

Пожарная опасность взрывных режимов испарения сжиженного природного газа

Юрий Николаевич Шебеко ✉

Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Московская обл., г. Балашиха, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. На основе рассмотрения результатов опубликованных исследований проанализирована специфика пожарной опасности взрывных режимов испарения сжиженного природного газа (СПГ). К числу таких режимов относятся ролловер и быстрый фазовый переход (БФП).

Особенности процессов взрывного испарения СПГ. Ролловер реализуется в резервуарах хранения СПГ при самопроизвольном смешении слоев продукта, имеющих различные температуры и плотности. Такие слои образуются при подаче в резервуар, содержащий остаточное количество хранимого СПГ («старый» продукт), новой партии СПГ («свежий» продукт) с другими параметрами (температура, плотность, состав). Ролловер сопровождается режим (взрывным) увеличением скорости испарения с соответствующим ростом давления в резервуаре, которое может превысить допустимое для резервуара значение. Быстрый фазовый переход происходит при контакте воды и пролитого на ее поверхность СПГ, в результате чего может реализоваться взрывное испарение сжиженного природного газа с образованием ударных волн и обширных зон загазованности.

Исследования эффекта ролловера. Отмечено, что для возникновения ролловера необходимым условием является стратификация (образование слоев продукта с различными температурами и плотностями). При этом за счет теплообмена нижнего (более плотного) слоя со стенками резервуара может происходить его перегрев с уменьшением плотности продукта. Одновременно происходит преимущественное испарение из верхнего слоя легких компонентов (метана, азота) с увеличением плотности продукта в верхнем слое. При выравнивании плотностей слоев происходит их самопроизвольное перемешивание со взрывным вскипанием нижнего перегретого слоя. Величина временной задержки возникновения ролловера может достигать 60–70 ч после загрузки «свежего» продукта в резервуар со «старым» продуктом.

Исследования эффекта быстрого фазового перехода. В случае БФП энергия, выделяющаяся при взрывном испарении, и давление в ударной волне зависят от многих факторов, таких как скорость истечения СПГ, локализация источника истекающего продукта — над или под уровнем воды, состав СПГ, температура воды. Найдено, что опасные для целостности зданий и сооружений давления в ударной волне наблюдаются на расстояниях до 500 м от места пролива. Получено эмпирическое соотношение, связывающее температуру воды при возникновении БФП с предельной температурой перегрева СПГ, выше которой кипение происходит в режиме гомогенной нуклеации.

Выводы. Показано, что реализация взрывных режимов испарения СПГ приводит к существенному увеличению уровня пожарной опасности объектов хранения и транспортировке сжиженного природного газа. Сформулированы рекомендации по предотвращению возникновения данных явлений.

Ключевые слова: ролловер; быстрый фазовый переход; стратификация жидкой фазы; ударная волна; перегрев жидкой фазы

Для цитирования: Шебеко Ю.Н. Пожарная опасность взрывных режимов испарения сжиженного природного газа // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2023. Т. 32. № 1. С. 80–88. DOI: 10.22227/0869-7493.2023.32.01.80-88

✉ Шебеко Юрий Николаевич, e-mail: yn_shebeko@mail.ru

The fire hazard of explosive regimes of liquefied natural gas evaporation

Yury N. Shebeko ✉

All-Russian Research Institute for Fire Protection of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, Balashikha, Moscow Region, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. The fire hazard of explosive regimes of liquefied natural gas (LNG) evaporation was analyzed on the basis of the published research findings. These regimes include the rollover and the rapid phase transition (RPT).

Characteristics of explosive regimes of LNG evaporation. Rollover occurs in LNG storage tanks in case of spontaneous mixing of LNG layers having different temperatures and densities. These layers emerge when the “fresh” product is loaded into a vessel containing the residual amount of product stored there before. A rapid increase in the LNG evaporation rate accompanies a pressure rise inside the tank, which can exceed an allowable pressure of the tank. RPT occurs at a contact of LNG and water in the case of a release of liquefied natural gas onto a water surface. An explosive evaporation of LNG can cause in this case a formation of a shock wave and a large-scale vapor cloud.

Investigations of rollovers. It was mentioned that a stratification of LNG in a storage tank is a necessary condition of a rollover. Two layers with different temperatures and densities are formed during this stratification. A superheating of a lower layer occurs at a heat exchange between the LNG and tank walls with a decrease of a density of this layer. A preferential evaporation of light components of LNG (methane, nitrogen) takes place in the upper layer, and the density of this layer increases. When the densities of these layers are equalized a spontaneous mixing of these layers occurs with an explosive evaporation of the product in the lower superheated layer. A time delay of rollover can reach 60–70 hours after the supply of the “fresh” product into the tank with “old” product.

Investigations of a rapid phase transition. An energy released at the explosive evaporation and a pressure in a shock wave depend on many factors such as a LNG release rate, a position of a source of the LNG release — over or under a water level, a product composition, water temperature etc. It was found that a pressure hazardous for buildings and structures can take place at distances 250–500 m from the point of the release. The empirical correlation was proposed connecting a water temperature at the RPT occurrence and the superheating temperature of LNG at which a boiling takes place in the regime of a homogeneous nucleation.

