

氮含量对大型储罐 BOG 产生量的影响

高慧毅¹, 陈叔平¹, 陈秋雄², 温永刚², 姚淑婷¹, 金树峰¹, 焦继强¹

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050; 2. 深圳市燃气集团有限公司, 深圳 518040)

摘要: 为探究氮含量对大型 LNG 储罐内蒸发气体 (BOG) 产生量的影响, 以某大型单容 LNG 储罐为例, 建立 BOG 量计算模型, 基于 Aspen Plus 软件, 分析储罐内 LNG 饱和温度、密度、气化潜热随氮含量的变化规律, 并与理论计算值进行对比, 得出氮含量对蒸发率影响。结果表明: 当压力为 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 随着 LNG 中氮含量的增加, 饱和温度和汽化潜热减小, 密度增大, 且 LNG 汽化潜热和密度理论计算与软件模拟结果较为吻合, 最大误差分别为 7.24% 和 9.75%。LNG 蒸发率随氮含量的增加而提高, 氮含量在 0~30% 之间时, LNG 蒸发率理论计算与软件模拟结果仅分别增加 0.0018%/d、0.0003%/d。储罐 BOG 产生量随着氮含量的增加而增加, 且理论计算与软件模拟结果较为吻合, 误差不超过 3.11%。

关键词: LNG 储罐; 饱和温度; 汽化潜热; 蒸发率; Aspen Plus; BOG

DOI: 10.16711/j.1001-7100.2018.03.006

The influence of nitrogen mole content on BOG generation of large storage tanks

Gao Huiyi¹, Chen Shuping¹, Chen Qiuxiong², Wen Yonggang², Yao Shuting¹, Jin Shufeng¹, Jiao Jiqiang¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Shenzhen Gas Corporation Ltd, Shenzhen 518040, China)

Abstract: In order to study the effect of nitrogen content on the generation of boil-off gas (BOG) in large LNG storage tanks, a large single-capacity LNG storage tank was used as an example to establish the BOG calculation model. Based on Aspen Plus software, the variations of LNG saturation temperature, density, latent heat of gasification with nitrogen content in the tank were analyzed and compared with the theoretical calculation value. It was concluded that the influence of nitrogen content on evaporation rate was obtained. The following findings were obtained based on the above analysis. When the pressure is $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, the higher the nitrogen content of LNG, the smaller the saturation temperature and the latent heat of vaporization, the greater the density, and the theoretical calculation of latent heat of vaporization and density of LNG are in good agreement with the software simulation results and the maximum relative error is 7.24% and 9.75% respectively. The evaporation rate of LNG increases with the increase of nitrogen content. When the nitrogen content ranges from 0 to 30%, the differences between the theoretical calculation and the simulation results of LNG evaporation rate are only 0.0018%/d and 0.0003%/d respectively. The BOG in the storage tank increases with the increase of nitrogen content, the theoretical calculation is consistent with the software simulation results, and the relative error is not more than 3.11%.

Keywords: LNG tank, Saturation temperature, Latent heat of vaporization, Evaporation rate, Aspen Plus, BOG

1 引言

随着世界能源结构的调整 and 人们环保意识的增强, 天然气在城市燃气、冶金、电子、发电、工业、化工原料等诸多领域得到了广泛应用。LNG 是将天然气冷却液化后的产物, 常压下饱和温度约

为 -162°C , 由于其具有存储和运输方便、安全可靠性等优点, LNG 工业的发展越发迅速, 储存 LNG 用的大型低温储罐也日益增加。LNG 在储存时, 由于不同原料液的混装, 致使罐内液体密度产生差异从而使储罐内的低温液体发生分层现象^[1-4]。然而, 当 LNG 组分发生变化时, 其饱和温度、汽化潜热、密度等热物性随之变化, LNG 分

