



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

TECHNOLOGIE PRO ZKAPALŇOVÁNÍ ZEMNÍHO PLYNU A JEHO NÁSLEDNOU DISTRIBUCI A VYUŽITÍ

TECHNOLOGY FOR LIQUEFACTION NATURAL GAS AND ITS USE AND DISTRIBUTING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

David Zbořil

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Škorpík, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **David Zbořil**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Škorpík, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Technologie pro zkvalňování zemního plynu a jeho následnou distribuci a využití

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zkapalněný zemní plyn se stává důležitou energetickou surovinou a zdá se, že v budoucnu může mít velký vliv i na energetickou politiku.

Cíle bakalářské práce:

- (1) Rešerše vývoje a stavu technologií pro zkvalňování plynů.
- (2) Způsoby využití zkapalněných plynů.
- (3) Popis způsobů zkapalnění zemního plynu.
- (4) Způsoby distribuce zkapalněného plynu (hospodářství se zkapalněným plynem).
- (5) Perspektivy využití v rámci ČR.

Seznam doporučené literatury:

KAPICA, Pjotr Leonidovič. Experiment, teorie, praxe, 1982. 1. vyd. Praha : Mladá fronta. Edice Kolumbus.

ŠKORPÍK, Jiří. Škrzení plynů a par, Transformační technologie, 2006. Brno: Jiří Škorpík, [online] pokračující zdroj, ISSN 1804-8293. Dostupné z <http://www.transformacni-technologie.cz/skrzeni-plynu-a-par.html>.

ŠKORPÍK, Jiří. Transformace energie v lopatkových strojích, Transformační technologie, 2009. Brno: Jiří Škorpík, [online] pokračující zdroj, ISSN 1804-8293. Dostupné z <http://www.transformacni-technologie.cz/transformace-energie-v-lopatkovych-strojich.html>.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá zkapalňováním zemního plynu, jeho skladováním, transportem a využitím.

Klíčová slova

Zkapalněný zemní plyn, LNG, zkapalňování

Abstract

This bachelor thesis deals with the liquefaction of natural gas, its storage, transport and utilization.

Key words

Liquefied natural gas, LNG, liquefaction

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ZBOŘIL, D. *Technologie pro zkapalňování zemního plynu a jeho následnou distribuci a využití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. XY s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Škorpík, Ph.D..

ČESTNÉ PROHLÁŠNÍ

Tímto prohlašuji, že tuto diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího této práce.

.....
Datum

Jméno a příjmení

Poděkování

Tímto děkuji panu Ing. Jiřímu Škorpíkovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování závěrečné práce.

OBSAH

| | |
|--|----|
| ÚVOD..... | 11 |
| 1 Zkapalňování zemního plynu | 12 |
| 1.1 Příprava zemního plynu na zkapalnění | 12 |
| 1.2 Joule – Thomsonův cyklus | 12 |
| 1.3 Expanzní cyklus | 16 |
| 1.3.1 Otevřený cyklus..... | 16 |
| 1.3.2 Uzavřený cyklus | 18 |
| 1.4 Kaskádový cyklus | 18 |
| 1.4.1 Kaskádový cyklus- klasický..... | 19 |
| 1.4.2 Kaskádový cyklus se smíšeným chladivem | 20 |
| 2 Skladování zkapalněného zemního plynu | 21 |
| 2.1 Podzemní skladování | 21 |
| 2.1.1 Podzemní nádrže | 21 |
| 2.1.2 Skladování v důlních jeskyních..... | 22 |
| 2.2 Nadzemní skladování..... | 22 |
| 2.1.1 Jedno-kontejnmentová nádrž..... | 22 |
| 2.1.2 Dvou-kontejnmentová nádrž | 23 |
| 2.1.3 Plně-kontejnmentová nádrž..... | 23 |
| 2.2 Převrácení | 24 |
| 2.2.1 Prevence proti převrácení..... | 24 |
| 3 Doprava LNG | 25 |
| 3.1 Pozemní doprava..... | 25 |
| 3.2 Lodní doprava | 25 |
| 3.2.1 Samostatná nádrž typu A..... | 25 |
| 3.2.2 Samostatná nádrž typu B..... | 26 |
| 3.2.3 Samostatná nádrž typu C..... | 27 |
| 3.2.4 Membránová nádrž..... | 28 |
| 4 Opětovná zplyňování LNG..... | 29 |
| 5 Ekonomika..... | 30 |

podpis

| | | |
|-----|--|----|
| 6 | Využití LNG | 31 |
| 6.1 | LNG v průmyslu..... | 31 |
| 6.2 | LNG jako palivo | 31 |
| | ZÁVĚR | 32 |
| | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ | 33 |
| | SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | 34 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ | 35 |

ÚVOD

Zemní plyn jedním z nejdůležitějších energetických zdrojů naší planety. Je využíván k mnoha různým účelům-k vytápění, v elektrárnách, teplárnách i dopravě. Jenom v České republice se ročně spotřebuje okolo 8 mld. m³. I když se vyspělé země snaží odklánět od fosilních zdrojů energie, nástup obnovitelných zdrojů není dostatečně rychlý, aby byla pozice zemního plynu ještě na dlouhou dobu ohrožena. V porovnání s ostatními fosilními palivy má při spalování nejmenší podíl CO₂ na jednotku uvolněné energie, je tedy považován za ekologické palivo.

Zemní plyn se dopravuje ke spotřebiteli pomocí plynovodů, což je v mnoha případech ekonomicky nevýhodné, občas i technicky nemožné. V takových případech přichází na řadu zkapalněný zemní plyn, ten zaujímá 600x menší objem než ve své plynné formě. Zkapalněný plyn je tedy mnohem praktičtější při transportu na velké vzdálenosti, při skladování i jako palivo v dopravě. Zkapalňování je energeticky náročné, proto se lidstvo neustále snaží tyto procesy zefektivnit a vymyslet nové.

Ve své bakalářské práci se zabývám výrobou zkapalněného zemního plynu a následným nakládáním s ním. Také rozebírám ekonomickou stránku věci a současnou pozici LNG ve světě.

1 Zkvalňování zemního plynu

1.1 Příprava zemního plynu na zkvalnění

Pro zkvalnění zemního plynu je potřeba dosáhnout teploty -161°C , proto jsou dovolené hladiny nečistot mnohem nižší než u běžného potrubního plynu. Například oxidu uhličitého je v běžném plynu 3 až 4 mol%, u plynu určeného pro zkvalnění je to pouze 50ppmv (parts per million by volume). U takového plynu musí tedy být zajištěno mnohem agresivnější odstranění vody, dusíku a oxidu uhličitého.

Pro většinu složek plynu, kromě dusíku a rtuti, jsou velmi přísné podmínky nastaveny hlavně z důvodu vyhnutí se ucpaní výměníků tepla tuhými částmi. Dusík je plynná látka s výrazně rozdílnou hustotou, která za vysokých koncentrací může zvyšovat riziko rozvrstvení a převrácení (viz 2.3.1).

Rtuť představuje problém u všech kryogenních operací, protože její stopové množství může v kryogenních výměnících kondenzovat a vytvářet hliník a amalgám, což může poškodit výměník. Proto musí být obsah rtuti nižší než $0,01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

Následující tabulky uvádí množství povolených nečistot pro plyn určený ke zkvalnění. [1]

| Nečistota | Množství |
|---------------|----------------------------------|
| voda | $< 0,1 \text{ ppmv}$ |
| sirovodík | $< 4 \text{ ppmv}$ |
| oxid uhličitý | $< 50 \text{ ppmv}$ |
| síra | $< 20 \text{ ppmv}$ |
| dusík | $< 1 \text{ mol}\%$ |
| rtuť | $< 0,01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ |
| butany | $< 2 \text{ mol}\%$ |
| pentany | $< 0,1 \text{ mol}\%$ |
| aromáty | $< 2 \text{ ppmv}$ |

1.2 Joule – Thomsonův cyklus

Jedna z nejpoužívanějších metod, kterými se dosahuje nízkých teplot, je Joule – Thomsonův cyklus. Joule – Thomsonův koeficient vyjadřuje změnu teploty, která nastane, když je plyn adiabaticky expandován z jednoho konstantního tlaku na jiný škrcením.