Conclusions. It was shown that a realization of the explosive regimes of the LNG evaporation increases a fire hazard of objects for a storage and a transportation of liquefied natural gas. Recommendations for a prevention of such regimes are formulated.

Keywords: rollover; rapid phase transition; stratification; shock wave; superheated liquid

For citation: Shebeko Yu.N. The fire hazard of explosive regimes of evaporation of liquefied natural gas. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2023; 32(1):80-88. DOI: 10.22227/0869-7493.2023.32.01.80-88 (rus).

✉ Yury Nikolaevich Shebeko, e-mail: yn_shebeko@mail.ru

Введение

В настоящее время в связи с реализацией крупных проектов по производству, транспортировке и использованию сжиженного природного газа возникает проблема разработки нормативных документов по пожарной безопасности, учитывающих специфику СПГ. Разработка данных документов должна базироваться на оценке опасности технологических процессов с использованием сжиженного природного газа, для которой необходимо понимание особенностей протекания пожароопасных аварий на объектах с наличием СПГ. К их числу относятся процессы взрывного испарения СПГ при проливе данного продукта на поверхность воды (быстрый фазовый переход) и в результате смешения в резервуаре хранения партий продукта с различными плотностями и температурами (ролловер). До настоящего времени эти пожароопасные процессы недостаточно учитываются при проектировании объектов с наличием СПГ.

В связи с вышесказанным настоящая работа посвящена анализу публикаций по изучению БФП и ролловера на объектах с наличием СПГ и формулировке на основе этого анализа предварительных рекомендаций по предотвращению указанных явлений.

Особенности процессов взрывного испарения СПГ

Наряду с испарением СПГ из пролива, характеризующегося относительно небольшими скоростями, возможны эффекты быстрого (взрывного) вскипания данного продукта. К числу этих явлений относятся ролловер и быстрый фазовый переход. Данные явления могут быть инициаторами пожароопасных ситуаций на объектах с использованием СПГ. Пользуясь определениями стандарта ГОСТ Р 57431–2017 (ИСО 16903:2015) «Газ природный сжиженный. Общие характеристики», рассмотрим основные особенности этих явлений.

Термин «ролловер» относится к процессу, при котором в резервуарах для хранения СПГ образуется большое количество паров в течение короткого промежутка времени. Ролловер может привести к возникновению недопустимого избыточного давления в резервуаре хранения СПГ, если не приняты меры для предотвращения указанного явления. Наиболее известной аварией такого типа является инцидент в Ла-Специя (La Spezia), описанный в работе [1].

В резервуарах хранения СПГ возможно наличие двух устойчивых слоев, которые образуются, как правило, в результате неполного смешения СПГ разной плотности и температуры — свежего и остатка

в резервуаре. Внутри каждого из слоев плотность жидкости одинакова, но плотность жидкости в нижнем слое больше плотности жидкости в верхнем слое. В дальнейшем из-за притока тепла от стенок резервуара плотности слоев выравниваются с дальнейшим самопроизвольным перемешиванием слоев. Такое самопроизвольное перемешивание называется ролловером. Если жидкость в нижней части резервуара становится перегретой относительно давления паровой фазы, то ролловер сопровождается резким (взрывным) увеличением скорости испарения. В этом случае повышение давления в резервуаре может быть достаточным не только для срабатывания предохранительных клапанов, но и для разрушения резервуара.

Возникновению ролловера, как правило, предшествует период, в течение которого скорость образования отпарного газа существенно ниже обычной. Поэтому следует контролировать скорость образования отпарного газа, чтобы убедиться, что жидкая фаза не аккумулирует тепло. Следует обеспечить циркуляцию жидкости в резервуаре для контролируемого перемешивания нижнего и верхнего слоев.

Ролловер можно предотвратить с помощью эффективного управления резервами СПГ. Сжиженный природный газ от разных производителей, имеющий разный состав, следует хранить в отдельных резервуарах. Если невозможно обеспечить раздельное хранение, должно быть обеспечено хорошее перемешивание при заполнении емкости. Высокое содержание азота в СПГ также может вызвать ролловер вскоре после прекращения заполнения емкости вследствие преимущественного испарения азота. Этот тип ролловера можно предотвратить путем поддержания содержания азота в СПГ менее 1 % и при тщательном мониторинге скорости образования отпарного газа.

При контакте двух жидкостей с разными температурами при определенных условиях могут возникать ударные волны за счет быстрого фазового перехода (БФП). Это явление может происходить при контакте СПГ и воды. Несмотря на то что при этом не происходит воспламенение, создается волна давления, похожая на взрыв. Механизм явления заключается в следующем. Когда две жидкости со значительно отличающимися температурами вступают в контакт и температура (в градусах Кельвина) более теплой жидкости в 1,1 раза выше, чем температура кипения более холодной жидкости, повышение температуры последней происходит настолько быстро, что температура поверхностного слоя может превысить температуру начала гомогенной нуклеации (взрывное испарение жидкости).

Ниже будут проанализированы публикации, посвященные изучению указанных явлений.

