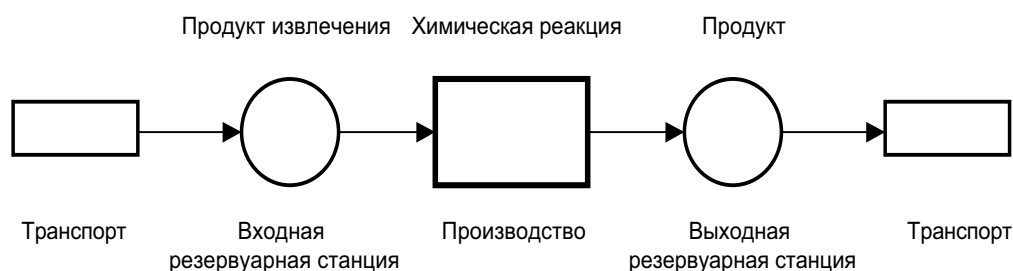


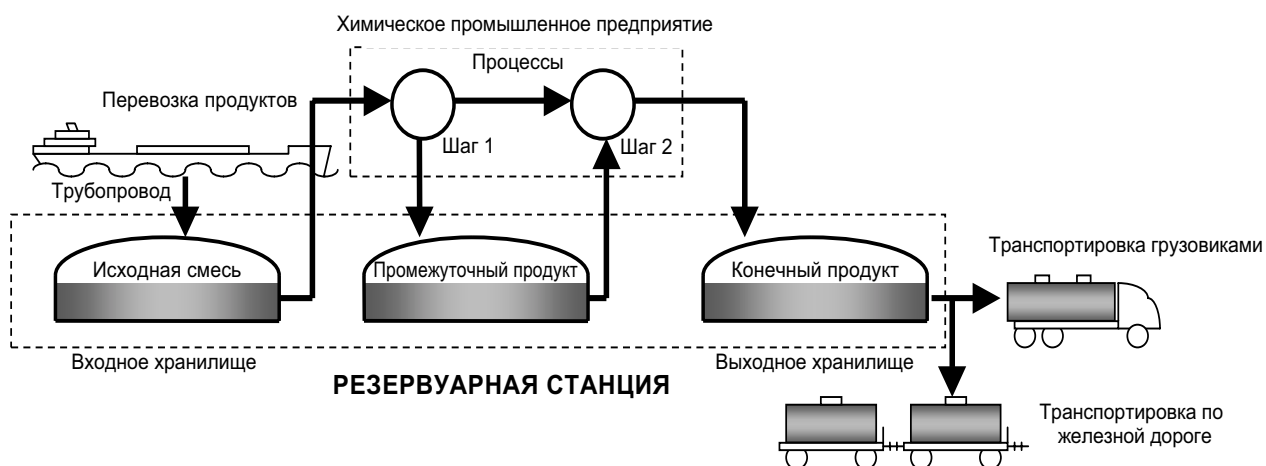
## Резервуарные станции и сжиженные газы

### Введение

Химический завод схематически можно представить как предприятие, потребляющее громадное количество базовых составляющих (реагентов или продуктов извлечения) которые, в свою очередь, также преобразуются в громадные объемы конечных продуктов.



Между входным и выходным терминалами химического завода имеет место более или менее постоянный поток массы от входного хранилища к выходному. Зона хранения газов или жидкостей – это резервуарная станция. Чтобы увеличить количество газов, их сжимают или даже сжижают.