Na počátku padesátých let 19. století Joule a Thomson měřily chlazení, které procházelo proudícím plynem při průchodu překážkou, která způsobila pokles tlaku. Své výsledky využili k tomu, aby novou teorii termodynamiky postavili na bezpečnější základ a vytvořili praktickou cestu pro převedení měření teploty na plynové stupnici na absolutní teplotu založenou na druhém zákonu termodynamiky. Jejich pokusy byly dobré, ale jejich výpočty byly chybné. Později v 19. století William Hampson a Carl von Linde samostatně vymysleli jednoduchou metodu zkvalňování plynů založenou na chlazení Joule-Thomsonovým cyklem. [1]

Jedná se o nevratný proces. Po technické stránce ho lze dosáhnout velmi jednoduše pomocí ventilu nebo klapky, nachází tedy široké uplatnění v chladících cyklech.

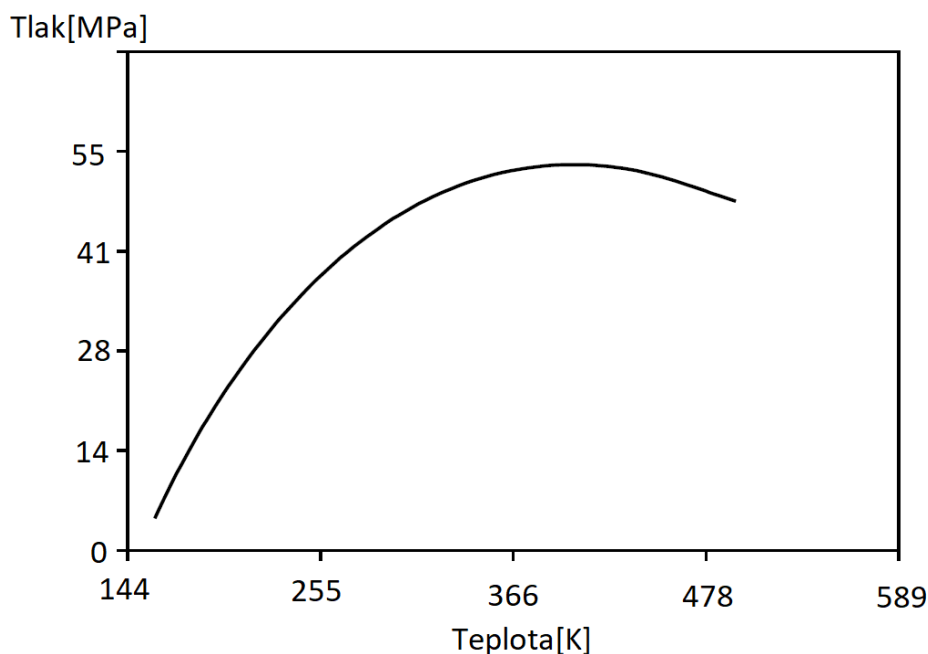
Termodynamická definice Joule – Thomsonova koeficientu je:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad [1]$$

Důležitější termodynamický vztah, kde se vyskytuje Joule – Thomsonův koeficient je:

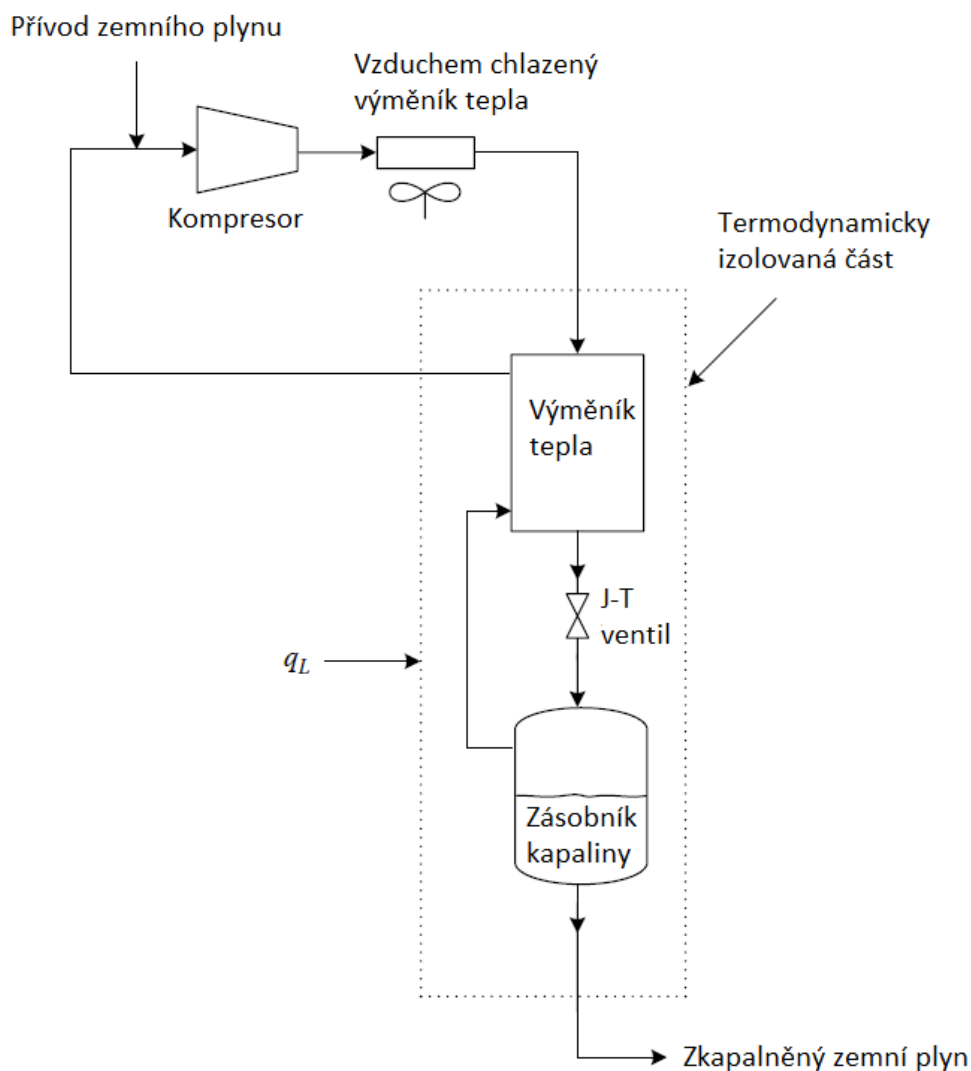
$$\mu = \frac{1}{c_p} \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) = - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad [1]$$

Kombinací uvedeného vztahu a předpokladu že se jedná o ideální plyn ($PV=RT$) vyjde koeficient $\mu = 0$, proto nedojde při Joule-Thomsonově expanzi ideálního plynu k žádné změně teploty. U reálného plynu může být koeficient kladný (plyn se při expanzi ochlazuje), záporný (plyn se při expanzi ohřívá) nebo nulový. Pokud vyneseme všechny body ve kterých je Joule-Thomsonův koeficient nulový do grafu tlak-teplota a spojíme, vznikne takzvaná inverzní křivka.



Obr.č.1: Inverzní křivka čistého metanu [1]

Abychom za atmosférického tlaku zkapalnili metan, který je hlavní složkou zemního plynu musíme ho ochladit na teplotu pod -161°C . Proto zkapalňovač vyžaduje více zařízení než kompresor a expanzní ventil. Aby pracoval při rozumných počátečních tlacích, musí obsahovat alespoň protiproudý výměník tepla. Takový jednoduchý systém je uveden na následujícím obrázku:



Obr.č.2: Joule – Thomsonův zkapalňovací cyklus[1]

Zkapalnění začíná kompresí plynu a jeho přechodem přes výměník tepla a expanzní ventil. Za předpokladu expanze ze 101 barů na 1 bar dojde k ochlazení o přibližně 47°C , což na zkapalnění nestačí. Následuje tedy opětovné ochlazení plynu přes výměník a další kompresi. Takto dochází k postupnému snižování teploty vyexpandovaného plynu. Proces se opakuje dokud nedojde ke zkapalnění. Kapalina je poté separována z nízkotlakého proudu plynu do kapalinového zásobníku a lze ji odebrat jako finální produkt. Snižuje se tím objem nízkotlakého plynu v první části cyklu. Proto se ve výměníku začne projevovat chladící efekt a proces se cyklicky opakuje. [1]

První termodynamický zákon pro ustálené proudění je:

$$0 = -\Delta[(h + KE + PE) \dot{m}] + \dot{m} q - \dot{m} w_s \quad [1]$$

PE je potenciální energie a KE je energie kinetické. Hmotnostní tok značí \dot{m} , entalpii značí h , měrné teplo q a práci w . Aplikujeme-li tuto rovnici na cyklus z předchozího obrázku, získáme vztah:

$$\Delta h = q_L \quad [1]$$

Rovnice vyjadřuje změnu měrné entalpie a únik měrného tepla. Předchozí rovnici lze vyjádřit jako:

$$f = \frac{h_3 - h_1 - q_L}{h_3 - h_2} \quad [1]$$

Pro uvedený systém jsou hodnoty h_2, h_3, q_L téměř neměnné, proto lze zkapalňování navýšit pouze snížením entalpie h_1 přitékajícího plynu. Dosahuje se toho zvýšením tlaku přitékajícího plynu. Větší práce kompresoru vede k vyšší produkci zkapalněného plynu.