Исследования эффекта ролловера

В работе [2] методом моделирования CFD изучен процесс возникновения ролловера. Отмечено, что с 1960 г. имели место по крайней мере 24 инцидента с реализацией данного явления в резервуарах хранения СПГ. При инициировании ролловера из-за теплопритока от стенок резервуара стратифицированный сжиженный газ может внезапно гомогенизироваться с образованием большого количества пара. При этом возрастает давление в резервуаре во взрывном режиме, которое должно стравливаться в атмосферу с образованием газового облака. Для описания этого процесса разработана математическая модель, которая верифицирована с помощью среднемасштабного эксперимента по образованию ролловера. Модель также использована для описания имевшего место крупномасштабного инцидента в Ла-Специя [1].

В работе [3] рассмотрены основные закономерности возникновения ролловера. Отмечено, что ролловер — процесс взрывного вскипания в результате физического смешивания двух и более частей СПГ, имеющих различный состав, температуру и плотность. Вскипание сопровождается образованием большого количества паров и повышением давления в резервуаре, что представляет угрозу целостности резервуара. Возможные последствия ролловера при отсутствии мер по его предотвращению состоят в неконтролируемом выбросе паров через предохранительные клапаны с образованием взрывоопасной атмосферы вблизи резервуара и даже в нарушении его герметичности. Предлагаемые меры по предотвращению ролловера зачастую недостаточны в силу следующих причин: 1) резервуары не рассчитаны на давление, возникающее при реализации ролловера; 2) резервуары не оснащены оборудованием для предотвращения ролловера; 3) большинство резервуаров не оснащено датчиками плотности СПГ по высоте резервуара. Работа [3] рассматривает механизм возникновения ролловера на основе анализа 20 инцидентов, в которых на практике наблюдалось это явление. Предложена новая методология оценки параметров ролловера. Это позволяет применить необходимые меры по предотвращению ролловера и предложить соответствующие защитные мероприятия. Предложен метод прогнозирования времени возникновения ролловера, температуры СПГ и давления его паров в резервуаре.

Для возникновения ролловера необходимым условием является образование слоев продукта с различными плотностями и температурами (стратификация жидкой фазы СПГ). Явление стратификации неизбежно из-за тепловых потоков от стенок резервуара даже для однородного продукта, причем

чем выше величина этих потоков, тем больше степень стратификации. Выполнено численное моделирование явления стратификации и проведены экспериментальные исследования с использованием вместо СПГ жидкого азота, близкого к сжиженному природному газу по физическим свойствам. Эксперимент выполнен на лабораторной установке в виде вертикального цилиндра диаметром 130 и высотой 800 мм. Для регистрации слоев продукта по высоте цилиндра через каждые 20 мм размещались термопары. Начальный уровень заполнения резервуара жидкостью составлял 30, 50 или 80 % от его высоты. Изучено влияние уровня заполнения резервуара на скорость испарения продукта. Найдено, что чем больше уровень заполнения, тем выше скорость испарения. Математическая модель стратификации СПГ в резервуаре предложена в работе [5].

Роль стратификации в возникновении эффекта ролловера изучена в работе [6]. Если в резервуаре присутствуют два слоя продукта (например, при загрузке в резервуар с остатками СПГ новой партии продукта) и верхний слой имеет более высокую температуру, то нагрев более холодного нижнего слоя от стенок и днища не приведет до определенного момента времени к возникновению конвективных течений, перемешивающих слои. В этом случае теплообмен между слоями осуществляется только через их границу за счет теплопроводности. Это приводит к перегреву нижнего слоя, так как теплоотвод от него ограничен из-за устранения конвективных потоков, а подвод тепла от стенок и днища продолжается. Плотность верхнего слоя увеличивается благодаря преимущественному испарению из него легких компонентов (метан, азот) с увеличением для более тяжелых углеводородов, неизбежно содержащихся в СПГ. При этом плотность верхнего слоя увеличивается и приближается к плотности нижнего слоя, которая падает за счет нагрева. Когда плотности слоев выравниваются, происходит их быстрое перемешивание с быстрым испарением нижнего перегретого слоя и с повышением давления в резервуаре.

Проведен лабораторный эксперимент по моделированию ролловера в горизонтальном сосуде длиной 20 см с сечением 12×12 см с одной прозрачной стенкой. Боковые стенки и днище сосуда обогревали электрическим нагревателем. В качестве различных модификаций СПГ использовали хладон 11 в верхнем слое и смесь хладонов 11 и 113 в нижнем. Для визуализации процесса в сжиженные газы подмешивали твердые частицы. Найдено, что в первые 15 мин ясно видна граница раздела слоев. В следующие 30 мин все большее количество жидкостей вовлекаются в конвективные потоки, в результате чего в верхнем слое образуется конвективный кон-

тур. Граница раздела слоев при этом практически не сдвигается. Далее — до времени 185 мин — граница слоев перемещается вниз и становится более размытой. Через 185 мин наблюдается интенсивное перемешивание слоев, т.е. ролловер.