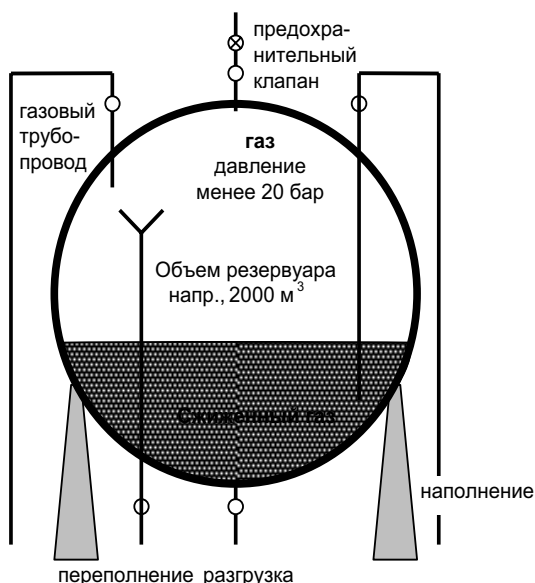


По существу, имеется **три различных типа** резервуаров для хранения: резервуары высокого давления, криогенные резервуары (для сжиженного газа) и резервуары нормального давления.

### Резервуары высокого давления

Обычно это горизонтальные или вертикальные цилиндрические резервуары, а также сферические емкости. Сферические резервуары оптимальны по соотношению поверхность/объем и обеспечивают однородную нагрузку на растяжение. Благодаря этому толщина стенки может быть в два раза меньше, чем у цилиндрического резервуара. Однако из-за высоты их нельзя просто ус-

тановить под землей, что является недостатком. Большие сферические резервуары используются для давлений до 25 бар (давление паров сжиженного газа) там, где множество газов можно хранить в жидком состоянии. Поскольку сжиженные газы занимают значительно меньший объем, чем газообразные, так можно хранить громадное количество газа. Например, 1 м<sup>3</sup> газообразного бутана при 20 °С весит 2,5 кг, а 1 м<sup>3</sup> сжиженного бутана – 580 кг, поэтому в жидком состоянии в одинаковом объеме содержится в 230 раз больше газа!



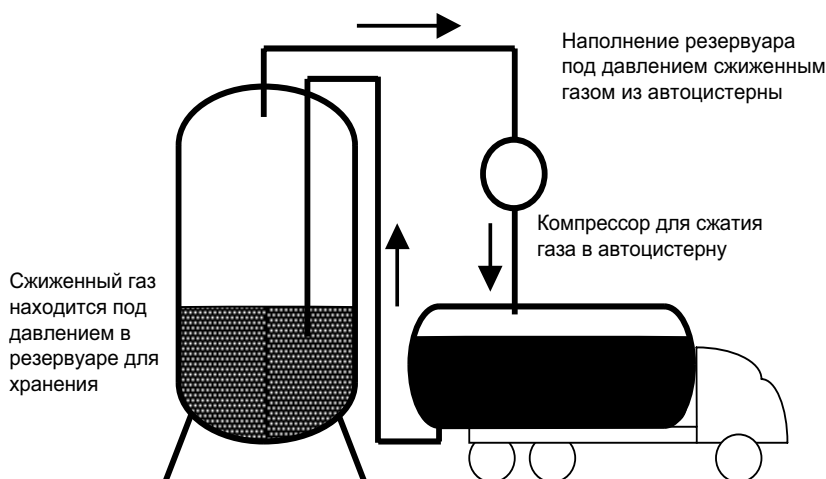
Сферический резервуар для хранения сжиженного газа

Типичными газами, хранимыми в резервуарах высокого давления, являются: аммиак, амины, такие, как метил амин, диметил амин, этил амин и триметил амин, углеводороды C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>, такие, как пропан, циклопропан, пропилен, бутанол, бутилен, и бутadiен, смеси пропана и бутанов, называемые LPG (сжиженный нефтяной газ), этилхлорид, этиленоксид, хлор, диметиловый эфир, метилхлорид, фосген, диоксид серы, диоксид азота и винил хлорид.

Резервуары высокого давления оборудованы индикатором уровня заполнения с сигнальными устройствами и сенсорами для непрерывного измерения внутренней температуры, чтобы в случае тревоги по перегреву включить спринклерную систему охлаждения.