Tyto teoretické výpočty ukazují vliv tlaku a výkonosti tepelného výměníku na objemový výnos kapaliny. Při počítání s počátečním teplem vstupujícím do výměníku při 43 °C, kapalný výnos se snížil na nulu. Kvůli tomu vyvstává otázka jestli existuje ideální hodnota tlaku. Poměr f z předchozí rovnice bude maximální pokud bude $h_3 - h_1 - q_L$ maximální, ostatní proměnné nezávisí na vstupním tlaku. Teplo q_L je nezávislé na tlaku a entalpie h_3 je fixovaná k nejnižšímu tlaku a nejvyšší teplotě. Maximální f tedy dostaneme, když je h_1 minimální. [1]

Joule-Thomsonův oběh z Obr.č.2 lze znatelně vylepšit přidáním dalších zařízení do oběhu, tím se ale zvýší celková složitost operace. U zkapalňování zemního plynu lze použít dvojnásobnou expanzi vysokotlakého plynu namísto jedné expanze.

Díky nízkým stavebním nákladům a jednoduchému designu se Joule-Thomsonův oběh i přes nižší termodynamickou účinnost používá hlavně u menších závodů. Pro větší závody se používají spíše expanzní nebo kaskádové cykly. [1]

1.3 Expanzní cyklus

Jedná se o expanzi vysokotlakého plynu na nízkotlaký vratným způsobem, má proto dvě velké výhody oproti nevratným cyklům. První je, že u vratného děje můžeme obnovit část práce potřebné ke kompresi a použít ji v jiné části cyklu, tím se zvýší účinnost. Druhá výhoda je větší chladicí efekt oproti Joule-Thomsonovu cyklu.

Při výběru expandéru pro výrobu LNG máme několik možností pro typ expandéru tak i pro použitý základní cyklus. Jsou na výběr expandéry dynamické a expandéry s kladným výtlakem. První kdo použil expandér byl George Claud v roce 1902. Použil ho pro zkvalnění vzduchu. Všechny stroje používané v této době pro kryogenní procesy byly reciprocitní, účinnost se pohybovala mezi 70-80 %, a to z několika důvodů: Ztráta na ventilech vstupu a výstupu, přenos tepla a tření v pístech, neúplná expanze. Dnes se reciprocitní stroje pro výrobu LNG téměř nevyužívají. [1]

Stejně jako kompresory mohou mít i dynamické expandéry buď dostředivý nebo axiální tok. Axiální expandéry jsou protikladem parních turbín. U dostředivých strojů, zvaný též turboexpandéry, vstupuje plyn po obvodu kola skrz trysky, poté expanduje a roztáčí tím kolo, nakonec je vypuštěn ven ze zařízení za nízkého tlaku. Účinnost axiálních expandérů se pohybuje okolo 80 %, dostředivých mezi 85 a 90 %. Dostředivé stroje pracují v 10 000 až 100 000 otáčkách za minutu.

Pro výpočet změny entalpie lze použít více metod, jednoduché a poměrně přesné je vzít ideální hodnotu z T-s nebo p-h diagramu a upravit ji podle účinnosti turboexpandéru. Abychom dosáhli maximální termodynamické účinnosti cyklu, musí být práce generovaná v expandéru odvedena ze systému. U velkých zařízení se toho dosahuje pomocí připojení turboexpandéru na plynový kompresor. U menších zařízení se turboexpandér napojí na brzdné zařízení, tím se jeho práce mrhá, obnovovat práci expandéru pomocí kompresoru se nevyplácí. Expanzní cykly lze rozdělit na otevřené a uzavřené. [1]

1.3.1 Otevřený cyklus

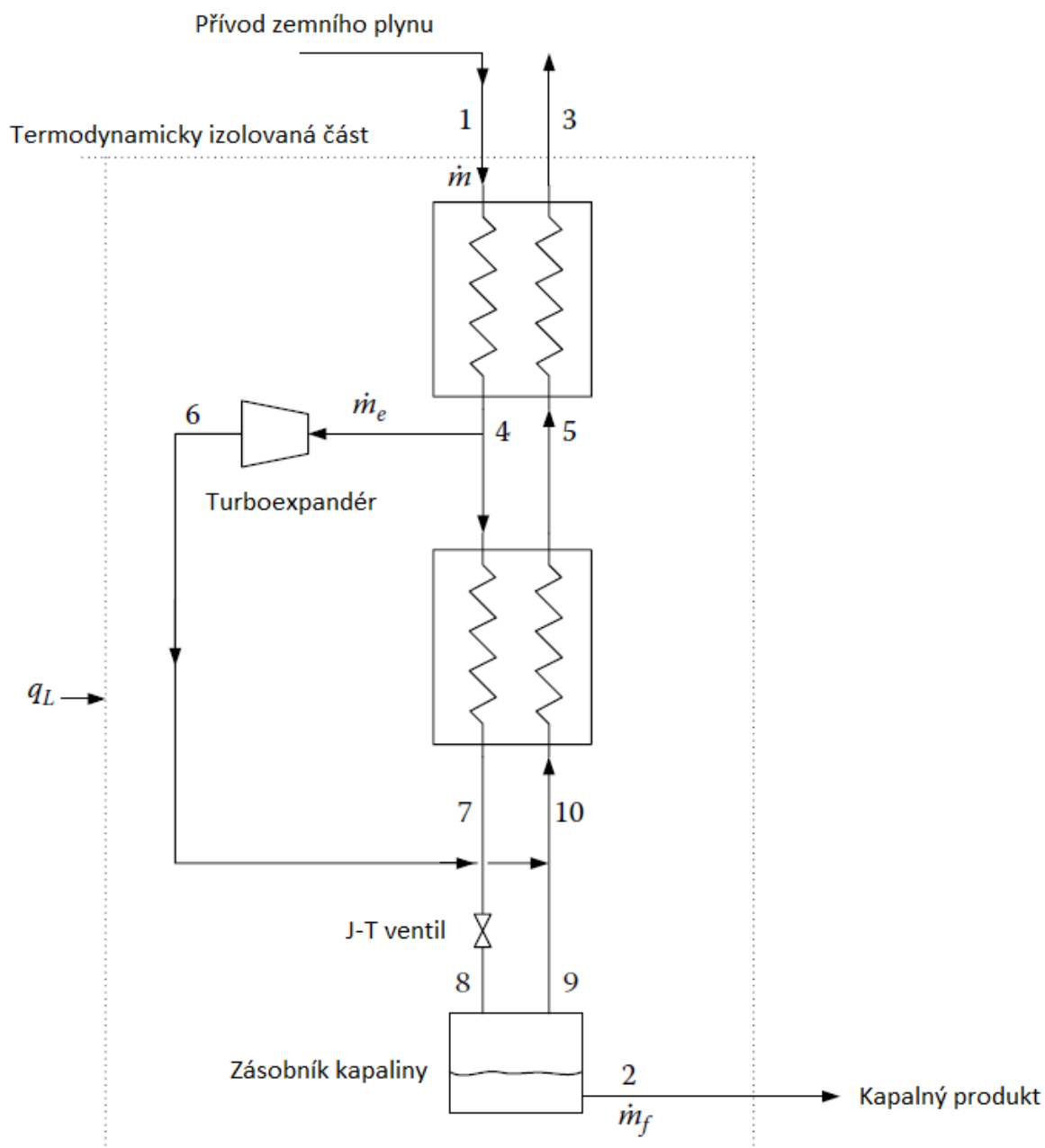
Plyn, který se snažíme zkvalnit je expandovaný plyn. Oproti uzavřenému cyklu má výhodu, že je méně komplexní. Jednoduchý otevřený cyklus je na obrázku č.3.

