

Rafał Sedlaczek*

CHARAKTERYSTYKA ZAGROŻEŃ ZWIĄZANYCH Z TRANSPORTOWANIEM I MAGAZYNOWANIEM SKROPLONEGO GAZU ZIEMNEGO – LNG

1. WSTĘP

Rosnące zapotrzebowanie na gaz ziemny w skali światowej (około 2% rocznie) oraz trudności w jego odbiorze z miejsc występowania siecią rurociągów przesyłowych do odbiorcy przyczyniły się do rozwoju technologii LNG. Technologia ta wykorzystuje wyjątkowo korzystne własności skroplonego gazu ziemnego. Gaz ten ulega skropleniu w temperaturze -162°C przy ciśnieniu atmosferycznym, a zmianie stanu skupienia towarzyszy 600-krotne zmniejszenie objętości właściwej. Gęstość LNG jest mniejsza o ponad połowę od gęstości wody. Skroplony gaz ziemny jest bezbarwny, bezwonny i nietoksyczny. Dzięki temu możliwy i opłacalny staje się transport tego paliwa drogą morską na wielkie odległości (ponad 3 tys. km).

Infrastruktura wymagana do transportu LNG składa się z instalacji do skraplania gazu, terminala załadunkowego, tankowców oraz terminala rozładunkowego, w którym LNG jest ponownie ogrzewany w celu przywrócenia mu gazowego stanu skupienia. Terminal rozładunkowy będzie najpewniej podłączony z siecią dystrybucji gazu rurociągami.

Podstawowym warunkiem, który musi spełnić technologia transportu gazu ziemnego w postaci skroplonej, jest oczywiście bezpieczeństwo dla ludzi i środowiska. Te same własności ciekłego gazu, które czynią go tak korzystnym w transporcie, sprawiają, że stosowanie technologii LNG niesie za sobą pewne potencjalne zagrożenia. W pracy przedstawiony został problem odparowania metanu w terminalach LNG. Wyszczególnione zostały główne przyczyny tego procesu, a także zaprezentowany został przykład liczbowy ilustrujący wielkości „wyparu” dla terminala odbiorczego o założonych parametrach. W dalszej części scharakteryzowane zostały zagrożenie pożarowo wybuchowe oraz zjawiska *rapid phase transition* i *rollover*, z którymi możemy mieć do czynienia w sytuacjach awaryjnych podczas transportowania i magazynowania LNG.

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

2. ODPAROWANIE METANU W TERMINALACH LNG

Skroplony gaz ziemny (LNG) ze względu na bardzo niską temperaturę jest transportowany, a następnie przechowywany w specjalnych zbiornikach kriogenicznych. Pomimo że zarówno zbiorniki gazowców, zbiorniki magazynowe, jak i prawie całe wyposażenie terminali przeładunkowych są bardzo dobrze izolowane cieplnie, zawsze pewna ilość ciepła wnika do LNG. Ciepło wnika do skroplonego gazu ziemnego powoduje jego ogrzanie. Aby utrzymać stałą temperaturę i ciśnienie w zbiorniku, ciepło zaabsorbowane przez LNG musi zostać wyemitowane przez odparowanie pewnej części cieczy znajdującej się w zbiorniku. Zjawisko to znane jest jako „samowychładzanie”.

Chcąc przeanalizować system dostaw gazu w postaci skroplonej, pod kątem odparowania metanu, należy wyodrębnić dwa zasadnicze etapy – etap rozładunku i etap magazynowania. Przez etap rozładunku należy rozumieć okres, kiedy gazowiec jest zacumowany w części portowej terminalu odbiorczego i połączony ze zbiornikiem magazynowym tzw. „portowymi ramionami przeładunkowymi” i tzw. rurociągiem rozładunkowym. Pompy, zlokalizowane na gazowcu, przepompowują w tym czasie LNG ze zbiorników gazowców do zbiorników magazynowych. Z kolei etap magazynowania odnosi się jedynie do zbiorników magazynowych i może być zdefiniowany jako okres pomiędzy kolejnymi rozładunkami.

2.1. Odparowanie metanu – etap rozładunku

Głównymi czynnikami, mogącymi wpływać na ilość generowanego metanu w czasie rozładunku, są:

- różnica w ciśnieniach roboczych pomiędzy zbiornikami na statkach a zbiornikami magazynowymi,
- energia cieplna przekazywana przez pompy przeładunkowe,
- wnikanie ciepła przez rury i wszelką armaturę,
- wnikanie ciepła do zbiorników gazowców,
- pary powracające do zbiorników gazowców.

Różnica w ciśnieniach roboczych

Nawet niewielkie różnice ciśnień roboczych, pod którymi przechowywany jest LNG, w zbiornikach gazowców a zbiornikach magazynowych, mogą w znaczący sposób wpływać na ilość generowanego metanu. Ciśnienie absolutne w zbiornikach na statkach osiąga wartości 1060 do 1080 mbar [11]. Skroplony gaz ziemny zgromadzony w takim zbiorniku utrzymuje stałą temperaturę skorelowaną z ciśnieniem wewnątrz zbiornika. Każdy przyrost ciśnienia o 10 mbar spowoduje wzrost temperatury o ok. 0,1°C. Zatem jeśli założymy następujące warunki:

- ciśnienie absolutne w zbiorniku gazowca: 1 060 mbar,
- ciśnienie absolutne w zbiorniku magazynowym: 1 050 mbar.

LNG pochodzące ze zbiornika gazowca ma temperaturę o ok. 0,1°C wyższą niż w przypadku zbiornika magazynowego. W celu dostosowania się do nowych warunków LNG ze statku musi się „ochłodzić” przez odparowanie pewnej części przechowywanej cieczy. Dla warunków, jakie założyliśmy powyżej, każdy metr sześcienny skroplonego ga-

zu będzie generował ok. 0,3 kg metanu w postaci gazowej. Łatwo możemy policzyć, że dla typowej wielkości wydatku pompy przeładunkowej wynoszącego 12 000 m³/h, różnica 10 mbar ciśnienia na korzyść zbiornika gazowca spowoduje odparowanie ok. 3 600 kg metanu w ciągu godziny.