Предохранительные клапаны контролируют внутреннее давление, газ отводится в атмосферу или в факельную систему для сжигания. Оба эти процесса означают потерю ценного продукта, причем при первом создаются потенциально взрывоопасные или токсичные среды, поэтому необходима детекция газов.

Заполнение резервуара производится по двум соединительным трубам, одна для газа, другая для жидкости. Газ выкачивается из резервуара-хранилища и с помощью компрессора закачивается под давлением в автоцистерну. При этом создаваемое давление загоняет сжиженный газ в резервуар-хранилище. Это в известной степени опасный процесс, особенно при работе с необходимыми соединениями для труб. Могут возникать утечки, и рекомендуется детекция газа.



В Германии даже есть предписание, что емкость для LPG, содержащая более 30 тонн (более 50 м<sup>3</sup>), должна быть оборудована газоизмерительной системой.

Наиболее известные газы, хранимые в резервуарах высокого давления это аммиак, хлор и LPG.

Давление газа для некоторых сжиженных газов при 20 °С:

<b>Аммиак</b>	<b>8,6 бар</b>
i-Бутан	3,1 бар
<b>n-Бутан</b>	<b>2,1 бар</b>
n-Бутилацетат	2,6 бар
цис-2-бутилен	1,8 бар
транс-2-бутилен	2,0 бар
<b>Хлор</b>	<b>6,9 бар</b>

Циклопропан	6,2 бар
Диметил амин	1,9 бар
Диметиловый эфир	5,0 бар
Этил амин	1,2 бар
Этилхлорид	1,3 бар
Этиленоксид	1,4 бар
Метил амин	3,0 бар

Метилхлорид	5,0 бар
Диоксид азота	0,96 бар
Фосген	1,6 бар
<b>Пропан</b>	<b>8,3 бар</b>
Пропилен	10,3 бар
<b>Диоксид серы</b>	<b>3,3 бар</b>
Триметиламин	1,9 бар

## Криогенные резервуары

Если сжиженные газы имеют давление пара свыше 25 бар, большие объемы могут вызывать повышенную угрозу возникновения опасности. В этом случае есть иной способ получения сжиженных газов: криогенный. При охлаждении газа ниже его температуры кипения он станет жидким.

Точки кипения некоторых сжиженных газов при атмосферном давлении:

<b>Аммиак</b>	<b>- 33,4 °C</b>	Циклопропан	- 32,8 °C	Метилхлорид	- 23,8 °C
i-Бутан	- 11,7 °C	Диметил амин	+ 7,4 °C	Диоксид азота	+ 21,1 °C
<b>n-Бутан</b>	<b>- 0,5 °C</b>	Диметиловый эфир	- 24,8 °C	Фосген	+ 7,6 °C
n-Бутилацетат	- 6,3 °C	Этил амин	+ 16,6 °C	<b>Пропан</b>	<b>- 42,0 °C</b>
цис-2-Бутилен	+ 3,7 °C	Этилхлорид	+ 12,3 °C	Пропилен	- 47,7 °C
транс-2-Бутилен	+ 0,9 °C	Этиленоксид	+ 10,5 °C	<b>Диоксид серы</b>	<b>- 10,0 °C</b>
<b>Хлор</b>	<b>- 34,1 °C</b>	Метил амин	- 6,3 °C	Триметиламин	+ 2,9 °C

Для криогенных резервуаров необходима сложная система охлаждения, поэтому криогенное хранение более дорогое, чем хранение под давлением, но оно безопаснее, поскольку сжижение происходит при атмосферном давлении.

Также обычной является комбинация криогенной технологии и технологии под давлением, например, сжиженный диоксид углерода храниться при - 30 °C и давлении 15 бар. Перевозчики LNG (LNG = сжиженный природный газ) используют криогенные резервуары, содержащие сжиженный метан при температуре приблизительно - 161 °C. В большинстве случаев экономически невыгодно перевозить природный газ в сжатом состоянии, кроме как по трубопроводу. Резервуарные станции сжиженного природного газа часто находятся в непосредственной близости или рядом с портовыми терминалами.