Работа [7] посвящена оценке времени возникновения ролловера в резервуарах хранения СПГ на основе моделирования с использованием CFD. Отмечено, что за последние 60 лет зафиксировано 24 случая ролловера на стационарных резервуарах. За последние 10 лет более 20 случаев имели место на плавучих терминалах хранения и регазификации СПГ. Инциденты на таких резервуарах случаются чаще, чем на стационарных, и риск таких явлений выше.

Работа посвящена разработке CFD-кода для предсказания ролловера и его апробации на основе анализа имевших место аварий. Необходимым условием возникновения ролловера является стратификация жидкой фазы СПГ, которая чаще всего имеет место в результате подачи более плотного («холодного») продукта под менее плотный («теплый») продукт или «теплого» продукта на «холодный». За счет притока тепла от стенок резервуара инициируются конвективные потоки в каждом из слоев, за счет чего ограничивается теплообмен между слоями. Верхний («теплый») слой охлаждается за счет преимущественного испарения легколетучих компонентов (метан, азот), а нижний («холодный») слой нагревается от стенок. При выравнивании плотностей слоев происходит их взрывообразное смешение с высвобождением энергии перегретого нижнего слоя и вскипанием продукта, сопровождающимся скачком давления. Выполнено сравнение результатов численных расчетов с данными анализа аварии в Ла-Специя [1] и экспериментами [8, 9]. Расчет занимает 200–440 ч машинного времени при реальном времени возникновения ролловера 60–70 ч. Получено хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными данными.

В работе [10] выполнено моделирование ролловера в резервуаре хранения СПГ с целью определения порога возникновения этого явления. Дано качественное описание возникновения данного явления. В больших регазификационных терминалах сжиженный природный газ зачастую поступает из разных источников, имея различные температуры, плотности и составы. При заливке «свежего» продукта в резервуар, где содержится «старый» продукт, происходит стратификация слоев, в каждом из которых возникают конвективные потоки за счет нагрева от стенок и днища резервуара. С течением времени жидкость верхнего слоя становится более плотной за счет преимущественного испарения легколетучих компонентов (метан, азот). При этом

гидростатическое давление верхнего слоя препятствует испарению нижнего слоя, в результате чего нижний слой перегревается и становится менее плотным. Когда плотности слоев выравниваются, их граница раздела становится нестабильной с дальнейшим быстрым перемешиванием слоев, и происходит взрывообразное вскипание нижнего перегретого слоя с соответствующим ростом давления в резервуаре. Отмечены две широко известные аварии с реализацией ролловера [1, 11].

Проведено численное моделирование возникновения ролловера в резервуарах хранения СПГ с объемами 160 000, 30 000 и 5000 м³ (диаметры 80, 42 и 22 м соответственно). Обнаружены флуктуации параметров жидкостей на границе раздела слоев. Для резервуара объемом 160 000 м³ найдено, что, если разница плотностей продуктов в соседних слоях менее 3 кг/м³, ролловер возникает с большой задержкой и происходит в квазистационарном режиме в течение длительного времени. При разнице плотностей более 3 кг/м³ ролловер происходит через значительно более короткое время и может характеризоваться серьезными последствиями. Для резервуаров объемом 30 000 и 5000 м³ пороговые значения разности плотностей составляют 5 и 7 кг/м³ соответственно. Критические значения разности температур ΔT_c слоев составляют 2,22, 3,70 и 5,18 К соответственно. Для величины ΔT_c (К) получена формула:

$$\Delta T_c = -0,855 \cdot \ln V + 12,48,$$

где V — объем резервуара, м³.

В работе [12] описана модель ролловера в резервуаре хранения СПГ на основе рассмотрения данного явления с учетом условного разделения продукта на множество слоев. Проанализирована природа явления, обусловленного стратификацией хранящегося сжиженного газа при подаче в резервуар продуктов разной плотности и температуры с дальнейшим разрушением поверхности раздела с вскипанием жидкой фазы. Результаты расчета по предложенной модели удовлетворительно согласуются с данными эксперимента [13].

В стандарте EN 1473:2021 «Installation and equipment for liquefied natural gas — Design of onshore installation» изложены требования по предотвращению ролловера в резервуарах хранения СПГ:

- налив «свежих» партий СПГ в нижнюю часть резервуара с перемешиванием продукта;
- применение системы рециркуляции для предотвращения стратификации жидкой фазы;
- контроль скорости испарения;
- измерение температуры и плотности жидкости по высоте резервуара;

- предотвращение одновременного хранения в одном резервуаре различных партий СПГ;
- загрузка СПГ в резервуар с учетом плотностей различных партий продукта;
- поддержание концентрации сжиженного азота в СПГ не более 1 %;
- контроль температуры внешней поверхности стенки внутреннего резервуара, включая днище (за исключением резервуаров мембранного типа);
- контроль утечек продукта в межстенное пространство;
- контроль градиента температуры наружной бетонной стенки.

Исследования эффекта быстрого фазового перехода

Как отмечено выше, БФП происходит при проливе СПГ на водную поверхность. Особенности этого процесса рассмотрены в работах [14, 15].

В работе [14] рассматривается специфика и динамика аварийного истечения СПГ из грузовых емкостей танкера с пробойной на ватерлинии, над водой и под водой. Проанализированы тепломассообменные процессы при попадании СПГ и воды в межкорпусное пространство танкера. Установлено, что при истечении СПГ в толщу воды будет происходить распад струи и испарение капель продукта, а на поверхности воды будет наблюдаться только бурлящее газожидкостное пятно. При истечении СПГ над водой будет происходить частичный распад струи на отдельные фрагменты (капли) с последующим попаданием струи в толщу воды и испарением продукта. При пробое корпуса танкера на уровне ватерлинии будут происходить растекание слоя СПГ на поверхности воды и формирование источника генерации паров.

В работе [15] рассмотрена специфика термодинамических и тепломассообменных процессов при аварийных разливах СПГ на водной поверхности. При этом возможен эффект быстрого фазового перехода (БФП), с характерным квазимгновенным вскипанием СПГ. Ранее данный эффект был исследован в Ливерморской национальной лаборатории (Lawrence Livermore National Laboratory — LLNL) (США) [16–20]. Отмечено, что в случае пролива СПГ на поверхность воды при отсутствии смешения жидкостей БФП протекает по механизму взрывного вскипания в объеме перегретой жидкости. Установлено, что характеристики эффекта БФП зависят от компонентного состава СПГ (наличия более тяжелых углеводородов), температуры воды, специфики аварийного разлива СПГ (перемешивание с водой) и ряда других факторов. Обобщены аналитические модели расчета параметров процесса.

В монографии [21] отмечено наличие БФП в упомянутой выше серии экспериментов BURRO. В серии из четырех опытов по разлитию СПГ на поверхность воды в двух наблюдался БФП. На расстоянии 30 м от места инициирования разлития зафиксировано давление 5 кПа, что свидетельствует о взрывном характере испарения СПГ. При этом размер взрывоопасной зоны по уровню НКПР при наличии БФП намного выше, чем при отсутствии этого процесса. Об этом свидетельствуют следующие результаты (см. таблицу).

Видно, что в двух последних экспериментах размер взрывоопасной зоны существенно больше, хотя количество пролитого СПГ меньше, чем в первых двух экспериментах. Причиной этого является реализация БФП в двух последних опытах.

В работе [22] теоретически изучено возникновение БФП при проливе СПГ на поверхность воды. При этом может реализоваться быстрый фазовый переход, происходящий во взрывном режиме при контакте двух жидкостей. Энергия, выделяющаяся при взрывном испарении, и давление в образующейся при этом ударной волне зависят от ряда факторов, таких как скорость истечения СПГ, локализация источника истекающего продукта (над или под уровнем воды), параметры окружающей среды, состав СПГ, температура воды. В работе описана математическая модель для определения энергии взрыва и давления в ударной волне. Найдено, что вероятность возникновения БФП определяется такими параметрами, как температура и состав СПГ, температура воды на ее поверхности и в глубине, площадь контакта СПГ и воды, интенсивность теплообмена на границе раздела жидкостей. Результаты расчета сравниваются с экспериментальными данными¹. В данном эксперименте изучали крупномасштабные проливы СПГ (скорость истечения до 100 м³/мин) на поверхность воды. Было найдено, что опасные для целостности зданий и сооружений значения давления в ударной волне наблюдаются на расстояниях 250–500 м от места пролива.

Размеры взрывоопасной зоны для различных объемов выброса СПГ

Dimensions of the explosive zone for different volumes of LNG emissions

Объем разлития, м ³ Spill volume, m ³	Размер взрывоопасной зоны, м The size of the explosive zone, m
34,0	255
39,4	200
28,4	420
24,2	325

¹ Guidance on risk analysis and safety implications of a large liquid natural gas (LNG) spill over water. Albuquerque, Sandia National Laboratory, SAND2004-6258, 2004.

В работе [23] дан обзор теоретических и экспериментальных работ по изучению БФП. Отмечено, что БФП реализуется, как правило, по прошествии промежутка времени более 1 мин с начала истечения продукта. Максимальный ТНТ-эквивалент для ударной волны составил 6,3 кг при скорости истечения 18 м³/мин. Найдено, что скорость истечения продукта является основным параметром, определяющим величину давления взрыва. Резкое увеличение ТНТ-эквивалента зафиксировано при скорости истечения 15 м³/мин. При этом горизонтальный размер взрывоопасной зоны возрастает на 65 %. Вероятность возникновения БФП зависит от температуры воды и глубины места истечения СПГ под ее поверхность. Отсюда вытекает эмпирическое правило, которое может быть записано следующим образом:

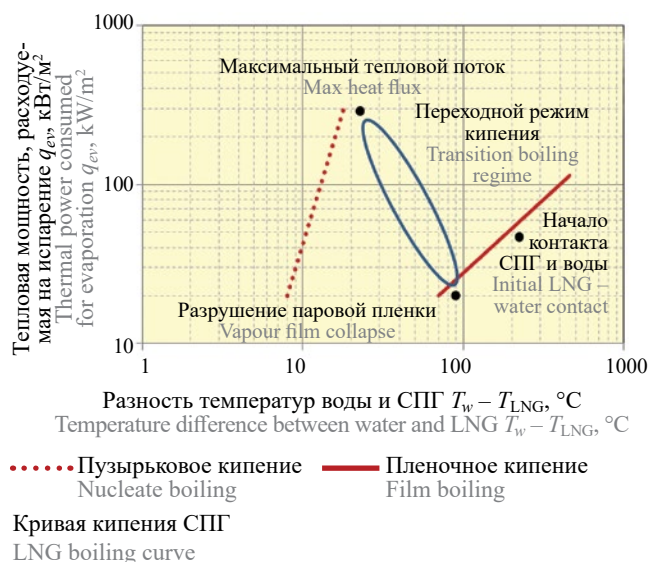
$$T_{SH} < T_w < 1,1T_{SH},$$

где T_{SH} — предельная температура перегрева, выше которой кипение жидкости происходит в режиме гомогенной нуклеации (т.е. во взрывном режиме). Величина T_{SH} составляет 168, 269, 326 и 376 К для метана, этана, пропана и бутана соответственно. Найдено, что лишь небольшая часть энергии перегрева переходит в энергию ударной волны.

Работа [24] посвящена анализу исследований опасности пролива СПГ на поверхность воды, в том числе рассмотрению БФП с оценкой размеров образующегося газового облака и параметров ударной волны. Рассматривается сценарий, когда судно, перевозящее СПГ, сливает газ в плавучее хранилище, и заправочный рукав обрывается. Происходит истечение продукта с расходом 1020 кг/с длительностью 76 с на высоте 20 м от поверхности воды. Состав СПГ: метан — 78,76 %, этан — 12,31 %, пропан — 8,93 %. Температура воды и воздуха 25 °С, скорость ветра 0,5 м/с.

Отмечено, что БФП является результатом перегрева слоя СПГ на поверхности воды до температуры, превышающей предельную температуру перегрева T_{SH} , выше которой испарение происходит в режиме гомогенной нуклеации. При достижении температуры жидкой фазы T_{SH} аккумулированная в жидкости энергия высвобождается во взрывном режиме с образованием ударной волны.

При контакте СПГ с водой разница температур ΔT двух жидкостей уменьшается, и при достижении величиной ΔT значения 80 К происходит резкая смена режима кипения СПГ с пленочного на пузырьковый с соответствующим ростом скорости испарения (см. рисунок). Величина давления ударной волны вблизи места возникновения БФП может достигать значения 110 кПа, при этом



образуется облако паров СПГ. В начальной стадии распространения облака оно имеет отрицательную плавучесть и распространяется горизонтально. При температуре парового облака выше 164 К оно приобретает положительную плавучесть.

Выводы

В настоящей работе дан обзор исследований, посвященных изучению пожарной опасности взрывных режимов испарения СПГ, таких как ролловер и быстрый фазовый переход. Показано, что реализация данных режимов приводит к существенному повышению уровня пожарной опасности объектов хранения и транспортировки СПГ. Ролловер может привести к разрушению резервуаров хранения СПГ, а быстрый фазовый переход — к возникновению ударной волны и увеличению размеров парового облака при проливе продукта на водную поверхность. Сформулированы мероприятия по предотвращению ролловера. Основным способом предотвращения быстрого фазового перехода является недопущение проливов СПГ на водную поверхность с расходом выше 10 м³/мин. Данные рекомендации предлагаются учесть при совершенствовании нормативных документов по пожарной и промышленной безопасности объектов хранения и транспортировки сжиженного природного газа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Sarsten J.A. LNG stratification and rollover // Pipeline Gas Journal. 1972. Vol. 199. Issue 11. Pp. 37–39.
2. Kulitsa M., Wood D.A. LNG rollover challenges and their mitigation on Floating Storage and Regasification Units: New perspectives in assessing rollover consequences // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2018. Vol. 54. Pp. 352–372. DOI: 10.1016/j.jlp.2018.04.007
3. Kulitsa M., Wood D.A. Floating storage and regasification units face specific LNG rollover challenges: Consideration of saturated vapor pressure provides insight and mitigation options // Natural Gas Industry B. 2018. Vol. 5. Issue 4. Pp. 391–414. DOI: 10.1016/j.ngib.2018.05.001
4. Minsuk Kang, Juwon Kim, Hwalong You, Daejun Chang. Experimental investigation of thermal stratification in cryogenic tanks // Experimental Thermal and Fluid Science. 2018. Vol. 96. Pp. 371–382. DOI: 10.1016/j.expthermflusc.2017.12.017
5. Yeonpyeong Jo, Kyeonseok Shin, Sungwon Hwang. Development of dynamic simulation model of LNG tank and its operational strategy // Energy. 2021. Vol. 223. P. 120060. DOI: 10.1016/j.energy.2021.120060
6. Shi J.Q., Bedu Z.C., Scurlock R.G. Numerical modelling and flow visualization of mixing of stratified layers and rollover in LNG // Cryogenics. 1993. Vol. 33. Issue 12. Pp. 1116–1124. DOI: 10.1016/0011-2275(93)90004-8
7. Hubert A., Dembele S., Denissenko P., Wen J. Predicting liquefied natural gas (LNG) rollovers using computational fluid dynamics // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2019. Vol. 62. Pp. 103922. DOI: 10.1016/j.jlp.2019.103922
8. Bates S., Morrison D.S. Modelling the behaviour of stratified liquid natural gas in storage tanks: A study of the rollover phenomenon // International journal of Heat and Mass Transfer. 1997. Vol. 40. Issue 8. Pp. 1875–1884. DOI: 10.1016/S0017-9310(96)00218-9
9. Gorieu O., Uznanski D., DuPont P. How to operate LNG terminals with flexibility/safety despite the diversification of unloaded LNG qualities // 14th International Conference and Exhibition of Liquefied Natural Gas. 2004. Pp. 1–10.
10. Li Y., Li Z., Wang W. Simulating on rollover phenomenon in LNG storage tanks and determination of the rollover threshold // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2015. Vol. 37. Pp. 132–142. DOI: 10.1016/j.jlp.2015.07.007
11. Baker N., Greed M. Stratification and rollover in liquefied natural gas storage tank // Process Safety and Environmental Protection. 1996. Vol. 74 (B1). Pp. 25–30.
12. Wang Z., Sharafian A., Merida W. Thermal stratification and rollover phenomena in liquefied natural gas tanks // Energy. 2021. Vol. 238. P. 121994. DOI: 10.1016/j.energy.2021.121994
13. Perez F., Saif Z.S., Al Ghafn, Gallagher L., Siahvashi A., Yoghee Ryu et al. Measurements of boil-off gas and stratification in cryogenic liquid nitrogen with implications for the storage and transport

- of liquefied natural gas // *Energy*. 2021. Vol. 222. P. 119853. DOI: 10.1016/j.energy.2021.119853
14. Люгай Д.В., Сафонов В.С. Обоснование возможных сценариев и оценка последствий утечек сжиженного природного газа при аварийных нарушениях герметичности грузовых емкостей танкеров // *Вести газовой науки*. 2018. № 2 (34). С. 166–176. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35311625>
 15. Сафонов В.С. Об особенностях эффекта быстрого фазового перехода при аварийных разливах СПГ на водной поверхности // *Вести газовой науки. Научно-технический сборник*. 2018. № 4 (36). С. 105–114. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37057115>
 16. McRaf T.G., Goldwire H.C., Koopman R.P. Analysis of large scale LNG/water RPT explosions. Livermore : LLNL, 1984. UCRL 91832.
 17. McRaf T.G. Preliminary analysis of RPT explosions observed in the LLNL/NWC LNG spill tests. Livermore : LLNL, 1982. UCRL 87564.
 18. Ermak D.L., Koopman R.P., McRaf T.G. et al. LNG spill experiments: Dispersion, RPT and vapor burn analysis // *Proceedings of the American Gas Association Section*. Washington, 1982. Pp. T203–T209.
 19. Ermak D.L., Koopman R.P. Results of 40 m³ LNG spill onto water // *Heavy gas and risk assessment. II: Proceedings of the Second Symposium on Heavy Gas and Risk Assessment*. Frankfurt am Mine, May 25–26, 1982. 1982. Pp. 163–179.
 20. Morgan D.L., McRaf T.G., Goldwire H.C. et al. Dispersion phenomenology of LNG vapor in the BURRO and COYOTE LNG spill experiments. Livermore : LLNL, 1987. UCRL 91741.
 21. Маршалл В. Основные опасности химических производств. М. : Мир, 1989. 671 с.
 22. Bubbico R., Salzano E. Acoustic analysis of blast waves produced by rapid phase transition of LNG released on water // *Safety Science*. 2009. Vol. 47. Pp. 515–521.
 23. Luketa-Hanlin A. A review of large-scale LNG spills: Experiments and modeling // *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. 132. Pp. 119–140.
 24. Horvat A. CFD methodology for simulation of LNG spills and rapid phase transition (RPT) // *Process Safety and Environmental Protection*. 2018. Vol. 120. Pp. 358–369. DOI: 10.1016/j.psep.2018.09.025

REFERENCES

1. Sarsten J.A. LNG stratification and rollover. *Pipeline Gas Journal*. 1972; 199(11):37-39.
2. Kulitsa M., Wood D.A. LNG rollover challenges and their mitigation on Floating Storage and Regasification Units: New perspectives in assessing rollover consequences. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2018; 54:352-372. DOI: 10.1016/j.jlp.2018.04.007
3. Kulitsa M., Wood D.A. Floating storage and regasification units face specific LNG rollover challenges: Consideration of saturated vapor pressure provides insight and mitigation options. *Natural Gas Industry B*. 2018; 5(4):391-414. DOI: 10.1016/j.ngib.2018.05.001
4. Minsuk Kang, Juwon Kim, Hwalong You, Daejun Chang. Experimental investigation of thermal stratification in cryogenic tanks. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2018; 96:371-382. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2017.12.017
5. Yeonpyeong Jo, Kyeonseok Shin, Sungwon Hwang. Development of dynamic simulation model of LNG tank and its operational strategy. *Energy*. 2021; 223:120060. DOI: 10.1016/j.energy.2021.120060
6. Shi J.Q., Bedu Z.C., Scurlock R.G. Numerical modeling and flow visualization of mixing of stratified layers and rollover in LNG. *Cryogenics*. 1993; 33(12):1116-1124. DOI: 10.1016/0011-2275(93)90004-8
7. Hubert A., Dembele S., Denissenko P., Wen J. Predicting liquefied natural gas (LNG) rollovers using computational fluid dynamics. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2019; 62:103922. DOI: 10.1016/j.jlp.2019.103922
8. Bates S., Morrison D.S. Modelling the behaviour of stratified liquid natural gas in storage tanks: A study of the rollover phenomenon. *International journal of Heat and Mass Transfer*. 1997; 40(8):1875-1884. DOI: 10.1016/S0017-9310(96)00218-9
9. Gorieu O., Uznanski D., DuPont P. How to operate LNG terminals with flexibility/safety despite the diversification of unloaded LNG qualities. *14th International Conference and Exhibition of Liquid Natural Gas*. 2004:1-10.
10. Li Y., Li Z., Wang W. Simulating on rollover phenomenon in LNG storage tanks and determination of the rollover threshold. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2015; 37:132-142. DOI: 10.1016/j.jlp.2015.07.007
11. Baker N., Greed M. Stratification and rollover in liquefied natural gas storage tank. *Process Safety and Environmental Protection*. 1996; 74(B1):25-30.
12. Wang Z., Sharafian A., Merida W. Thermal stratification and rollover phenomena in liquefied natural gas tanks. *Energy*. 2021; 238:121994. DOI: 10.1016/j.energy.2021.121994
13. Perez F., Saif Z.S., Al Ghafn, Gallagher L., Siahvashi A., Yoghee Ryu et al. Measurements of boil-off gas and stratification in cryogenic liquid nitrogen with implications for the storage and transport of liquefied natural gas. *Energy*. 2021; 222:119853. DOI: 10.1016/j.energy.2021.119853

14. Lyugay D.V., Safonov V.S. Substantiation of possible scenarios and assessment of liquefied natural gas spillage aftereffects at accidental tightness violation of tanker cargo reservoirs. *Vesti gazovoy nauki*. 2018; 2(34):166-176. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35311625> (rus).
15. Safonov V.S. On peculiarities of a rapid phase transition effect during accidental spillages of liquefied natural gas over a water table. *Vesti gazovoy nauki*. 2018; 4(36):105-114. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37057115> (rus).
16. McRaf T.G., Goldwire H.C., Koopman R.P. *Analysis of large scale LNG/water RPT explosions*. Livermore, LLNL, 1984. UCRL 91832.
17. McRaf T.G. *Preliminary analysis of RPT explosions observed in the LLNL/NWC LNG spill tests*. Livermore, LLNL, 1982. UCRL 87564.
18. Ermak D.L., Koopman R.P., McRaf T.G. et al. LNG spill experiments: Dispersion, RPT and vapor burn analysis. *Proceedings of the American Gas Association Section*. Washington, 1982; T203-T209.
19. Ermak D.L., Koopman R.P. Results of 40 m³ LNG spill onto water. *Heavy gas and risk assessment. II: Proceedings of the Second Symposium on Heavy Gas and Risk Assessment*. Frankfurt am Main, May 25–26, 1982. 1982; 163-179.
20. Morgan D.L., McRaf T.G., Goldwire H.C. et al. *Dispersion phenomenology of LNG vapor in the BURRO and COYOTE LNG spill experiments*. Livermore, LLNL, 1987. UCRL 91741.
21. Marshall V. *The main dangers of chemical production*. Moscow, Mir Publ., 1989; 671. (rus).
22. Bubbico R., Salzano E. Acoustic analysis of blast waves produced by rapid phase transition of LNG released on water. *Safety Science*. 2009; 47:515-521.
23. Luketa-Hanlin A. A review of large-scale LNG spills: Experiments and modeling. *Journal of Hazardous Materials*. 2006; 132:119-140.
24. Horvat A. CFD methodology for simulation of LNG spills and rapid phase transition (RPT). *Process Safety and Environmental Protection*. 2018; 120:358-369. DOI: 10.1016/j.psep.2018.09.025

Поступила 12.12.2022, после доработки 09.01.2023;

принята к публикации 16.01.2023

Received December 12, 2022; Received in revised form January 9, 2023;

Accepted January 16, 2023

Информация об авторе

Шебеко Юрий Николаевич, д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник, Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Россия, 143903, Московская обл., г. Балашиха, мкр. ВНИИПО, 12; РИНЦ ID: 47042; Scopus Author ID: 7006511704; ORCID: 0000-0003-1916-2547; e-mail: yn_shebeko@mail.ru

Information about the author

Yury N. SHEBEKO, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, VNIPO, 12, Balashikha, Moscow Region, 143903, Russian Federation; ID RISC: 47042; Scopus Author ID: 7006511704; ORCID: 0000-0003-1916-2547, e-mail: yn_shebeko@mail.ru