Jako zdroj ochlazování je používán studený plyn vycházející z expandéru a vysokotlaký plyn je zkvalňován expanzí skrz Joule-Thomsonův ventil. Použitím prvního zákona termodynamiky pro proudění na oběh s expandérem, kapalinovou sběrnici a dvěma výměníky tepla dostaneme následující vztah:

$$f = \frac{h_3 - h_1 - q_L}{h_3 - h_2} + \frac{e(h_4 - h_6)}{h_3 - h_2} \quad [1]$$

Práce vykonaná expandérem je $(h_4 - h_6)$ a e je část plynu jdoucí do expandéru. Hmotnostní tok \dot{m} vyjadřuje část jdoucí do zkvalňovače, \dot{m}_f je část zkvalněného produktu a \dot{m}_e je tok do expandéru. Zobrazené uspořádání je jen jedním z mnoha možných. [1]

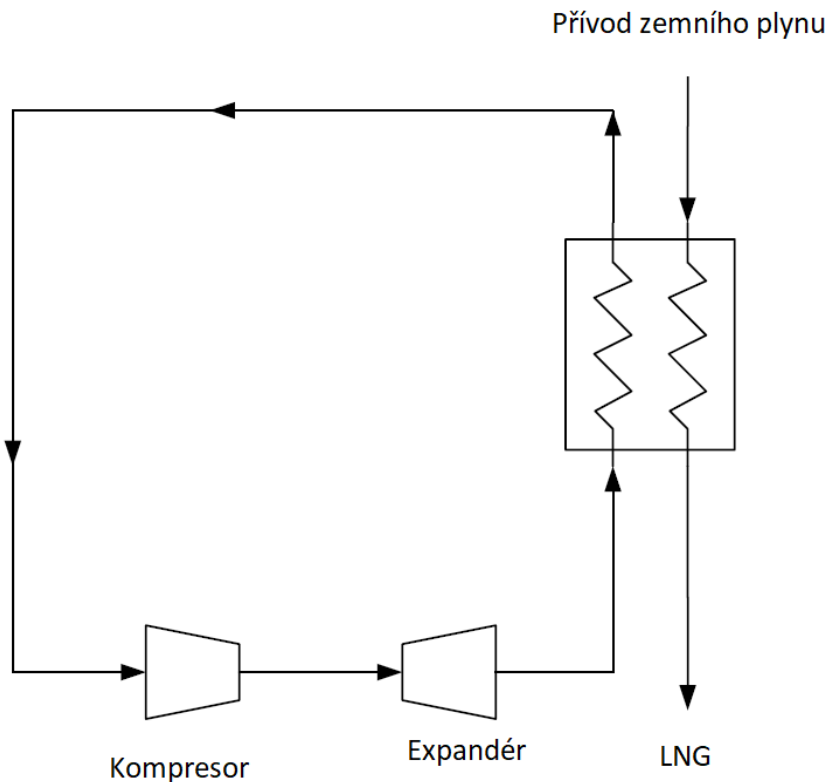
Jednoduchý otevřený cyklus je zobrazen na obrázku níže:



Obr.č.3: Otevřený expanzní cyklus

1.3.2 Uzavřený cyklus

Látka, kterou chceme zkapalnit, je jiná než látka, která v uzavřeném cyklu expanduje. Oproti otevřenému cyklu je o něco složitější. Expandér je zde externí zdroj ochlazování. Nejjednodušší typ uzavřeného cyklu je ukázán na obr.č.4.



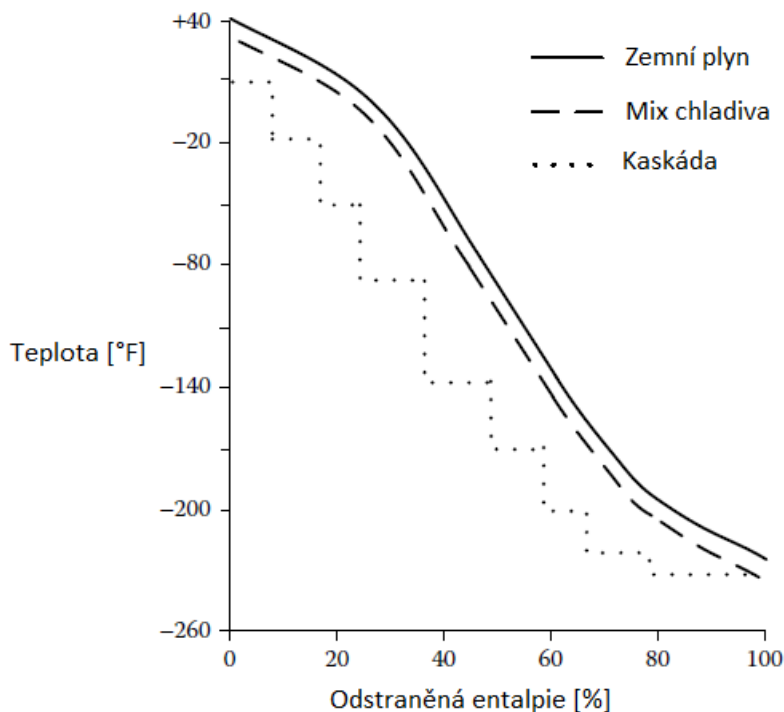
Obr.č.4: uzavřený expanzní cyklus

Stlačený dusík je zde expandován a vzniklý studený plyn je použit k ochlazení a zkapalnění zemního plynu. Ve větších závodech na výrobu LNG obsahují tyto cykly navíc ještě soubor více výměníků tepla, kompresory dusíku a další kombinace turboexpandéru a kompresorů. Uzavřený cyklus má oproti otevřenému cyklu několik výhod. Například vyšší bezpečnost procesu a ve většině případů je ekonomičtější. Zemní plyn neprochází přes expandér, má tudíž nižší nároky na čistotu. [1]

1.4 Kaskádový cyklus

Pro zvýšení termodynamické účinnosti je třeba aby se ohřevná křivka chladiva co nejvíce blížila ochlazovací křivce zkapalňovaného zemního plynu. Teplotní rozdíly ΔT pro takový proces musí být co nejmenší, nejlépe nulové. [1]

Na obrázku č.5 je ochlazovací křivka zemního plynu, ohřevná křivka chladiva a tří kapalinový kaskádový systém.



Obr.č.5: Tří kapalinový kaskádový systém

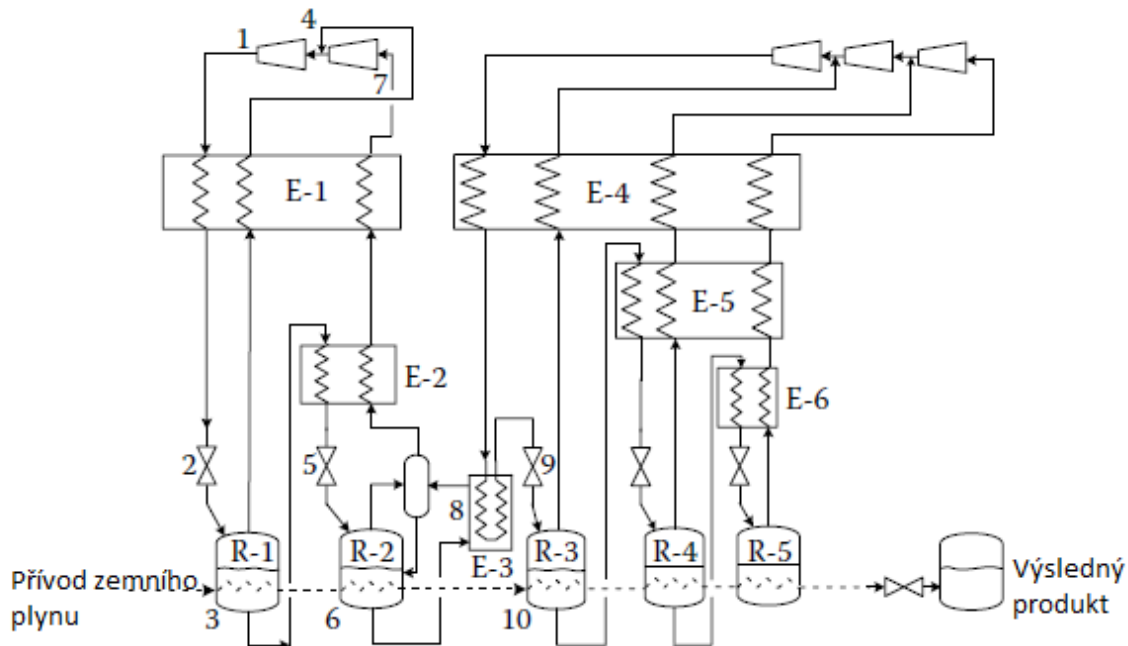
Kaskáda využívá sérii chladiv (většinou tří) v oddělených smyčkách aby aproximovala ochlazovací křivku. Při použití více než tří chladiv dosáhneme bližší aproximace, ale dojde ke zvýšení ceny celého zařízení kvůli nutnosti přidání dalších zařízení do cyklu. Kaskádové cykly mohou používat směsi chladiv nebo řadu jedno látkových chladiv.