Криогенные резервуары для сжиженного природного газа имеются и на бензозаправочных станциях. Важно знать, что в этом приложении необходима детекция газа, поскольку утечки природного сжиженного газа нельзя выявить по запаху. Причина в том, что обычно используемые одоранты невозможно добавить в сжиженный метан.

Низкотемпературные криогенные резервуары имеют эффективную теплоизоляцию, и большую часть их объема составляет сам изоляционный материал. В резервуарах содержатся такие сжиженные газы, как аргон ("LAr", - 186 °C), этан (- 88 °C), этилен (- 104 °C), гелий (- 268 °C), метан (- 161 °C), кислород ("LOx", - 183 °C) и азот ("LN2", - 196 °C) при температурах, близких к их точке кипения и атмосферном давлении.

Помимо кислорода и азота, этилен является одним из наиболее широко используемых в мире продуктов, поэтому зачастую в резервуарных станциях хранится этилен.

## Резервуары нормального давления

Резервуары нормального давления используются для веществ, жидких при нормальных условиях, т.е. хранящихся при температурах ниже их точки кипения. Обычно резервуары нормального давления используются для легковоспламеняющихся жидкостей (например, метанола, толуола, ксилола) и смесей углеводородов (например, бензина, керосина), производимых на нефтеперерабатывающих заводах.

Как правило, резервуары нормального давления имеют толщину стенок, рассчитанную на давление заполняющего газа, отличающееся лишь на 100 мбар от атмосферного. Однако, при заполнении и опорожнении резервуаров с установленной крышкой могут возникать большие различия давления; именно по этой причине предусмотрены предохранительные клапаны с разгрузочными отверстиями во внешнюю атмосферу. Если не применяется инертнизация, то внутренняя часть резервуара, содержащая легковоспламеняющиеся жидкости, относится к зоне 0. Разгрузочные отверстия в атмосферу снабжены пламягасителями, чтобы избежать проскока пламени в резервуар. Обычно пары через пламягасители направляются в факельную систему, иногда они повторно конденсируются.

Например, для резервуара акрилонитрила (ACN) объемом 3700 м<sup>3</sup> из-за "дыхания" возможна потеря нескольких тон ACN в год (!), если не выполнять реконденсацию.

Поскольку давление паров жидкостей ниже атмосферного давления, обычно добавляют инертный слой азота (или других инертных газов), чтобы создать постоянное небольшое избыточное давление по отношению к атмосферному и избежать поступления воздуха извне. Иногда также используются резервуары с плавающей крышей, которая плавает непосредственно на поверхности жидкости.

## **Сегменты и исследование рынка**

Рыночный сегмент – обычно химическая и нефтехимическая промышленность.

В год по всему миру в химических резервуарных станциях крупными партиями хранится миллиард тонн жидкостей и сжиженных газов. Мировой объем производства только этилена, самого важного высокореактивного базового компонента, в 2002 году составил 107 млн. тонн в год (т/год). В основном этилен и пропилен используются в промышленности по производству пластмассы. Сжиженного аммиака, используемого для процессов в химической промышленности и при производстве удобрений, производится 165 млн. т/год, и сжиженного природного газа (LNG), перевозимого и хранимого (без учета газообразного природного газа) около 100 млн. т/год.

Оценка:

Если только 80 процентов сжиженного аммиака хранится крупными партиями, и один резервуар, предположим, имеет объем 2000 м<sup>3</sup> (сферический резервуар диаметром 16 метров без изоляции), а 1 тонна аммиака занимает 1,6 м<sup>3</sup>, мы можем полагать, что по всему миру насчитывается, как минимум, 100000 резервуаров с аммиаком.

## **Описание задачи**

Надо ли говорить об опасности хранилищ больших объемов токсичных и/или легковоспламеняющихся веществ, сжиженных и/или сжатых? Во многих случаях обнаружение газа – это настоятельная необходимость. По национальным законам и нормативам, когда количество опасных продуктов превышает установленные пределы, требуются стандарты безопасности высокого уровня. Норма NFPA гласит: Непрерывно контролирующая ситуацию низкотемпературные датчики или системы обнаружения горючих газов должны подавать звуковую тревогу на территории завода и на постоянно обслуживаемой территории, если территория предприятия обслуживается не постоянно. Системы обнаружения горючих газов должны активировать звуковую и световую тревогу при концентрациях, не превышающих 25 процентов нижнего предела взрываемости контролируемого газа или пара.

NFPA 59 (1996), Стандарт для производства, хранения и обращения со сжиженным природным газом (LNG), Глава 9-4.2

Имеется две задачи для детекции газов. Одна – это защита от взрыва, другая – раннее обнаружение утечек.

*Взрывозащита* означает подачу предупреждения при концентрациях около 20-40 % НПВ для быстрой активизации мер противодействия на предприятии (оповещение операторов, технического персонала и пожарной команды) и/или включения средств противодействия (закрытие электромагнитных вентилей, активация охлаждающего впрыска, водораспылителей). Заполнение и опорожнение также могут сопровождаться большими утечками при подсоединении соответствующих трубопроводов.

*Раннее обнаружение утечек* лучше реализуется обнаружением низких концентраций (например, 10 % НПВ). Несмотря на наличие датчиков температуры и манометров давления, небольшие утечки (микротрещины, волосовины) могут оставаться не обнаруженными. Однако, в долговременном аспекте эти утечки означают потерю веса и могут приводить к большим утечкам с опасными последствиями. Между резервуарами в резервуарных станциях должно выдерживаться безопасное расстояние, чтобы в случае пожара минимизировать возможное воздействие на другие резервуары.

В некоторых приложениях даже используется охлаждающая вода, чтобы контролировать растворенные горючие вещества, например, этилен.

## **Решение, предлагаемое Dräger**

Вы можете найти подходящий детектор газа для конкретного проекта в перечне газов "gas list". Обычные электрохимические сенсоры обладают достаточной чувствительностью для обнаружения утечек газа (например, аммиака, аминов, диоксида серы, хлора). Для горючих газов и паров не следует устанавливать порог тревоги ниже 10 ... 20 % НПВ при измерительном диапазоне 100% НПВ. В противном случае из-за влияния окружающей среды возможны ложные тревоги.

Поскольку резервуарные станции – сооружения на открытом воздухе, где существует определенная естественная вентиляция и разбавление концентрации газа, во многих случаях подходит измерительная головка IR Ex, имеющая более низкие диапазоны измерения. Очень хорошим вариантом для резервуарных парков этилена и пропилена также является сенсор 10% НПВ.

Размещайте сенсоры около и под местами потенциальной утечки (к ним относятся раздаточные краны, фланцы, мембранные коробки, соединения компрессора). В некоторых случаях практикуется даже непрерывный отбор проб изнутри изоляционного покрытия.

Во избежание дрейфовой утечки газа в небезопасные зоны также выполняется граничный контроль с помощью трассовых детекторов. Для некоторых углеводородов хорошо подходит Polytron Pulsar.

## **Преимущества**

Polytron IR Ex:

Для многих газов можно установить измерительные диапазоны 0...20 или даже 0...10% НПВ. Стабильная со временем чувствительность, отсутствие эффектов отравления, теоретически неограниченный срок службы, низкие эксплуатационные издержки, отсутствие потребности в расходных материалах, одна калибровка в год, отсутствие влияния скорости ветра, быстрый отклик, 100% отказоустойчивость.

Polytron SE Ex и Polytron SE Ex LC (10% НПВ):

Приемлемая чувствительность для этилена и пропилена, низкая цена, возможность обнаружения утечек водорода.

Составитель: Dr. Wolfgang Jessel