收稿日期: 2017-09-15

作者简介: 高慧毅 (1989-), 女, 硕士生, 主要从事低温传热设备的研究。

通讯作者: 陈叔平 (1964-), 男, 教授, 主要从事低温储运设备、低温传热设备的研究 (E-mail: chensp@lut.cn)。

层平衡被破坏,层间密度差不断增加。当层间密度差增大时,就会发生强烈的混合,在短时间内产生大量的 BOG,此时的蒸发率远高于正常蒸发率,罐内压力急剧上升,引发翻滚现象^[5-7]。翻滚现象的产生不仅会增加 BOG 的损失,造成能源浪费和环境污染,而且储罐内压力泄放不及时还可能对储罐造成损坏。因此,研究氮含量变化对 LNG 储罐内 BOG 产生量的影响,显得十分必要。

Chen^[8]等将 LNG 看作由甲烷组成的单组物质,对 LNG 加气站中 LNG 低温储罐内的温度与压力的变化规律以及引起低温储罐内 LNG 蒸发的各种热量泄漏形式进行了分析,表明储罐内 LNG 的蒸发与储罐的导热性能有很大的关系;王武昌^[9]等在给定条件下对密闭 LNG 储罐蒸发率建立了计算模型,通过对其影响因素进行分析,得到密闭 LNG 储罐保温层导热系数越大,其罐内压力上升越快,环境温度越高,LNG 储存时间越短;乔发国^[10]使用自然升压法对密闭 LNG 储罐蒸发率进行计算,并在此基础上建立了密闭 LNG 储罐三分相蒸发率模型,进而对其影响因素进行分析,得到密闭储罐内充装率存在一个临界值,以及在其他条件相同的情况下,储罐的最高工作压力越高,安全储存时间越长;李玉星^[11]等通过试验对 LNG 储罐的 BOG 量及其蒸发率进行了计算,并分析了压力和充装率对计算结果的影响,得到为减小日蒸发 BOG 的量,储罐的初始充装率不能过低。

上述研究主要集中在储罐蒸发率计算方法、储罐充装率、保温材料导热系数与环境温度对低温液体蒸发率的影响,而针对不同气源 LNG 组分特征及其热物性对大型 LNG 储罐内 BOG 产生量的影响研究较为少见。基于此,在充分考虑不同气源 LNG 组分特征及热物性的情况下,拟用理论计算与 Aspen 软件模拟的方法,分析氮含量对 LNG 储罐 BOG 产生量的影响。