1.4.1 Kaskádový cyklus-klasický

Poprvé byl použit již ve druhé polovině devatenáctého století ke zkapalnění helia, vodíku a vzduchu. Ve 40. letech 20. století byl v Ohio ve Spojených státech použit na výrobu LNG. Hlavní výhodou klasické kaskády je její vysoká termodynamická účinnost. [1]

Proces začíná párou, která je za normální teploty okolí zkapalněna pomocí tlaku. Poté následuje expanze této kapaliny do nižšího tlaku, část kapaliny se odpaří a zbytek se ochladí. Takto ochlazenou kapalinou se ochladí druhý plyn, který je zkapalněn za působení mírného tlaku a poté expanduje do části s nižším tlakem. Teplota po druhé expanzi je mnohem nižší než teplota po první expanzi. Teoreticky bychom mohli použít jakýkoli počet kapalin, ale v praxi se většinou používají tři. Na zkapalnění zemního plynu se používají etan-metanové nebo propan-etylenové kaskády. [1]

Na Obr.č.6 je schéma hypotetického dvou kapalinového kaskádového cyklu určeného k produkci zkapalněného plynu o nízké teplotě. Je zde využita variace dvoustupňového a třístupňového chladicího systému se dvěma různými pracovními kapalinami.



Obr.č.6: Klasický dvou kapalinový kaskádový cyklus [1]

Kapalina opouští kompresor (1), poté je ochlazena ve výměníku tepla E-1, následuje expanze přes Joule-Thomsonův ventil (2) a odtok do nádrže R-1. Plyn (3), který je do nádrže přiváděn je ochlazován pomocí kapalně fáze. Výpary putují přes E-1 zpátky do kompresoru (4). Část kapaliny z nádrže je posílána do výměníku tepla E-2, zde se ochlazována a prochází Joule-Thomsonovým ventilem (5), v zásobníku R-2 (6) se vytváří kapalino-výparná směs. Kapalina v R-2 dále ochlazuje proud plynu. Výpary z R-2 jdou přes kapalinový separátor a E-1, E-2 zpátky do kompresoru (7). Z nádrže R-2 jde kapalina do výměníku E-3, kde probíhá další chlazení kapalně části (8) ve druhé kaskádě, následuje průchod Joule-Thomsonovým ventilem (9) a vzniká chladnější mix kapaliny a páry v zásobníku R-3 (10). V podstatě stejný proces se opakuje pro druhou kapalinu. Tímto procesem se ochlazuje proud plynu, ten opouští proces zásobníkem R-5 a posledním Joule-Thomsonovým ventilem jako směs kapaliny a výparů. Kapalina je požadovaný produkt, výpary se recyklují nebo použijí jako palivo. [1]

1.4.2 Kaskádový cyklus se smíšeným chladivem

Rozdíl oproti klasickému cyklu je ten, že čistá chladiva v oddělených okruzích jsou zde nahrazena jedním chladivem složeným z mnoha částí, které kondenzují za různých teplot v jednom cyklu. Tímto se více přiblížíme ochlazovací křivce zemního plynu a tím zvýšíme termodynamickou účinnost. Cykly využívající tento princip lze rozdělit na uzavřené a otevřené.[1]

2 Skladování zkapalněného zemního plynu

Existuje několik typů LNG nádrží. Lze je rozdělit do dvou základních kategorií, podzemní skladovací nádrže a nadzemní skladovací nádrže.

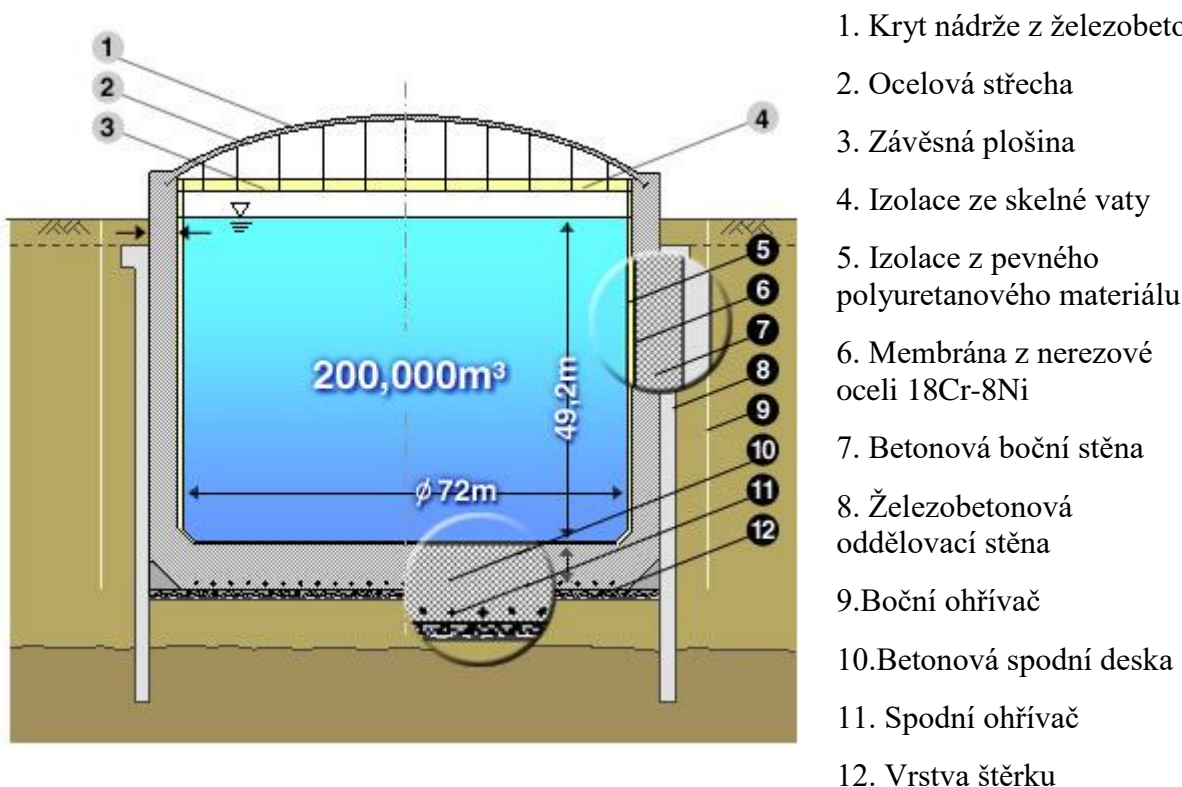
2.1 Podzemní skladování

Podzemní skladování lze rozdělit na skladování v klasických nádržích uložených v zemi a skladování v důlních jeskyních.

2.1.1 Podzemní nádrže

Tyto nádrže mohou využívat okolní zeminu jako podporu nebo mohou být postaveny odděleně a jáma ve které je nádrž postavena zajišťuje ochranu v případě úniku nebo prasknutí.

Příkladem první varianty jsou nádrže vybudované v Ohgishimě v Tokiu. Jsou jedny z největších na světě, mají kapacitu 200 000 m³. Boční stěna a spodní deska těchto podzemních zásobníků mají multiplexní strukturu se třemi vrstvami: železobeton, izolaci a membránu. Vzhledem k tomu, že boční stěna a spodní deska podzemních skladovacích nádrží jsou vystaveny vnějšímu zemnímu a vodnímu tlaku více než vnitřnímu tlaku, železobeton je ideálním materiálem díky své vynikající pevnosti v tlaku. Izolace z tvrzené polyuretanové pěny (PUF) omezuje průnik tepla zvenčí a přenáší vnitřní tlak plynu a LNG vyvíjený na boční stěnu a spodní desku nádrže. Dvoumilimetrová membránová vrstva udržuje LNG a plynotěsnost. Membrána je vlnitá, aby absorbovala kontrakci vlivem rozdílu v teplotě okolí a teplotě LNG. Zajímavostí je, že jsou celé uloženy pod zemí, včetně střechy, ta musí ustát svoji vlastní tíhu (15 000 tun) i tíhu půdy nad ní (40 000 tun). [1] [2]



Obr.č.7: Nádrž v Ohgishimě v Tokiu [2]

2.1.2 Skladování v důlních jeskyních

Koncept se skládá z kombinace dvou osvědčených technologií: skladování plynných a kapalných uhlovodíků v důlní jeskyni a membránový kontejnmentový systém používaný pro konvenční zásobníky LNG. Výhody podzemního ukládání LNG ve skalních kavernách jsou následující [3]:

Bezpečnost-skladování, které je méně nebezpečné pro vnější nebezpečí,

Stopa-velmi omezený dopad na povrch

Životní prostředí-žádný vizuální dopad

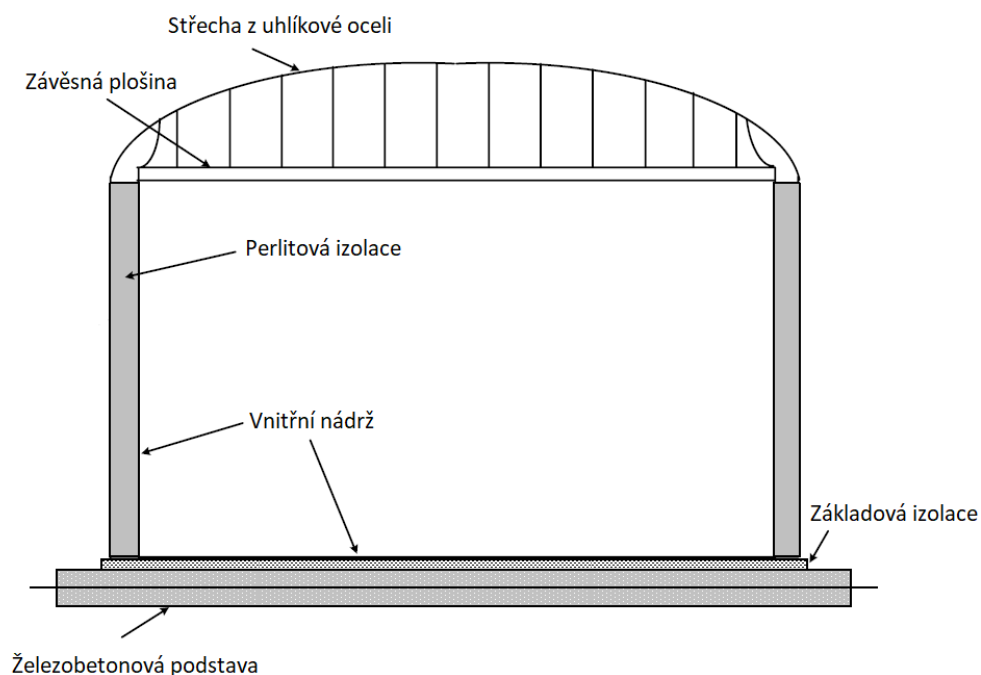
Velikost-prakticky žádné omezení velikosti

2.2 Nadzemní skladování

Nadzemní nádrže jsou většinou vyrobeny z devítiprocentní niklové oceli, dělí se na několik druhů.

2.1.1 Jedno-kontejnmentová nádrž

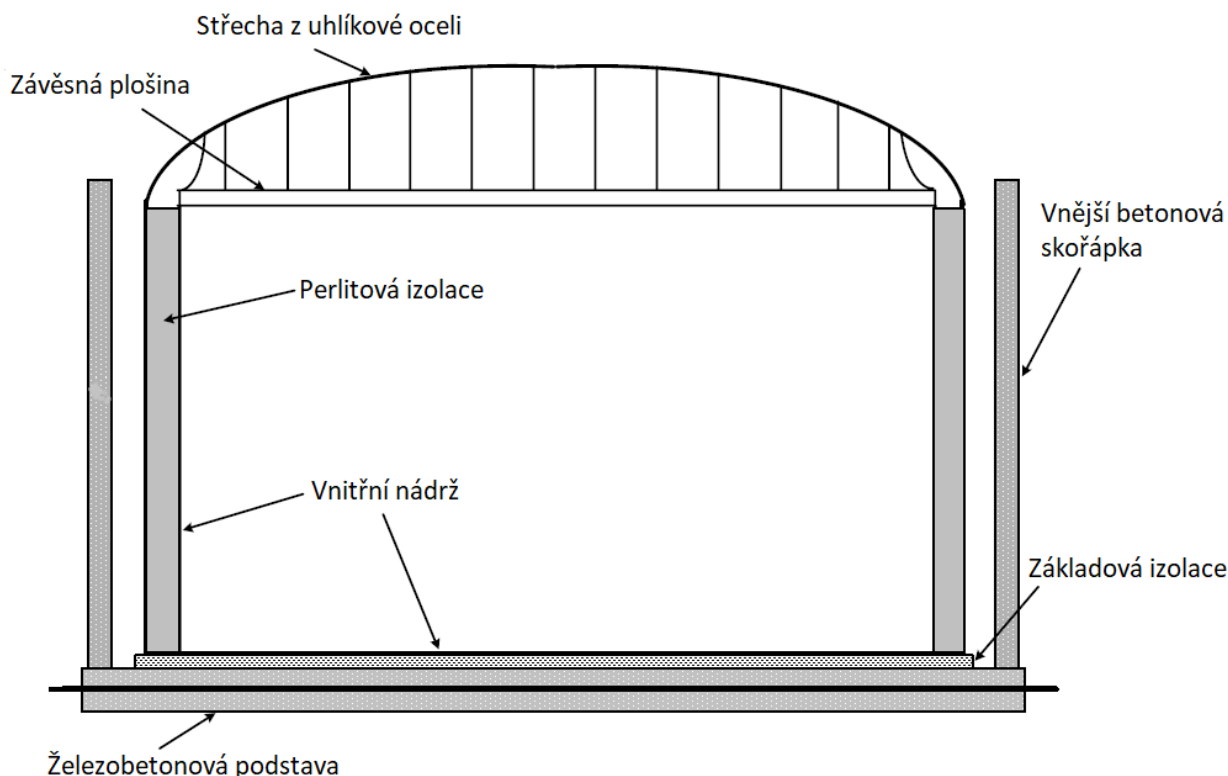
Jedno-kontejnerová konstrukce je definována jako konstrukce obsahující vnitřní nádrž a vnější kontejner. Je navržena a konstruována tak, aby pouze vnitřní nádrž splňovala požadavky pro skladování LNG. Vnější kontejner je především určen k zachování a ochraně izolace a omezení tlaku plynového výplachu, není navržena tak, aby zadržela chladenou kapalinu v případě úniku z vnitřní nádrže, když se dostane do kontaktu s velkým množstvím kryogenní kapaliny unikající z vnitřní nádrže tak se zhroutí. Jedná se o nejlevnější druh nádrže. [1][4]



Obr.č.8: Jedno-kontejnmentová nádrž [1]

2.1.2 Dvou-kontejnmentová nádrž

Je navržena a konstruována tak, že jak vnitřní primární nádrž tak i vnější nádrž jsou schopny nezávisle zadržet kryogenní kapalinu. Aby se minimalizovala odpařovací rychlost, neměla by být vnější nádrž dále než 6 metrů od vnitřní nádrže. Primární nádoba obsahuje chlazenou kapalinu za normálních provozních podmínek. Vnější nádrž je určena k tomu, aby zadržela jakýkoli únik chladicí kapaliny, ale nemá zadržet žádné páry vznikající při tomto úniku. [4]

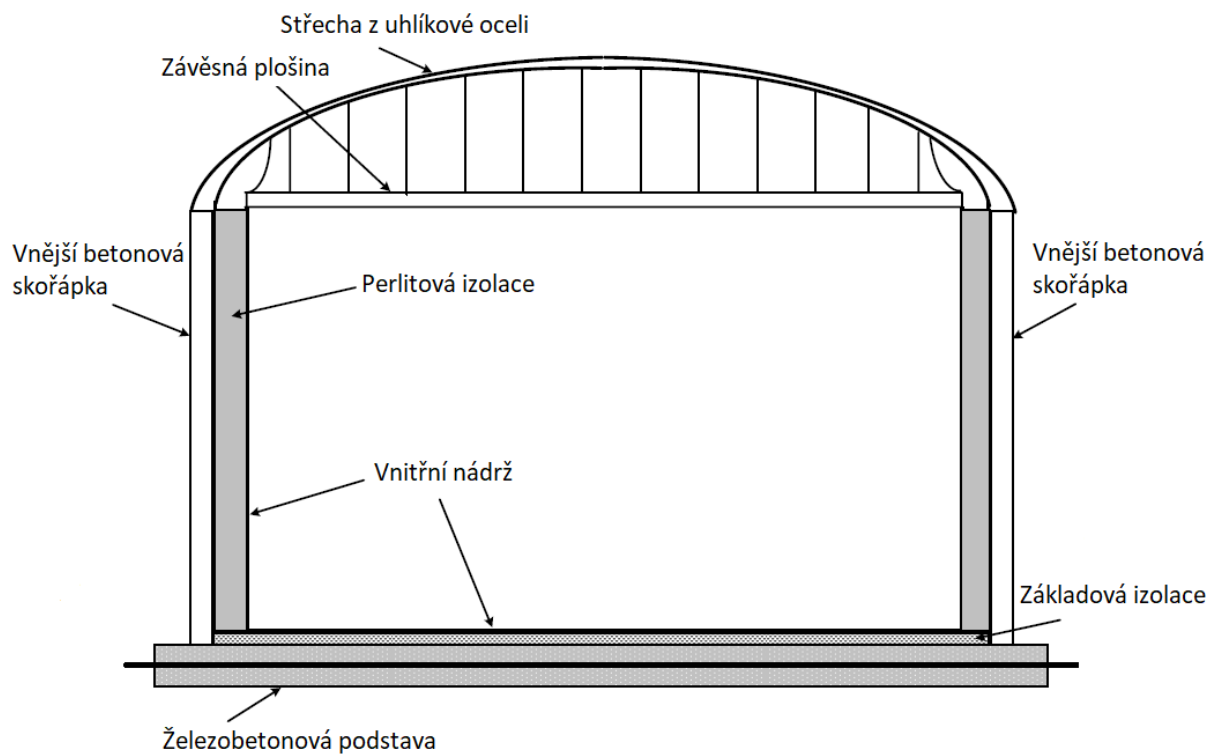


Obr.č.9: Dvou-kontejnmentová nádrž [1]

2.1.3 Plně-kontejnmentová nádrž

Stejně jako dvou-kontejnmentová nádrž je navržena a konstruována tak, aby byly vnitřní a vnější nádrž schopny nezávisle zadržet skladovanou chlazenou kapalinu. Vnitřní nádrž obsahuje chlazenou kapalinu za normálních provozních podmínek. Vnější střeška je podepírána vnější nádrží. Vnější nádrž je určena k tomu, aby mohla zadržovat chlazenou kapalinu i páry. [4]

Limitujícím faktorem těchto nádrží je velikost hemisférové střešní kupole. V oblastech bez výskytu zemětřesení nebo s výskytem pouze lehkých zemětřesení je limitní vnitřní průměr 110 m. Většího průměru by mohlo být dosaženo přizpůsobením tloušťky betonového profilu, ale mnohem více limitujícím faktorem je nutnost omezit tlak u kupole směrem ven. V takovém případě by tedy vyžadovaly nepraktické post-napínací vzory. [11]



Obr.č.10: Plně-kontejmentová nádrž [1]

2.2 Převrácení

Jedná se o rychlé uvolnění páry z nádrže způsobené stratifikací. Tomuto fenoménu se dostalo značné pozornosti po neočekávaném incidentu odvzdušnění na terminálu pro příjem LNG v La Spezia v Itálii v roce 1971, během několika hodin se ho vypařilo přibližně 2000 tun. [1][5]

Dochází k němu z důvodu odpařování lehčích složek plynu (hlavně metanu), což vede k tomu, že vrstva kapaliny přilehlá u povrchu se stává hustší než vrstva pod ní. Dolní vrstva se díky přenosu tepla ohřívá, ale kvůli hydrostatickému tlaku od horní vrstvy se neodpařuje a hustota dolní vrstvy se snižuje. Po určitém čase se může stát, že dolní vrstva je lehčí než ta horní. Pokud je tento rozdíl dostatečně velký, může dojít k jejich převrácení. Tímto se dolní vrstva dostane nahoru a vypaří se, protože jí v tom již nebrání hydrostatický tlak. Na výskyt převrácení mají největší vliv hustota, teplota a rozdíly ve složení kapaliny. [1][5]

2.2.1 Prevence proti převrácení

Spodní plnění- pokud je příchozí LNG lehčí než ta původní, spodní plnění zajistí úplné smíchání obou stupňů LNG s malou nebo žádnou šancí na stratifikaci a následné převrácení.[1]

Horní plnění- příchozí LNG musí být těžší než původní LNG, to zabrání stratifikaci, ale obvykle vede k nadměrné tvorbě výparů a následně ke zvýšení tlaku v nádrži, čemuž se musí zabránit. Jednoduchým řešením je snížení množství přiváděného plynu, to ale nemusí být komerčně přijatelné. [6]

Dále jde snížit pravděpodobnost převrácení pomocí ovlivnění množství dusíku ve vrstvách. V horní vrstvě je třeba udržovat vyšší hodnoty dusíku, protože jeho ztrátou se snižuje hustota LNG. U spodních vrstev je lepší udržovat menší množství dusíku. [1]

3 Doprava LNG

3.1 Pozemní doprava

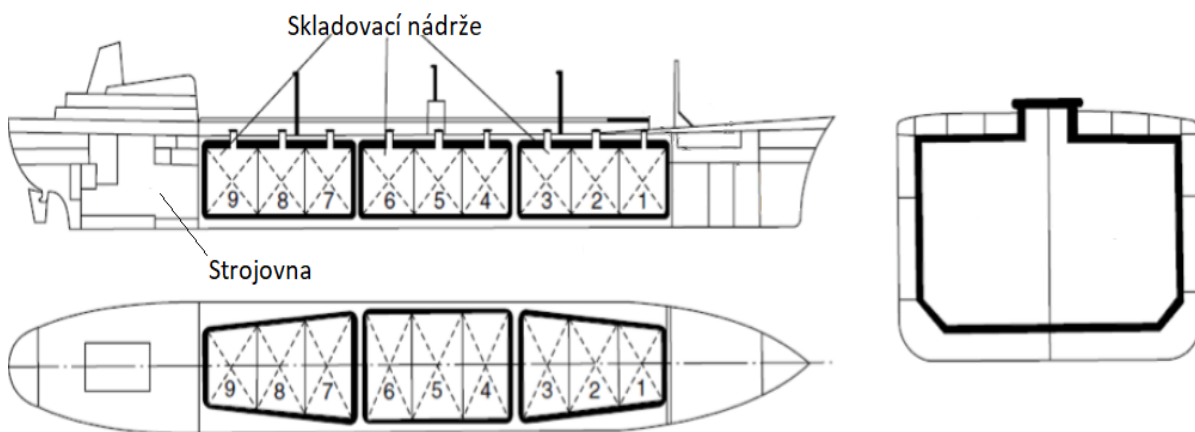
Pro dopravu LNG po zemi máme dvě možnosti, použití nákladní dopravy nebo potrubního systému. Pomocí nákladní dopravy jsou kryogenní kapaliny (např. vodík, kyslík) přepravovány běžně. Přeprava LNG od ostatních druhů se téměř neliší, není potřeba využívat žádnou novou technologii. Nákladní doprava se používá pro převoz do čerpacích stanic a zařízení nenapojených na potrubní systém zemního plynu. Přeprava LNG pomocí potrubního systému není příliš využívána, v roce 1970 byla provedena studie zabývající se touto možností. Studie zjistila, že se kapalina zahřívá vlivem tření a je třeba ji během toku ochlazovat. Takový potrubní systém je tedy výhodný pouze při přepravě za určitých situací a vzdáleností, většinou do 320 km. [1][7]

3.2 Lodní doprava

Lodě sloužící k převozu LNG lze rozdělit podle způsobu skladování do dvou základních kategorií: membránové nádrže a samostatně stojící nádrže. Samostatně stojící nádrže mají vlastní podporu a nejsou součástí trupu lodi, lze je rozdělit na 3 typy. [7]

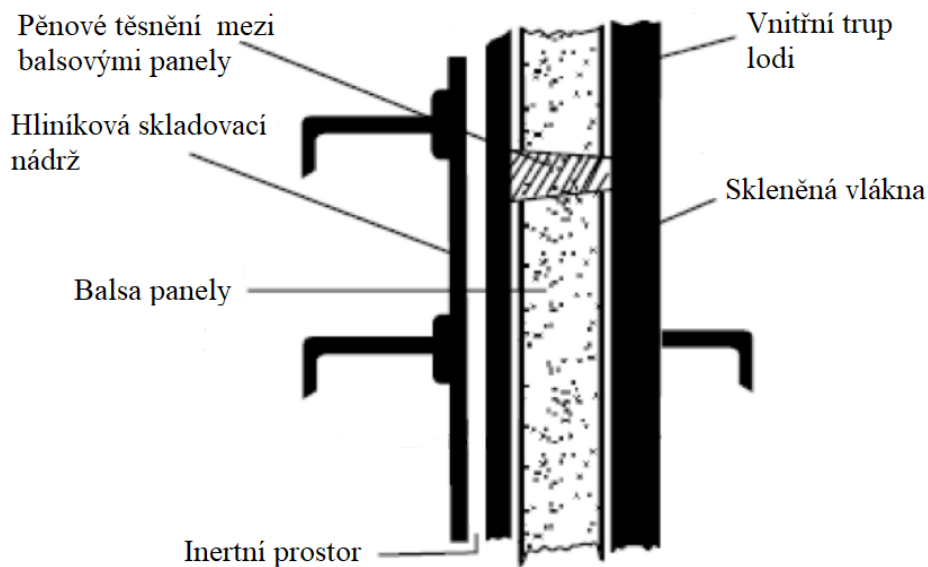
3.2.1 Samostatná nádrž typu A

Tyto nádrže jsou navrženy za použití tradiční lodní konstrukce. Obecné uspořádání lodí používající tento typ nádrží je téměř stejné jako u ropného tankeru. Nádrže se rozprostírají v určité délce vpřed a vzhůru po středu lodi, strojní zařízení a nástavba jsou na zadní části lodi. V nákladních nádržích není možné převážet balastní vodu, takže prostor pro ni je zajištěn zabudováním prostorů s dvojitým trupem, úložného prostoru a horních křídlových nádrží. [7]



Obr.č.11: Obecné uspořádání tankeru s nádržemi typu A [7]

Nejvýznamnějším znakem nádrží typu "A" je, že tyto nádrže musí mít druhotnou bariéru, aby při porušení nádrže obsáhla únik na alespoň 15 dní. Sekundární bariéra musí být úplnou bariérou takové kapacity, aby stačila udržet celý objem nádrže při jakémkoli úhlu náklonu. Tato sekundární bariéra se často skládá z prostorů v lodním trupu. [7]

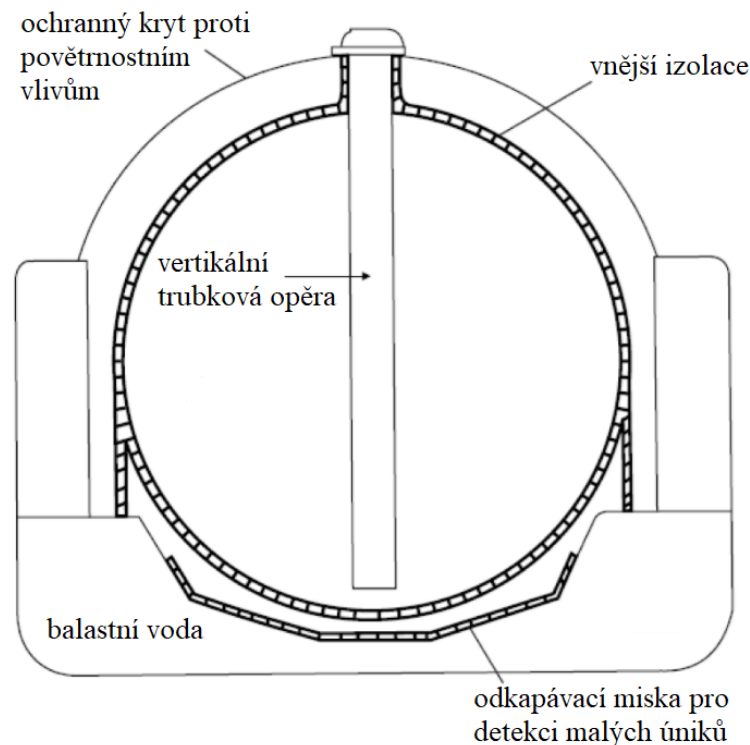


Obr.č.12: Integrace nádrže do vnitřní stěny trupu [7]

Obrázek č.12 ukazuje, jak je konstrukce hliníkové nádrže integrovaná do vnitřního trupu lodi. Vnitřní obložení trupu a hliníková nádrž jsou odděleny vrstvami z dřeva, skleněného vlákna a balzového panelu pro izolaci od vnějších teplot. Balsa panely jsou drženy společně překližkou na obou stranách, které jsou utěsněny pomocí pěnových těsnění. Inertní prostor široký 2 až 3 mm odděluje vnitřní vrstvu skleněných vláken od hliníkové desky. Tento prostor je určen pro izolaci a také umožňuje expanzi a kontrakci konstrukce nádrže. Tento typ nesvařované integrace činí tuto nádrž strukturálně nezávislou. [7]

3.2.2 Samostatná nádrž typu B

Nejčastějším uspořádáním nádrže typu "B" je Kvaerner-Mossova kulová nádrž, znázorněna na obr.č.13. Koncept konstrukce takovýchto nádrží má takovou strukturu, ve které může být trhлина detekována dlouho před skutečným selháním. To umožňuje časové rozpětí před skutečným selháním. Metody použité při konstrukci takovýchto nádrží zahrnují stanovení úrovní napětí při různých teplotách a tlacích pomocí prvotřídních analýz, stanovení únavové životnosti konstrukce nádrže a studium vlastností šíření trhlin. [7]



Obr.č.13: Kvaerner-Mossova kulová nádrž [7]

Konstrukce nádrže je sférického tvaru a je umístěna tak, že v lodním trupu je pouze polovina nebo větší část koule pod úrovní hlavní paluby. Vnější povrch nádrže je opatřen vnější izolací a část nádrže nad hlavní palubou je chráněna ochrannou vrstvou proti povětrnostním vlivům. Vertikální trubková opěrka je vedena z horní části nádrže ke spodní části. Jak je zřejmé z rozvržení, jakýkoliv únik v nádrži by způsobil, že se únik nahromadí v odkapávací misce. Ta je vybavena snímači teploty pro detekci přítomnosti LNG. To působí jako částečná sekundární bariéra. Flexibilní základy umožňují volné roztažení a kontrakci v závislosti na teplotních podmínkách. [7]

Níže jsou uvedeny výhody kulových Kvaerner-Mossových kulových nádrží [7]:

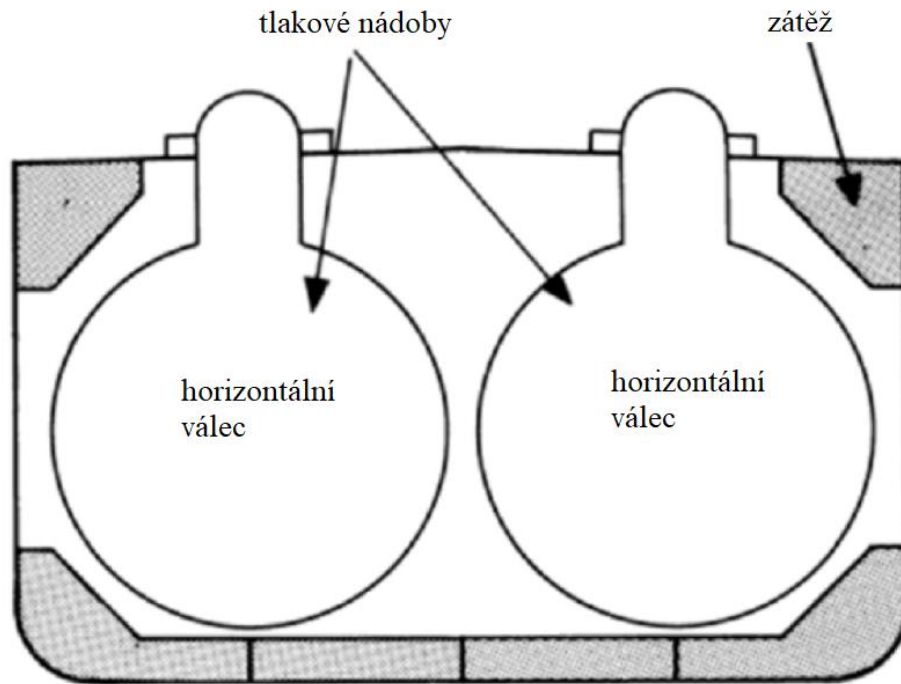
- