containment-type LNG storage tank // Energies. Vol. 13. No. 21. Article 5578. <https://doi.org/10.3390/en13215578>
- Migliore C., Tubilleja C., Vesovic V. 2015. Weathering prediction model for stored liquefied natural gas (LNG) // Journal of Natural Gas Science and Engineering. Vol. 26. Pp. 570–580. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.06.056>

- Mokhatab S., Poe W. A. 2012. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. 2nd ed. Gulf Professional Publishing. 828 pp.
- Mokhatab S., Mak J. Y., Valappil J. V., Wood D. 2013. Handbook of Liquefied Natural Gas. Gulf Professional Publishing. 624 pp.
- Nasri Z., Binous H. 2009. Applications of the Peng-Robinson equation of state using MATLAB // Chemical Engineering Education. Vol. 43. No. 2. Pp. 115–124.
- Peng D.-Y., Robinson D. B. 1976. A new two-constant equation of state // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. Vol. 15. No. 1. Pp. 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- Rahmania A., Purwanto W. W. 2020. Simulation of boil-off gas effect along LNG supply chain on quantity and quality of natural gas // AIP Conference Proceedings. Vol. 2223. No. 1. Article 040004. <https://doi.org/10.1063/5.0000853>
- Rollover in LNG Storage Tanks. 2nd Edition: 2012–2015. Public Version // GIIGNL. <https://giignl.org/document/rollover-in-lng-storage-tanks/>
- Wilson G. 1968. A modified Redlich-Kwong EOS, application to general physical data calculations // American Institute of Chemical Engineers 65th National Meeting. Article 15C.
- Włodek T. 2015. Phase equilibria for liquefied natural gas (LNG) as a multicomponent mixture // AGH Drilling, Oil, Gas. Vol. 32. No. 3. Pp. 539–550.
- Włodek T. 2016. Analysis of liquefied natural gas thermodynamic properties involving phase equilibria calculations // 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference (SGEM 2016). Vol. 3. Pp. 729–736.
- Włodek T. 2019. Analysis of boil-off rate problem in Liquefied Natural Gas (LNG) receiving terminals // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Vol. 214. Article 012105. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/214/1/012105>
- Wordu A. A., Peterside B. 2013. Estimation of boil-off-gas BOG from refrigerated vessels in liquefied natural gas plant // International Journal of Engineering and Technology. Vol. 3. No. 1. Pp. 44–49.
- Zakaria M. S., Osman K., Yusof A. A., Hanafi M. H. M., Saadun M. N. A., Manaf M. Z. A. 2014. Parametric analysis on boil-off gas rate inside liquefied natural gas storage tank // Journal of Mechanical Engineering and Sciences. Vol. 6. Pp. 845–853. <https://doi.org/10.15282/jmes.6.2014.10.0080>

References

- Brusilovsky, A. I. (2002). *Phase transformations in the development of oil and gas fields*. Graal. [In Russian]
- Domashenko, A. M., & Agafonov, I. M. (1984). Experimental investigation of heat and mass transfer in storage without drainage of cryogenic products to supercritical pressure. *Chemical and Petroleum Engineering*, 20, 451–453. <https://doi.org/10.1007/BF01166114>
- Fyodorova, E. B. (2019). *Comprehensive scientific and technological justification for the production of liquefied natural gas* [Doctoral dissertation, Gubkin University]. [In Russian]
- Adom, E., Islam, S. Z., & Ji, X. (2010). Modelling of boil-off gas in LNG tanks: A case study. *International Journal of Engineering and Technology*, 2(4), 292–296.
- Baker, C. J. (2018). *Phase equilibrium measurements and advanced modelling for optimising liquefied natural gas production* [Doctoral thesis, The University of Western Australia]. <https://doi.org/10.26182/5bc411e7ccc0d>

- Hasan, M. M. F., Zheng, A. M., & Karimi, I. A. (2009). Minimizing boil-off losses in liquefied natural gas transportation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(21), 9571–9580. <https://doi.org/10.1021/ie801975q>
- Khan, M. S., Qyyum, M. A., Ali, W., Wazwaz, A., Ansari, K. B., & Lee, M. (2020). Energy saving through efficient bog prediction and impact of static boil-off-rate in full containment-type LNG storage tank. *Energies*, 13(21), Article 5578. <https://doi.org/10.3390/en13215578>
- Migliore, C., Tubilleja, C., & Vesovic, V. (2015). Weathering prediction model for stored liquefied natural gas (LNG). *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26, 570–580. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.06.056>
- Mokhatab, S., & Poe, W. A. (2012). *Handbook of natural gas transmission and processing* (2nd ed.). Gulf Professional Publishing.
- Mokhatab, S., Mak, J. Y., Valappil, J. V., & Wood, D. (2013). *Handbook of liquefied natural gas*. Gulf Professional Publishing. 624 pp.
- Nasri, Z., & Binous, H. (2009). Applications of the Peng-Robinson equation of state using MATLAB. *Chemical Engineering Education*, 43(2), 115–124.
- Peng, D.-Y., & Robinson, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- Rahmania, A., & Purwanto, W. W. (2020). Simulation of boil-off gas effect along LNG supply chain on quantity and quality of natural gas. *AIP Conference Proceedings*, 2223(1), Article 040004. <https://doi.org/10.1063/5.0000853>
- GIIGNL. (n.d.). *Rollover in LNG storage tanks. 2nd Edition: 2012–2015. Public version*. <https://giignl.org/document/rollover-in-lng-storage-tanks/>
- Wilson, G. (1968). A modified Redlich-Kwong EOS, application to general physical data calculations. *American Institute of Chemical Engineers 65th National Meeting*, Article 15C.
- Włodek, T. (2015). Phase equilibria for liquefied natural gas (LNG) as a multicomponent mixture. *AGH Drilling, Oil, Gas*, 32(3), 539–550.
- Włodek, T. (2016). Analysis of liquefied natural gas thermodynamic properties involving phase equilibria calculations. *16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference (SGEM 2016)*, 3, 729–736.
- Włodek, T. (2019). Analysis of boil-off rate problem in Liquefied Natural Gas (LNG) receiving terminals. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 214, Article 012105. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/214/1/012105>
- Wordu, A. A., & Peterside, B. (2013). Estimation of boil-off-gas BOG from refrigerated vessels in liquefied natural gas plant. *International Journal of Engineering and Technology*, 3(1), 44–49.
- Zakaria, M. S., Osman, K., Yusof, A. A., Hanafi, M. H. M., Saadun, M. N. A., & Manaf, M. Z. A. (2014). Parametric analysis on boil-off gas rate inside liquefied natural gas storage tank. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 6, 845–853. <https://doi.org/10.15282/jmes.6.2014.10.0080>

Информация об авторах

Адхам Сафтли, аспирант, образовательный центр «Энергоэффективные инженерные системы», Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
adhamsaftly1994@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-4501-7010>

Андрей Викторович Зайцев, кандидат технических наук, доцент, образовательный центр «Энергоэффективные инженерные системы», Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
zai_@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0677-6320>

Information about the authors

Adham Saftly, Postgraduate Student, Educational Center “Energy-Efficient Engineering Systems”, ITMO University, Saint Petersburg, Russia
adhamsaftly1994@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-4501-7010>

Andrey V. Zaitsev, Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Educational Center “Energy-Efficient Engineering Systems”, ITMO University, Saint Petersburg, Russia
zai_@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0677-6320>