Energia pochodząca od pomp

Bardzo ważnym elementem w systemie dostaw gazu w postaci skroplonej jest jego przepompowanie ze zbiorników gazowców do zbiorników terminalu odbiorczego. Proces ten przebiega przy udziale pomp zlokalizowanych na pokładzie gazowców. Każda taka jednostka wyposażona jest w dwa rodzaje pomp. Są to wysokowydajne pompy główne, służące do transferu LNG do zbiorników magazynowych, oraz mniejsze pompy podtrzymujące niską temperaturę w zbiornikach gazowców. Wydajności tych urządzeń są różne, ale wahają się w przedziałach 1 200 do 1 400 m³/h dla pomp głównych i 40 do 50 m³/h dla tzw. *spray pumps*.

Całkowita pojemność zbiorników najbardziej typowych gazowców LNG to 130 000 m³. Przepompowanie takiej ilości cieczy wymaga nakładu energii rzędu 3 000 kW. Prawie cała ilość tej energii przechodzi w ciepło i jest absorbowana przez LNG. Taka ilość zaabsorbowanego ciepła spowoduje ogrzanie cieczy zgromadzonej w zbiorniku o ok. 0,5°C. Aby utrzymać temperaturę, skorelowaną z ciśnieniem w zbiorniku, na stałym poziomie część LNG ulegnie odparowaniu. Proces przepompowywania dla warunków założonych powyżej spowoduje odparowanie ok. 20 000 kg metanu w ciągu godziny.

Wnikanie ciepła przez rurociąg rozładunkowy

Pod pojęciem rurociąg rozładunkowy rozumieć należy układ dwóch nitek rurociągów łączących strefę rozładunku ze zbiornikiem magazynowym terminalu odbiorczego. W okresie pomiędzy kolejnymi rozładunkami rurociąg ten powinien być utrzymywany w możliwie niskiej temperaturze. Proces rozładunku poprzedza dodatkowe schłodzenie rurociągu. Osiąga się to najczęściej przez przesłanie małej ilości gazu w postaci skroplonej do strefy rozładunku jedną nitką i jej powrót do strefy przeróbki gazu drugą nitką.

Sama konfiguracja nitek może być dwójaka:

- jedna nitka większa (32 do 36 cali), którą transportowana jest większość LNG, z niewielką porcją transportowaną tzw. nitką recyrkulacyjną (10 do 12 cali),
- dwie identyczne nitki (24 do 26 cali), o zbliżonych wydatkach.

Rurociąg rozładunkowy jest bardzo dobrze izolowany cieplnie. Wielkości ciepła, jakie wnikają przez powierzchnię takiego rurociągu (w odniesieniu do 1 m²), są bardzo małe. Kiedy natomiast weźmiemy pod uwagę jego długość, która niekiedy przekracza kilka kilometrów, okazuje się, że ciepło to ma zasadnicze znaczenie. Ilości metanu, który odparowuje w wyniku dopływów ciepła na 1 km długości takiego rurociągu, mogą, zależnie od metody izolacji cieplnej, osiągać wartości od 1100 do 11000 kg/h [11].

Wnikanie ciepła do zbiorników gazowców

Obecnie stosowane gazowce wyposażone są w jedną z 3 konstrukcji zbiorników na płynny gaz, są to:

- 1) zbiorniki kuliste wykonane w technologii norweskiej firmy Kvaerner – Moss. Zbiorniki te nie są częścią konstrukcji kadłuba statku. Ustawiane są i mocowane do specjal-

nych elementów przytwierdzonych do kadłuba wewnętrznego. Wewnętrzna warstwa zbiornika zbudowana jest z aluminium lub jego stopu, obłożona jest zewnątrz warstwą izolacji zamkniętej w stalowej sferycznej skorupie;

- 2) zbiorniki membranowe wykonane wg francuskiej technologii nazwanej: Gas Transport, Technigas. Wewnętrzna ściana zbiornika jest cienką membraną wykonaną z niskowęglowej stali nierdzewnej lub stopu (inwar) z wysoką zawartością niklu spoczywającą na mocnej izolacji, która oparta jest z kolei na konstrukcji statku;
- 3) zbiorniki systemu IHI (*ang. prismatic tank*), CS1 (nowy system łączący rozwiązania powyższych GT i TG) – technologie japońskie.

Zbiorniki gazowców, podczas transportu morskiego, również absorbują pewną ilość ciepła ze środowiska zewnętrznego. Pod wpływem tego ciepła dochodzi do odparowania części płynnego gazu. Wielkości odparowania w ciągu jednego dnia wahają się zazwyczaj od 0,12 do 0,15% całkowitej zawartości zbiornika [11]. Kiedy założymy, że dysponujemy gazowcem o pojemności 13 000 m³, ok. 150 do 195 m³ metanu ulegnie odparowaniu po upływie 24 godzin, co w przeliczeniu na jednostki masowe daje nam wartości 2 800 do 3 600 kg/h.

Pary powracające do zbiorników gazowców

Pary powracające do zbiorników gazowców również wpływają w pewien sposób na wielkość tzw. odparowanego metanu (*boil off rate*). Podczas rozładunku gazowca w terminalu odbiorczym duże ilości płynnego gazu są wytłaczane z jego zbiorników w bardzo krótkim czasie, co powoduje powstaniem lokalnego podciśnienia. Żeby temu przeciwdziałać i utrzymywać ciśnienie robocze w zbiornikach na stałym poziomie, wytłaczany LNG zastępowany jest przez metan. Część zapotrzebowania na gaz do wypełnienia zbiorników pokrywana jest przez pary, które odparowały podczas podróży, ale pozostała część należy dostarczyć z zewnątrz. Brakującą ilość gazu dostarcza się z terminalu odbiorczego specjalną nitką określaną jako *vapour return line*. W przeciwieństwie do rurociągu rozładunkowego nitka ta nie jest utrzymywana w niskiej temperaturze, dlatego przepływający nią gaz zanim trafi do zbiorników gazowców jest odpowiednio schładzany.

Rozważając typowy gazowiec LNG o całkowitej pojemności 130 000 m³ i zakładając tempo rozładunku na poziomie 12 000 m³/h, około 22 000 kg/h gazu (temp. -160°C) musi być dostarczonych, aby podtrzymać ciśnienie robocze zbiornika gazowca na odpowiednim poziomie. Zakładając, że ok. 3 600 kg/h zapotrzebowania może być pokryte przez pary powstałe podczas transportu morskiego, pozostałe 18 400 kg/h musi być dostarczone specjalną nitką zwaną *vapour return line*.