2 BOG 产生量计算模型建立及 LNG 热物性计算

2.1 大型 LNG 单容罐结构

单容 LNG 储罐为只有内罐满足盛装低温液体要求的双层金属储罐,其主要由奥氏体不锈钢或 9% Ni 钢内罐、碳钢或低合金钢外罐、保温材

料、承台、吊顶及穹顶等组成,其结构如图 1 所示。

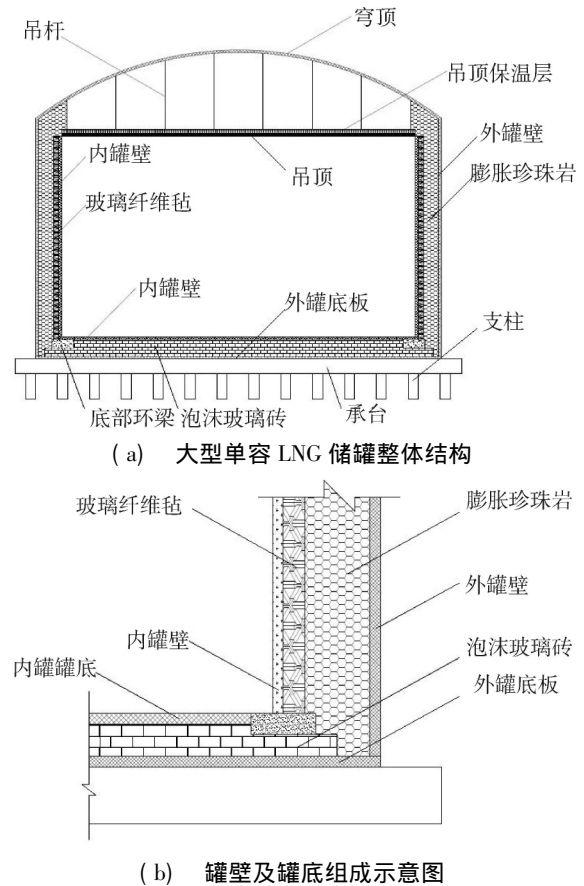


图 1 大型单容 LNG 储罐结构

Fig. 1 Large single-capacity LNG storage tank

2.2 BOG 产生量计算模型

2.2.1 漏热量计算

漏热量与 LNG 的构造、绝热形式、充装率以及所处环境温度等因素有关,是一个动态变量,会随着其他因素的变化而发生相应的变化。由上文大型单容 LNG 储罐的结构可知,其绝热形式为真空绝热,可将其结构简化为内罐、保温层(膨胀珍珠岩、玻璃纤维毡、泡沫玻璃砖等)、支撑件和外罐等部件组成。为了简化计算,忽略太阳辐射所引起储罐表面的温升,即将储罐外表面温度取为环境温度,储罐漏热量为

$$Q = KA(T_e - T) \quad (1)$$

式中, Q 为储罐漏热量, W; K 为综合传热系数, $W/(m^2 \cdot K)$; A 为储罐总传热面积, m^2 ; T_e 为环境温度, K; T 为储罐内 LNG 的饱和温度, K。

2.2.2 日蒸发率计算

根据储罐日蒸发率的定义,计算出 LNG 储罐日蒸发率为

$$\alpha = 86.4 \frac{Q}{\gamma \rho V} \times 100\% \quad (2)$$

式中 α 为储罐日蒸发率, %/d; ρ 为储罐内 LNG 的密度, kg/m³; γ 为 LNG 汽化潜热, kJ/kg; V 为储罐的有效容积, m³。

将式(1)代入上式得

$$\alpha = 86.4 \frac{KA}{\gamma \rho V} (T_e - T) \times 100\% \quad (3)$$

2.2.3 BOG 产生量计算

储罐内每小时蒸发的 BOG 量为

$$m_{\text{BOG}} = \alpha \frac{\rho V}{24} \quad (4)$$

式中 ρ 为储罐内 LNG 的密度, kg/m³; γ 为 LNG 汽化潜热, kJ/kg; V 为储罐的有效容积, m³。

将式(3)代入上式得

$$m_{\text{BOG}} = 360 \frac{KA}{\gamma} (T_e - T) \quad (3)$$

根据上述 BOG 产生量的计算公式可知,影响 LNG 储罐内 BOG 产生量的主要因素,为储罐的综合传热系数、储罐总传热面积、LNG 汽化潜热、环境温度、LNG 饱和温度。对于给定 LNG 储罐而言,在指定环境下,结构参数、储罐综合传热系数、储罐总传热面积、环境温度即给定,储罐内 BOG 的产生量就仅与 LNG 的饱和温度、汽化潜热有关。而 LNG 饱和温度、汽化潜热主要取决于储罐中 LNG 的组分变化。

2.3 LNG 热物性计算

2.3.1 LNG 饱和温度计算

LNG 饱和温度是分析 LNG 组分变化对 BOG 产生量影响的关键参数。对于纯物质而言,当气液两相系统处于平衡状态时,饱和温度可由 Antoine 方程^[12]反算得到。当压力不高时可将 LNG 看作是纯物质,并运用混合规则求出对应的 Antoine 常数,进而求解出 LNG 的饱和温度。

$$T_m = \frac{B_m}{A_m - \ln p_m} - C_m \quad (5)$$

$$A_m = \sum_i x_i A_i \quad (6)$$

$$B_m = \sum_i x_i B_i \quad (7)$$

$$C_m = \sum_i x_i C_i \quad (8)$$

式中 p_m 为 LNG 的饱和蒸气压, mmHg; T_m 为 LNG 的饱和温度; A_m 、 B_m 、 C_m 为 LNG 的 Antoine 常数; x_i

表示液相中 i 组分的摩尔含量。

2.3.2 LNG 密度计算

对于纯液体而言,其密度可通过下式计算^[13]

$$\rho_i = A \cdot B \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{ci}}\right)^n \times 10^3 \quad (9)$$

式中 ρ_i 为 LNG 的密度, kg/m³; T 为 LNG 的饱和温度, K; T_{ci} 为临界温度, K; A 、 B 、 n 为常数,由文献 Chemical Properties Handbook 表 8-1、8-2 查取。

压力不高时,混合液体的密度可通过单组分液体密度并运用相应的混合规则求出,其计算公式如下

$$\rho = \sum_i x_i \rho_i \quad (10)$$

2.3.3 LNG 汽化潜热计算

在某一饱和温度下,单位质量的饱和流体定压气化成饱和蒸汽所需要的热量,称为该饱和流体在该饱和温度下的汽化潜热,用 γ 表示。当压力一定时,纯物质的汽化潜热是其饱和温度的单值函数。纯物质的汽化潜热计算公式如下^[14]

$$\gamma_i = A \left(1 - \frac{T}{T_{ci}}\right)^n \quad (11)$$

式中 γ 为 LNG 汽化潜热, kJ/kg; T 为 LNG 的饱和温度, K; T_{ci} 为临界温度, K; A 、 n 为常数,由文献低温工程技术数据卷表 8-1、8-2 查取。

压力不高时,混合液体的汽化潜热可通过单组分液体汽化潜热并运用相应的混合规则求出,其计算公式如下

$$\gamma = \sum_i x_i \gamma_i \quad (12)$$

3 模拟结果及分析

以某燃气公司提供 LNG、BOG 及 20 000m³ 单容式 LNG 储罐为研究对象,其 LNG、BOG 组分含量及储罐主要参数分别见表 1、表 2。

由表 1 可知,LNG 主要成分为甲烷。因此,在分析 LNG 组分变化对大型单容储罐 BOG 产生量的影响时,可将除甲烷、氮以外的微量其他组分都归并为乙烷,即将原多组分 LNG 近似看作是由甲烷、乙烷、丙烷三组分组成的 LNG。常压下氮的沸点温度为 77.35K,甲烷的沸点温度为 111.65K,组分中氮含量的增加,会对储罐内 BOG 的产生量产生影响,且 BOG 主要成分为甲烷与氮,

表 1 LNG、BOG 组分含量
Tab. 1 Compositions of LNG and BOG

组分	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	C ₆ ⁺	N ₂	CO ₂	
LNG	99.692	0.076	0.027	0.010	0.003	0.004	0.001	0.008	0.164	0.015	
BOG	73.89	1.28 × 10 ⁻⁶							26.11		

表 2 20 000m³LNG 储罐主要参数
Tab. 2 Main parameters of 20 000m³LNG storage tank

项目	内罐	外罐
有效容积/m ³	20000	
直径 <i>D</i> /m	38	40
筒体高度/m	21	23.61
设计温度/°C	-165	0.2 /37.5
正常操作液位/m	18.978	
设计液位/m	18.993	
水压试验高度/m	11.396	
操作压力/MPa	0.02	
设计压力/MPa	0.025	
试验压力/MPa	0.0313	
设计真空度/MPa	0.0005	
储存介质温度/°C	-165	
储存介质密度/(kg/m ³)	480	
静态日蒸发率/(%/d)	≤0.1	

故在理论计算时,可将乙烷组成看作是定值,通过改变甲烷与氮的含量的变化来研究 BOG 产生量的变化。

根据以上参数,结合表 1 给出 LNG 组分含量,计算出压力为 1.01325 × 10⁵ Pa、温度为 -165°C,即 108.15K 时 LNG 的汽化潜热 $\gamma = 515.2791\text{kJ/kg}$ 。又已知储罐的最大静态日蒸发率 $\alpha = 0.1\%/d$,LNG 的密度 $\rho = 480\text{kg/m}^3$,环境温度 $T_a = 20^\circ\text{C}$,则由蒸发率的计算公式(3)可计算出此时储罐的总漏热量 $Q_{\text{实际}}$ 为 57 253.23W。

由于储罐的综合传热系数只与储罐自身性质有关,通过式(1)可计算出储罐的综合传热系数 K

为 0.038306 W/(m² · K),则环境温度为 293.15K,有效容积为 20 000m³LNG 储罐内 BOG 的产生量随 LNG 饱和温度、汽化潜热的变化关系为:

$$m_{\text{BOG}} = 111.411.72 \frac{(293.15 - T)}{\gamma} \quad (13)$$

3.1 LNG 组分对饱和温度的影响

通过理论计算及 Aspen 模拟得出压力为 1.01325 × 10⁵ Pa 时,LNG 饱和温度随氮含量的变化关系如图 2 所示。

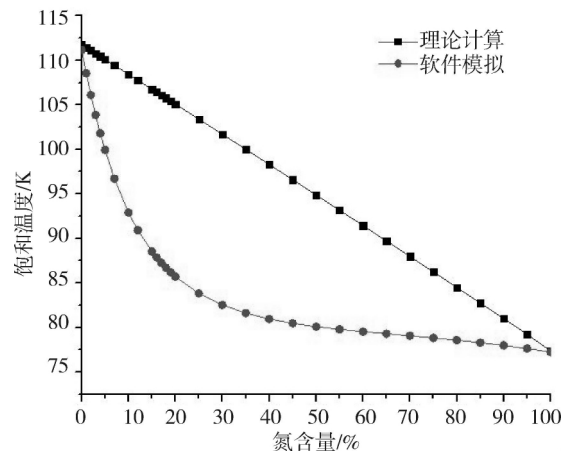


图 2 饱和温度随氮含量变化曲线

Fig. 2 Variation of saturation temperatures with mole fraction of nitrogen

由图 2 可知,当压力为 1.01325 × 10⁵ Pa 时,LNG 饱和温度随着其氮含量的增加均减小。当 LNG 中氮含量为 0 时,其饱和温度最大,达到 111.17K;当 LNG 中氮含量为 100% 时,其饱和温度最小,达到 77.35K,即氮在 1.01325 × 10⁵ Pa 的饱和温度。理论计算 LNG 饱和温度随着氮含量的增加呈线性降低;而 Aspen 软件模拟 LNG 饱和温度,当氮含量在 0 ~ 30% 之间时,降幅较大,之后则随着氮含量的增加逐渐趋于 77.35K。产生这一差异的主要原因为:相同压力下,同一氮含量所对应 LNG 饱和温度并非唯一确定,而是在相同压力、氮的摩含量所对应的泡点温度与露点温度之间变化的。理论计算时 LNG 饱和温度时由

Antonine 方程反算得到 ,这一变化趋势只是相同压力、氮含量所对应泡点线与露点线之间的某一条曲线 ,而 Aspen 软件模拟得出的 LNG 饱和温度即为该压力、氮含量所对应的泡点线。

3.2 LNG 组分变化对密度的影响

通过理论计算及软件模拟得出压力为 1.01325×10^5 Pa 时 ,LNG 密度随氮含量的关系曲线如图 3 所示。

由图 3 可知 ,当压力为 1.01325×10^5 Pa 时 ,LNG 密度随着氮含量的增加而增加 ,且理论计算与软件模拟吻合得较好 ,误差不超过 8.88%。对于三组分 LNG 而言 ,当压力为 1.01325×10^5 Pa 时 ,氮的密度最大 ,随着 LNG 中氮的含量的增加 ,LNG 的密度逐渐接近氮的密度。

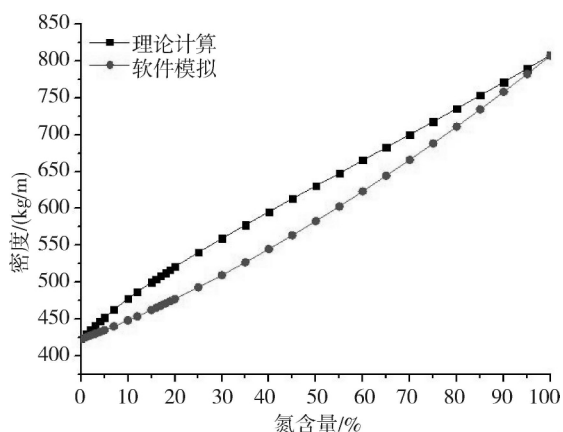


图 3 密度随氮含量变化曲线

Fig. 3 Variation of densities with mole fraction of nitrogen

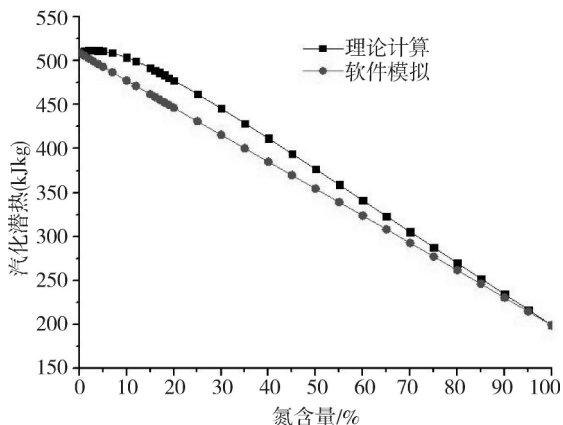


图 4 汽化潜热与氮含量变化曲线

Fig. 4 Variation of latent heat of vaporization with mole fraction of nitrogen

3.3 LNG 组分变化对汽化潜热的影响

通过理论计算及软件模拟得出压力为 1.01325×10^5 Pa 时 ,LNG 汽化潜热随氮含量的关系

曲线如图 4 所示。

由图 4 可知 ,LNG 汽化潜热随着氮含量的增加而减小 ,且理论计算与软件模拟吻合得较好 ,误差不超过 6.75%。这主要是因为:压力为 1.01325×10^5 Pa 时 ,相同饱和温度下甲烷的汽化潜热最大 ,乙烷的次之 ,而氮的最小 ,当三组分 LNG 中氮的含量逐渐增大时 ,LNG 的气化潜热逐渐靠近氮的汽化潜热。

3.4 LNG 组分变化对储罐蒸发率的影响

结合表 2 数据及式 (3) ,得出不同氮含量下 ,蒸发率的变化曲线如图 5 所示。

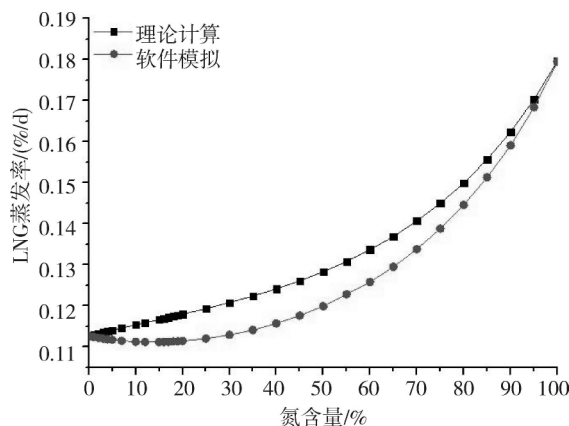


图 5 蒸发率与氮含量的关系

Fig. 5 Variation of evaporation rate with mole fraction of nitrogen

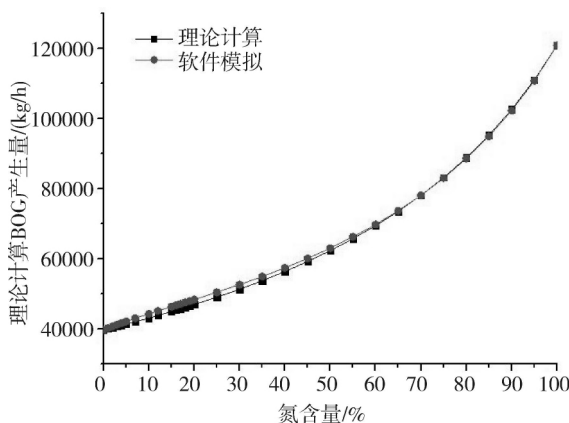


图 6 储罐内 BOG 的量与氮含量的关系

Fig. 6 Variation of BOG with mole fraction of nitrogen

由图 5 可知 ,储罐内 LNG 日蒸发率随着氮含量的增加而增大。氮含量不超过 30% 时 ,LNG 日蒸发率增幅较小 ,理论计算与软件模拟结果仅分别增加 0.0018% /d ,0.0003% /d ,之后基本呈线性增加。当环境温度一定时 ,随着 LNG 中氮含量的增加 ,其饱和温度降低 ,增大了 LNG 与环境

之间的传热温差,从而使得储罐的漏热量增大,进而导致 LNG 的蒸发率增加。

3.5 LNG 组分变化对 BOG 产生量的影响

由图 6 可知,储罐内 BOG 产生量随着氮含量的增加而增加,且理论计算与软件模拟值吻合较好,最大误差为 3.11%。常压下,氮的饱和温度为 77.35K,气化潜热约为 198kJ/kg,而 LNG 的温度约为 111K,气化潜热约为 510kJ/kg,在初始阶段 LNG 中氮含量较小,饱和温度即气化潜热较大,产生的 BOG 量较小,随着 LNG 中氮含量增大,LNG 的饱和温度即气化潜热降低,LNG 与外界环境之间的传热温差增大,使得 BOG 的产生量增大。

4 结论

针对大型单容 LNG 储罐,建立了储罐内 BOG 产生量的计算模型。基于 Aspen Plus 软件,对某燃气公司 20,000m³ 大型单容 LNG 储罐内 LNG 的热物性进行了模拟,并与理论计算值对比,进而得出蒸发率及储罐 BOG 量随 LNG 中氮含量的变化规律并进行了分析,获得如下结论:

(1) 压力为 1.01325×10^5 Pa 时,理论计算与软件模拟 LNG 饱和温度与汽化潜热随着氮含量的增加而减小,LNG 的密度随着氮含量的增加而增加,且理论计算与软件模拟 LNG 汽化潜热、密度曲线吻合较好,误差不超过 6.75% 和 8.88%。

(2) LNG 储罐蒸发率随着 LNG 中氮含量的增大而增大,但当 LNG 中氮含量从 0 增加到 0.3 时,理论计算 LNG 蒸发率仅增加 0.0018%/d; 软件模拟 LNG 蒸发率仅增加 0.0003%/d。

(3) LNG 中氮含量的变化对大型单容 LNG 储罐中 BOG 的产生量影响较大,BOG 的产生量随着氮含量的增加而增大,且理论计算与软件模拟数值吻合较好,最大误差为 3.11%。因此,在

常压下,储存 LNG 时,降低 LNG 中氮含量有利于减小储罐 BOG 的产生量。

参考文献

- [1] 王良军,刘扬. 大型储罐内 LNG 翻滚机理和预防措施[J]. 天然气工业 2008 28(5): 97-99.
- [2] David Sheats, Michaeli Capers. Density stratification in LNG storage [J]. Cold Facts, 1999, 15(2): 1-10.
- [3] Chatterjeen N, Geist J M. The effect of stratification on boil-off rate in LNG tanks [J]. Pipeline Gas Journal, 1972, 199(11): 40-45.
- [4] 顾安忠. 液化天然气技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [4] GB/T 19204-2003 液化天然气的一般属性[S]. 北京: 中国标准出版社 2003.
- [5] 黄莉. 大型 LNG 储罐气相空间模拟研究[D]. 成都: 西南石油大学 2006.
- [6] Murom M. Experimental and analytical study of the roll-over phenomenon using LNG [J]. Proceeding ICEC II, 1986, 125-133.
- [7] Chen Q S, Wegrzyn J, Prasad V. Analysis of temperature and pressure changes in liquefied natural gas (LNG) cryogenic tanks [J]. Cryogenics 2004 44: 701-709.
- [8] 王昌武,李玉星,孙法峰,等. 大型 LNG 储罐内压力及蒸发率的影响因素分析[J]. 天然气工业, 2010, 30(3): 87-92.
- [9] 乔发国. 影响 LNG 储存容器蒸发率因素的研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东) 2007.
- [10] 李玉星,王武昌,乔国发,等. 密闭 LNG 储罐的压力和蒸发率[J]. 化工学报, 2010, 61(5): 1241-1246.
- [11] 董景山. 流体的热物理性质[M]. 北京: 中国石化出版社, 1996.
- [12] Yaws C L. Chemical properties handbook [M]. Beijing: McGraw-Hill Book Co., 1999.
- [13] 陈国邦,包瑞,黄永华. 低温工程技术数据卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.