2.2. Odparowanie metanu – etap magazynowania

Podstawowymi czynnikami wpływającymi na ilość par metanu, jaka są generowane podczas składowania gazu w postaci skroplonej w zbiornikach terminalu odbiorczego są:

- ciepło wnikać przez dno, ściany i dach zbiorników magazynowych do ich wnętrza,
- nagłe spadki ciśnienia barometrycznego,
- zjawisko definiowane jako *rollover*.

Wnikanie ciepła do wnętrza zbiornika

Ze względu na bardzo niską temperaturę (rzędu -162°C) zbiorniki służące do magazynowania gazu ziemnego w postaci skroplonej są dość specyficznymi konstrukcjami. Najbardziej ogólnie można je podzielić na 3 kategorie: zbiorniki naziemne, częściowo w gruncie i podziemne. Ze względu na największe rozpowszechnienie w Europie, w dalszej części opracowania skupimy się jedynie na pierwszym z wymienionych rozwiązań konstrukcyjnych.

W praktyce znalazły zastosowanie następujące typy zbiorników naziemnych:

- zbiornik stalowy bez zewnętrznej obudowy ochronnej (*single containment tanks SCT*)
 - zewnętrzny płaszcz zbiornika wykonany jest ze stali węglowej, zaś wewnętrzny ze stali niklowej, która nie zmienia swoich własności w niskich temperaturach; zbiornik umieszczony jest w specjalnym wykopie na wypadek wycieku gazu płynnego;
- zbiornik stalowy z dodatkowym betonowym płaszczem ochronnym (*ang. double containment tanks DCT*) – konstrukcję tą można scharakteryzować krótko jako klasyczny zbiornik SCT otoczony specjalną, otwartą od góry obudową wykonaną ze sprężonego betonu, która ma zapewnić bezpieczne składowanie gazu skroplonego, na wypadek awarii zbiornika wewnętrznego;
- zbiornik stalowy z zewnętrznym (szczelnym) płaszczem betonowym (*full containment tanks FCT*) – konstrukcja tego typu zbiornika jest podobna do dwóch poprzednich z tą różnicą, że konstrukcja zbiornika zewnętrznego to korpus i dach w formie kopuły wykonane ze wstępnie sprężonego betonu.

Wnikanie ciepła do zbiorników magazynowych LNG to główny czynnik generujący odparowanie metanu w etapie magazynowania. Żeby wyznaczyć przybliżoną wartość wielkości odparowania metanu, konieczna jest termiczna analiza takich zbiorników. Ze względu na ich dość skomplikowaną budowę, pełna analiza przysporzyłaby wielu problemów i mogła okazać się niepraktyczna. Dlatego wielkość odparowywanego metanu wyznaczona została w oparciu o model uproszczony, zaproponowany przez Se-Jin Jeon, Byeong-Moo Jin i Young-Jin Kim w [9]. W oparciu o powyższy model, ciepło wnikające do przykładowego zbiornika LNG o pojemności $200\,000\text{ m}^3$ o parametrach jak w [9] wynosi ok. 470 kW. Ciepło to spowoduje odparowywanie ok. 2600 do 3300 kg metanu w ciągu każdej godziny, zależnie od składu przyjętej mieszaniny. Zgodnie z powyższymi szacunkami wielkość odparowania metanu w ciągu dnia z takiego zbiornika waha się pomiędzy 0,07 a 0,096% jego zawartości.

Nagle spadki ciśnienia barometrycznego

Gwałtowny spadek ciśnienia barometrycznego może mieć istotny wpływ na zwiększenie odparowania metanu. Zbiorniki do magazynowania LNG operują zwykle przy ciśnieniach bardzo zbliżonych do ciśnienia atmosferycznego. Są to wartości rzędu 1 050 do 1 250 mbar ciśnienia absolutnego. W przypadku kiedy ciśnienie barometryczne spada, zmniejszeniu ulega również wartość ciśnienia w zbiorniku. Żeby dostosować się do nowych warunków panujących w zbiorniku, temperatura ciekłego gazu również musi spaść. Każdy spadek ciśnienia o 10 mbar pociąga za sobą zmianę temperatury o $0,1^{\circ}\text{C}$. Jedynym sposobem obniżenia temperatury w zbiorniku jest odparowanie części LNG. Oczywiście

zwiększenie odparowania spowodowane spadkiem ciśnienia barometrycznego ma tym bardziej istotne znaczenie, im zmiany ciśnienia są bardziej gwałtowne. Dlatego w rejonach, gdzie nagle zmiany ciśnienia barometrycznego są spodziewane, powinno się podczas projektowania całej infrastruktury utylizacji odparowanego metanu, stosować pewne poprawki uwzględniające te zmiany.

Zjawisko definiowane jako rollover

Czynnikiem, który może w bardzo drastyczny sposób zwiększyć wielkość odparowywanego metanu ze zbiorników LNG jest wystąpienie zjawiska „rollover”. Ze zjawiskiem tym mamy do czynienia w przypadku, kiedy w zbiorniku dochodzi do rozwarstwienia cieczy i dolna, przegrzana warstwa skroplonego gazu wydostanie się na powierzchnię. W rezultacie odparowanie metanu może ulec zwiększeniu nawet 20-krotnie. Dokładniejszy opis tego zjawiska zostanie przedstawiony w dalszej części artykułu.

2.3. Odparowanie metanu – potencjalne zagrożenia

Chcąc uświadomić wagę problemu, jakim jest odparowanie metanu, pozwolę sobie posłużyć się następującym przykładem.

Założenia:

Łączna pojemność zbiorników gazowca (m ³)	130 000
Ciśnienie panujące w zbiornikach gazowca (mbar)	1 060
Tzw. BOR* dla zbiorników gazowca (%/d)	0,15
Wydatek pompy przeładunkowej (m ³ /h)	12 000
Długość rurociągu rozładunkowego (m)	1 000
Konfiguracja rurociągu rozładunkowego (in)	2 × 24
Pojemność zbiornika magazynowego (m ³)	200 000
Ciśnienie panujące w zbiorniku magazynowym (mbar)	1 050
Tzw. BOR* dla zbiornika magazynowego (%/d)	0,08

* BOR (*boil-off rate*) tempo odparowania metanu odniesione do objętości zbiornika

Bazując na założeniach zestawionych powyżej, możliwe było oszacowanie przybliżonych wartości odparowania metanu, według metodyki, która została zaprezentowana we wcześniejszej części tego opracowania. Wartości te zostały zebrane w tabeli 1.

Tabela 1

Wielkości odparowania metanu z poszczególnych źródeł

Źródło odparowania metanu	Etap rozładunku, kg/hr	Etap magazynowania, kg/hr
Różnica w ciśnieniach roboczych pomiędzy zbiornikiem gazowca a zbiornikiem magazynowym	3 600	–
Energia pochodząca od pomp	20 000	–
Wnikanie ciepła przez rurociąg rozładunkowy	1 100	–
Wnikanie ciepła do zbiorników gazowca	3 600	–
Wnikanie ciepła do zbiornika magazynowego	2 800	2 800
Pary powracające do zbiorników gazowców	(22 000)	–

Przedstawione w kolejnych rozdziałach zagrożenia, z jakimi mamy do czynienia podczas stosowania technologii LNG, będą wiązały się z wystąpieniem sytuacji awaryjnej. Chociaż odparowanie metanu w terminalach odbiorczych, pod wpływem czynników przeanalizowanych wcześniej, nie wiąże się w żaden sposób z sytuacją awaryjną, niesie ze sobą pewne potencjalne zagrożenie. Jak zostało to zilustrowane w tabelce zamieszczonej powyżej, ilość generowanego metanu jest dość znacząca. Metan jest gazem silnie cieplarnianym. Jego potencjał cieplarniany jest około 21 razy większy niż dwutlenku węgla. Generowanie tak dużych ilości par metanu powoduje, że terminale LNG, które nie są wyposażone w odpowiednią infrastrukturę do utylizacji tych par, stanowią duże źródło emisji gazów cieplarnianych.

Celem ograniczenia emisji gazów cieplarnianych do atmosfery generowane podczas transportu i magazynowania pary metanu wprowadzane są z powrotem do użytku. Do niedawna odparowany podczas transportu morskiego metan był stosowany do napędu tych jednostek, z wykorzystaniem turbin parowych. Wysokie zużycie paliwa, specyfika przewozu, wymuszająca skrócenia jego czasu do minimum i względy środowiskowe spowodowały zastąpienie turbin parowych silnikami wysokoprężnymi nowej generacji. Obecnie pary metanu generowane podczas transportu są powtórnie skraplane na pokładach gazowców.

Najczęstszymi sposobami radzenia sobie z metanem generowanym w terminalach odbiorczych są:

- przepompowanie do zbiorników gazowców podczas etapu rozładunku,
- użycie, jako paliwa dla urządzeń pracujących w terminalu,
- powtórne skroplenie,
- sprężenie i dostarczenie do systemu dystrybucji gazu,
- wypalanie w pochodniach

3. ZAGROŻENIA POŻAROWO-WYBUCHOWE

Potencjalne zagrożenia pożarowo-wybuchowe związane z transportem, magazynowaniem, czy też stosowaniem LNG wynikają głównie z trzech właściwości tej substancji, a w szczególności:

- w ciśnieniu atmosferycznym, w zależności od składu, LNG ma temperaturę wrzenia około -162°C . W tej temperaturze pary LNG są znacznie cięższe od powietrza,
- niewielkie ilości fazy ciekłej LNG ulegają przemianom w chmurę gazu o dużej objętości. Przykładowo jedna jednostka objętościowa fazy ciekłej LNG wytwarza około 600 jednostek objętościowych gazu,
- gaz ziemny, podobnie jak inne gazy węglowodorowe, jest skrajnie łatwopalny.

W chwili uwolnienia LNG ze zbiornika na powierzchnię gruntu, np. w wyniku awarii, następuje gwałtowne jego odparowanie, aż do momentu, gdy szybkość parowania osiągnie stałą wartość, która w dużej mierze zależy od charakterystyki cieplnej podłoża oraz ciepła zyskanego z powietrza. W przypadku uwolnienia LNG nad powierzchnią wody, podczas transportu morskiego, szybkość parowania będzie stała w wyniku dużej wymiany ciepła za pomocą konwekcji w wodzie.

W pierwszym etapie gaz uwalniający się podczas gwałtownego parowania LNG ma prawie tą samą temperaturę, co początkowo (temperatura skroplenia) oraz jego gęstość względna jest większa od gęstości powietrza. Podczas rozprzestrzeniania gaz ten kumulować się będzie tuż nad powierzchnią gruntu. Następnie w wyniku wzrostu temperatury do wartości ok. -80°C stanie się on lżejszy od powietrza. W przypadku wycieku LNG z urządzeń ciśnieniowych lub rurociągów, będzie się on uwalniał strumieniowo do atmosfery. Proces ten związany jest z intensywnym, fizycznym mieszaniem się LNG z powietrzem. Wówczas duża część LNG będzie się zawierała w uwolnionej chmurze początkowo w postaci aerozolu. Następnie w wyniku procesu mieszania z powietrzem nastąpi jego stopniowe odparowanie.

Zapłon mieszaniny gazowo-powietrznej utworzonej w wyniku uwolnienia LNG może nastąpić w momencie, gdy stężenie gazu ziemnego w chmurze będzie mieściło się w zakresie pomiędzy 5–15% objętości chmury. Jeśli stężenie gazu w powietrzu jest mniejsze niż 5%, gaz jest zbyt rozcieńczony, aby mógł ulec zapłonowi. Gdy z kolei wartość stężenia przekracza 15%, w środowisku takim nie ma wystarczającej ilości tlenu do spalania tego gazu. Wówczas uwolniona chmura LNG rozprzestrzeniając się tuż nad poziomem gruntu, gdy znajdzie na swej drodze efektywne źródło zapłonu, może spowodować wybuch typu UVCE (*Unconfined Vapor Cloud Explosion*) – wybuch chmury par w przestrzeni nieograniczonej.

Stężenie gazu ziemnego w chmurze uwolnionego LNG różni się znacznie, począwszy od wysokich wartości występujących w centrum chmury oraz tuż nad poziomem gruntu, aż do bardzo niskich na obrzeżach chmury. Szczytowa wartość stężenia gazu ziemnego w chmurze zależy głównie od całkowitej objętości powietrza zmieszanego z gazem oraz szybkości mieszania.

Fizyczny rozmiar zasięgu widoczności uwolnionej chmury LNG będzie w dużej mierze uzależniony od masy LNG, czasu dyspersji oraz warunków atmosferycznych. W początkowych fazach dyspersji LNG większość objętości chmury zawierała będzie stężenie gazu wyższe niż GGW. Jednakże na obrzeżach chmury może pojawić się przestrzeń, w której stężenie to zawierało się będzie pomiędzy DGW a GGW, tworząc tym samym atmosferę wybuchową. Dlatego też można stwierdzić, że w początkowej fazie wycieku powstała mieszanina gazowo-powietrzna stwarzając będzie zagrożenie wybuchem. W momencie odparowania całej ilości LNG stężenie gazu w chmurze stopniowo będzie ulegało obniżaniu, schodząc po pewnym czasie poniżej granicznej wartości DGW, a co za tym idzie nie stwarzając zagrożenia wybuchem.

W uwolnionej chmurze LNG na przestrzeni otwartej, gaz palny spala się wolno, generując tym samym niskie nadciśnienia o wartości mniejszej niż $5 \cdot 10^3$ Pa. Wyższe wartości nadciśnień generowane przez wybuch chmury LNG mogą pojawić się w rejonach o dużym stopniu zagęszczenia konstrukcji budowlanych czy instalacji procesowych lub w przestrzeniach ograniczonych, co m.in. związane jest ze zwiększonym stopniem turbulencji.

Jednym z pierwszych przypadków związanych z pożarem i wybuchem LNG, jaki odnotowano w światowej literaturze oraz pozostałych źródłach wiedzy, jest wybuch chmury LNG w miejscowości Cleveland w USA w październiku 1944 r. W jednym z zakładów przemysłowych, zajmujących się wygładzaniem szczytowych wartości energii elektrycznej dostarczanej z elektrowni (tzw. elektrownia szczytowa), doszło do uszkodzenia zbiornika

z LNG i w konsekwencji wycieku gazu na ulice i do kanalizacji. Rozprzestrzeniająca się chmura LNG uległa zapłonowi i w następstwie powstał wybuch. Był to najbardziej spektakularny wypadek tego typu w historii LNG. Następnie w przeciągu kilkudziesięciu lat odnotowywano jedynie mniejsze wypadki, jednak w większej liczbie, proporcjonalnie do stopnia zastosowania gazu w przemyśle.

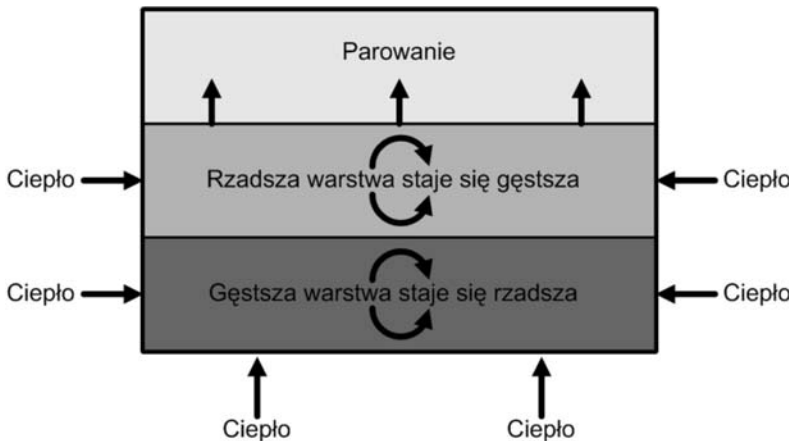
4. ZJAWISKO *ROLLOVER*

Podczas procesu skraplania gazu ziemnego dwutlenek węgla, para wodna oraz cięższe węglowodory są w dużej mierze usuwane. Powstały w ten sposób produkt, znany jako LNG, ze względu na swoje własności fizyczne, w szczególności dużą wrażliwość na zmiany temperatury jest bardzo niestabilny.

Do czynników wpływających na tą niestabilność podczas składowania gazu w postaci skroplonej, zaliczyć można:

- składowanie LNG przez długi okres czasu, co może mieć miejsce np. w przypadku stosowania skroplonego gazu do pokrywania sezonowych nierównomierności pobrań gazu,
- jakość składowanego LNG ulega wahaniom,
- cykliczne procesy wpompowywania i odpompowywania skroplonego gazu,
- duża zawartość azotu w składowanym LNG.

Każdy z tych czynników może w pewnym stopniu przyczynić się do powstania zjawiska określanego jako *rollover*. Przez zjawisko *rollover* rozumiemy bardzo gwałtowne odparowanie metanu ze zbiornika magazynowego LNG, wywołane rozwarstwieniem cieczy wewnątrz tego zbiornika. Ryzyko zaistnienia *rolloveru* pojawia się, kiedy dwie odrębne warstwy o różnych gęstościach (różnice w gęstościach wynikają z różnic w składach LNG) znajdują się w jednym zbiorniku (rys. 1).



Rys. 1. Rozwarstwienie cieczy w zbiorniku magazynowym LNG

Ciecz w górnej, lżejszej warstwie ogrzewa się na skutek dopływów ciepła ze środowiska zewnętrznego, a następnie wędrując ku powierzchni, ulega odparowaniu. W pierwszej kolejności, jako bardziej lotne, odparowują węglowodory lekkie, pociągając za sobą zmiany w składzie globalnym tej warstwy. Przy dłuższym „ogrzewaniu” zmiany składu pociągają za sobą znaczące zmiany w gęstości mieszaniny. Górna warstwa staje się coraz cięższa. Ciecz w dolnej warstwie, również ogrzewana, w wyniku rozszerzalności cieplnej wędruje w kierunku „linii rozdziału”. Nie ulega jednak odparowaniu, ze względu na ciśnienie hydrostatyczne wywierane przez górną warstwę. W wyniku tego dolna warstwa staje się coraz cieplejsza i lżejsza. W przypadku kiedy gęstości obu warstw przyjmą podobne wartości, dochodzi do ich gwałtownego wymieszania się. W momencie kiedy dolna, przegrzana warstwa wydostanie się na powierzchnię, skutkuje to bardzo gwałtownym i intensywnym odparowaniem dużej ilości metanu. Zjawisko to określane jest jako *rollover*. Maksymalna wartość odparowania wywołanego tym zjawiskiem może nawet 20-krotnie przewyższać standardowe wielkości odparowania metanu ze zbiorników LNG [2].

Zjawisko *rolloveru* zaczęto traktować jako realne zagrożenie dopiero po wypadku, do którego doszło w miejscowości La Spezia we Włoszech w 1971 roku. W jednym ze zbiorników terminalu odbiorczego doszło do gwałtownego wzrostu ciśnienia wywołanego przez *rollover*. Konsekwencją tego zdarzenia było uszkodzenie dachu zbiornika.

Główne zagrożenia wynikające z wystąpienia zjawiska *rolloveru* to odparowanie bardzo dużych ilości metanu, co może prowadzić do powstania nadciśnienia w zbiorniku magazynowym. Ponadto istnieje także zagrożenie, że system odprowadzający pary metanu nie jest przystosowany do radzenia sobie z tak gwałtownymi i intensywnymi procesami odparowania.

Zjawisko *rolloveru*, jak już wspomniano wcześniej, jest wynikiem rozwarstwienia cieczy w zbiorniku. Rozdzielenie cieczy na dwie warstwy różniące się gęstością może być wynikiem ponownego napełniania zbiornika, bądź dużej zawartości azotu.

Azot jest najbardziej lotnym składnikiem skroplonego gazu ziemnego. W przypadku, kiedy jego zawartość w magazynowanym LNG przekracza 1% globalnego składu, może on zaburzyć równowagę cieczy w zbiorniku. Odparowujący azot wpływa dość znacząco na obniżenie średniej gęstości cieczy pozostałej w zbiorniku. Z kolei metan odparowujący z mieszaniny nie zawierającej azotu nie powoduje większych zmian jej gęstości wpływając jedynie nieznacznie na podwyższenie temperatury punktu pęcherzyków. Różnice w gęstości spowodowane odparowaniem azotu mogą doprowadzić do tzw. rozwarstwienia cieczy w zbiorniku, a to w rezultacie może doprowadzić do powstania tzw. zjawiska *rolloveru*.

Rozwarstwienie wywołane ponownym napełnianiem zbiornika występuje, kiedy:

- dodawany ciekły gaz ma gęstość mniejszą niż LNG zgromadzony w zbiorniku, zaś zbiornik jest napełniany od góry,
- gęstość gazu ciekłego wchodzącego do zbiornika jest większa niż gęstość cieczy wewnątrz, zaś napełnianie odbywa się od dna zbiornika.

Jest kilka sposobów ograniczenia prawdopodobieństwa wystąpienia zjawiska *rollover*. Jednym z nich, bardzo często stosowanym w praktyce, jest odpowiednie napełnianie zbiorników. W przypadku kiedy transferujemy produkt o gęstości różnej od gęstości płynu zgromadzonego z zbiornika, zaleca się aby „lekki” LNG wprowadzać od dołu, zaś „cięż-

szy” od góry. Taka procedura powoduje naturalne wymieszanie się obu warstw. Kolejnym ważnym czynnikiem jest ograniczenie wszelkich dopływów ciepła podczas transferu LNG z gazowców do zbiorników magazynowych. Czasem zalecane jest nawet powtórne przeprowadzenie procesu skraplania (cieczy wraz z parami) przed wprowadzeniem płynu do zbiornika. W rezultacie otrzymujemy produkt, który jest dużo bardziej jednorodny i stabilny. Kolejnym możliwym rozwiązaniem jest ciągła praca pomp recyrkulacyjnych. Każdy zbiornik jest wyposażony w takie pompy, jednak ze względu na dość duże koszty związane z ich pracą, ich użycie jest ograniczane do minimum. W celu odpowiednio wczesnego wykrycia zagrożenia związanego ze zjawiskiem rozwarstwienia cieczy i ewentualnego gwałtownego odparowania większość zbiorników wyposażona jest w precyzyjne czujniki rejestrujące gęstość i temperaturę płynu z głębokością. Dzięki temu możemy dość dokładnie opisywać, co dzieje się w zbiorniku i odpowiednio reagować na wszelkie sygnały zagrożenia.

5. ZJAWISKO *RAPID PHASE TRANSITION* (RPT)

Prawdopodobnie najważniejszym czynnikiem mającym wpływ na bezpieczeństwo podczas transportu skroplonego gazu ziemnego gazowcami jest, w przypadku niekontrolowanych wycieków LNG na powierzchnię wody, możliwość wystąpienia zjawiska znanego jako *Rapid Phase Transition*. Zjawisko RPT można opisać jako bardzo gwałtowne odparowanie LNG, na skutek dostarczenia dużej ilości ciepła pochodzącego z wody, na którą wypływ ten ma miejsce, bądź z którą kontaktuje się skroplony gaz ziemny w izolowanym cieplnie zbiorniku. Ze względu na fakt, że odparowanie odbywa się bardzo intensywnie powstaje lokalna strefa nadciśnienia, czasem określana mianem eksplozji fizycznej.

Wypływ skroplonego gazu ziemnego z gazowca bądź ze zbiornika magazynowego nad powierzchnią wody, skutkuje powstaniem tzw. rozplwy. Zjawisko *Rapid Phase Transition* może mieć miejsce zarówno podczas samego rozplwy cieczy, jak i bezpośrednio po nim. Potencjalne niebezpieczeństwo wystąpienia tego zjawiska jest dość znaczące, ale należy jednocześnie zauważyć, że ma ono charakter jedynie lokalny (strefa rozplwy i jej bezpośrednie sąsiedztwo).

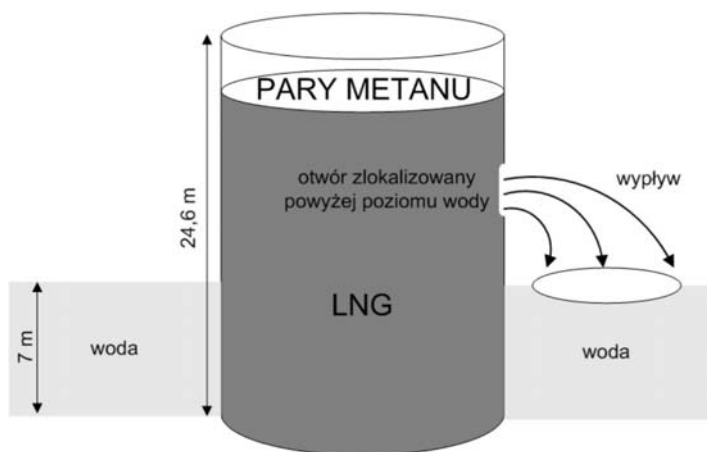
Według Faya [7] rozważyć możemy trzy scenariusze wycieku LNG z gazowców, przy których będziemy mogli zaobserwować zjawisko RPT, są to:

- 1) wyciek skroplonego gazu ziemnego nad zbiornikiem wodnym, przez duży otwór zlokalizowany powyżej poziomu wody,
- 2) wypływ skroplonego gazu ziemnego do zbiornika wodnego, przez duży otwór zlokalizowany poniżej poziomu wody,
- 3) dopływ wody do częściowo napełnionego zbiornika gazowca, przez duży otwór zlokalizowany poniżej linii wody, ale powyżej poziomu napełnienia zbiornika.

Otwór powyżej poziomu wody

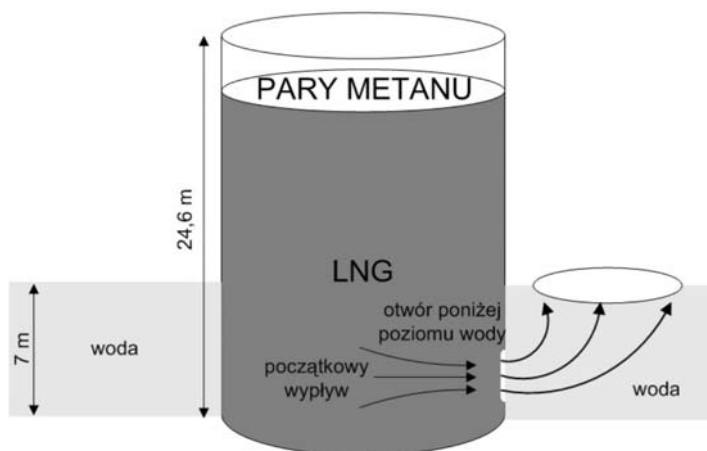
W tym przypadku (rys. 2) przyjmujemy, że zbiornik jest prawie całkowicie napełniony skroplonym gazem ziemnym (98%), zaś otwór, przez który następuje wypływ na powierzchnię wody, zlokalizowany jest powyżej poziomu wody. Zjawisko RPT dla tego sce-

nariusza ma miejsce, bardzo blisko punktu wypływu, zaś potencjalne uszkodzenia dotyczą bardziej kadłuba gazowca a nie samego zbiornika. Rozpływ powstaje w bezpośrednim sąsiedztwie tankowca.



Rys. 2. Otwór powyżej poziomu wody

Otwór poniżej poziomu wody

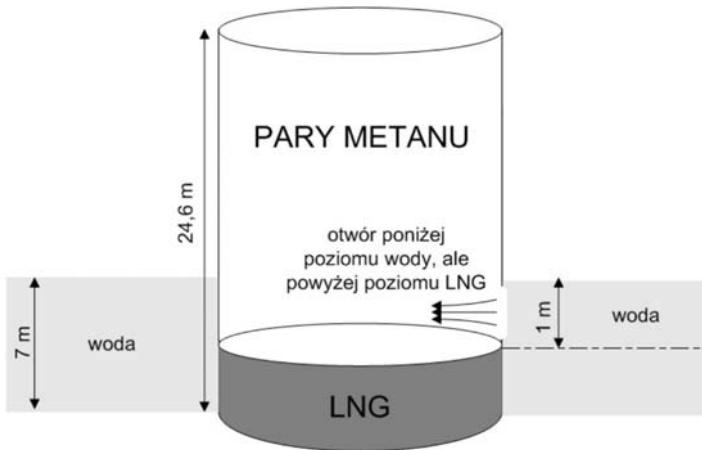


Rys. 3. Otwór poniżej poziomu wody

W tym scenariuszu, przyjmujemy, że zbiornik jest prawie całkowicie napelniony skroplonym gazem ziemnym (98%), zaś otwór, przez który następuje wypływ, zlokalizowany jest poniżej poziomu wody. Początkowo wypływ skroplonego gazu ziemnego napędzany jest wyższym ciśnieniem hydrostatycznym słupa LNG od ciśnienia hydrostatycznego wody otaczającej zbiornik. Zjawisko RPT dla tego scenariusza ma miejsce bardzo blisko punktu wypływu, zaś potencjalne uszkodzenia dotyczą bardziej kadłuba gazowca a nie sa-

meo zbiornika. Wypływ trwa do momentu aż ciśnienie w zbiorniku i ciśnienie otaczającej go wody nie wyrównają się. Od tego momentu mechanizm przepływu grawitacyjnego będzie powodował dopływ małych ilości wody do wnętrza zbiornika i usuwanie z niego pewnej ilości LNG. Dodatkowo zwiększająca się w zbiorniku ilość par LNG, będzie powodować zwiększanie ciśnienia wewnątrz zbiornika, zaś to będzie hamować dopływ wody. Taka metastabilna równowaga może trwać bardzo długo. Szczegółową analizę tego scenariusza zaprezentował również Shaw [10].

Otwór poniżej poziomu wody, ale powyżej poziomu napełnienia zbiornika



Rys. 4. Otwór poniżej poziomu wody, ale powyżej poziomu napełnienia zbiornika

W tym scenariuszu, przyjmujemy, że zbiornik jest jedynie częściowo napełniony skroplonym gazem ziemnym (25%), zaś otwór, przez który następuje wypływ zlokalizowany jest poniżej poziomu wody, ale powyżej poziomu napełnienia zbiornika jak zostało to przedstawione na rysunku 4. Jeśli otwór, przez który następuje dopływ wody, jest wystarczająco duży, możliwe jest, że dopłyne wystarczająco duża ilość wody, która po wymieszaniu z LNG spowoduje powstanie zjawiska RPT wewnątrz zbiornika. Wartość nadciśnienia powstałego w wyniku zjawiska RPT wewnątrz zbiornika może osiągnąć wartość rzędu 36 bar [12]. Takie nadciśnienie może spowodować znaczne uszkodzenia wewnętrznych ścian zbiornika. Dodatkowo niemal natychmiastowe odparowanie dużej ilości gazu ziemnego może spowodować wzrost ciśnienia z zbiornika niemal do wartości granicznej. Żeby dopływ wody ustał, wartość ciśnienia w zbiorniku musi wyrównywać nadwyżkę ciśnienia spowodowaną różnicą w poziomach cieczy w i na zewnątrz zbiornika. Pamiętać jednak należy, że chociaż scenariusz ten wydaje się spowodować największe hipotetycznie uszkodzenia, jest możliwy jedynie, kiedy zbiorniki tankowca są prawie puste.

Zjawisko RPT, jak już wspomniano wcześniej, nazywane jest czasem eksplozją fizyczną. Ten typ eksplozji nie wymaga ani spalania, ani żadnej reakcji chemicznej do wytworzenia pracy mechanicznej. Zamiast tego energia wybuchu powstaje kosztem bardzo gwałtownego rozprężania się metastabilnego układu o bardzo wysokim ciśnieniu do dużo niższego ciśnienia otoczenia. Według badań wykonanych przez Shell [6] energia wybuchu

w wyniku zjawiska RPT może osiągnąć wartość ok. 5,6 kJ/l (dla składu przyjętego jak w [6]). Wartość ta jest wielokrotnie mniejsza od energii (odniesionej do jednostkowej masy), jaka powstaje w wyniku spalania metanu. Z najbardziej realnym zagrożeniem mamy do czynienia wtedy, kiedy do zjawiska RPT dochodzi w zamkniętej przestrzeni, jak np. wewnątrz zbiornika gazowca. Przypadek taki jest jednak bardzo mało prawdopodobny w praktyce. Z tego względu zjawisko RPT jest często traktowane jedynie, jako hipotetyczne zagrożenie i w wielu analizach zaniedbywane.

6. PODSUMOWANIE

W opracowaniu przedstawione zostały zagrożenia, jakie niesie za sobą stosowanie technologii LNG. W pierwszej kolejności scharakteryzowany został proces odparowania metanu podczas transportu i magazynowania gazu w postaci skroplonej. Chociaż proces ten nie wiąże się w żaden sposób z wystąpieniem sytuacji awaryjnej, przy nieodpowiednim potraktowaniu może stanowić dość poważne zagrożenie dla środowiska. W dalszej części artykułu przedstawiono zagrożenia, z jakimi możemy mieć do czynienia w przypadku awarii: zagrożenie pożarowo-wybuchowe oraz zjawiska *rapid phase transition* i *rollover*. Po przeanalizowaniu problemów, o których mowa wyżej, można było wysnuć następujące wnioski:

- Technologia LNG jest niezwykle bezpieczna (w kilkudziesięcioletniej historii zdarzyło się jedynie kilka bardziej znaczących wypadków),
- Ciągły rozwój technologii (konstrukcje gazowców, zbiorników magazynowych, urządzeń monitorujących itp.), sprawiają, że już obecnie wysoki standard bezpieczeństwa w operowaniu LNG jest wciąż podnoszony,
- Możliwość wystąpienia zjawiska *rollover* może być przewidziana z dość dużą dokładnością,
- Największe prawdopodobieństwo wystąpienia zjawiska *rollover* obserwuje się w przypadku LNG bogatego w azot (zawartość powyżej 1%) oraz w przypadku długotrwałego składowania w zbiornikach magazynowych (stacje satelitarne),
- Zagrożenie zjawiskiem RPT ze względu na jego bardzo lokalny charakter i dużą liczbę czynników koniecznych do jego zajścia stwarza niewielkie potencjalne zagrożenie,
- Najwięcej metanu odparowuje podczas operacji rozładunku gazowców w terminalach odbiorczych,
- Duży nacisk powinien zostać położony na rozwój infrastruktury służącej do utylizacji odparowanego metanu, zarówno na statkach, jak i w terminalach odbiorczych.

LITERATURA

- [1] EN 1160:1996: *Installations and equipment for liquefied natural gas. General characteristics of LNG.*

- [2] Bates, S., Morrison, D. S.: *Modeling the behavior of stratified liquid natural gas in storage tanks: a study of the rollover phenomenon*, J. Heat and Mass Transfer, Vol.40 No. 8, pp. 1875–1885, 1997 (3).
- [3] Coyle, D. A., Patel, V.: *Process and Pump Services in the LNG Industry. Proceedings in the twenty-second pump users symposium*, Houston Texas 2005.
- [4] Foss M.: *LNG safety and security*. Center for Energy Economics, Texas 2003.
- [5] Montenegro L., Formiguera L.: *LNG and explosions of BLEVE type*. Gas National Conference XIII, Madryt 1987.
- [6] Nguyen V., T.: *Rapid Phase Transformations: Analysis of the large scale field trials at Lorient*. Shell Research Limited, External Report TNER.86.058, 1987.
- [7] Fay J., A.: *Model of spills and fires from LNG and oil tankers*. JHM, B96, 2003, 171 – 188
- [8] Raj P., K.: *Where in a LNG vapor cloud is the flammable concentration relative to the visible cloud boundary*. NFPA Journal, May/June 2006.
- [9] Se-Jin Jeon, Byeong-Moo Jin i Young-Jin Kim.: *Consistent thermal analysis procedure of LNG storage tank*. Structural Engineering and Mechanics, Vol. 25, No. 4 (2007) pp 445–466.
- [10] Shaw et al.: *Consequences of underwater releases of LNG*. AIChE Spring Meeting, Atlanta, GA, April 10–14, 2004.
- [11] Tarakad Ram R.: *LNG Receiving and Regasification Terminals, An Overview of Design, Operation and Project Development Consideration*. Zeus Development Corporation, Houston, Texas 2003.
- [12] *Understanding LNG Rapid Phase Transition (RPT)*. An Io Mosaic Corporation Whitepaper 2006.
- [13] Won K., Kim: *A study for prevention of Unconfined Vapor Cloud Explosion from spilled LNG confined in dike*. www.gexcon.com.
- [14] *Warunki bezpiecznego magazynowania I stosowania skroplonego gazu ziemnego (LNG) w świetle wymagań międzynarodowych*. Safecon Biuro Inżynierskie, 2007.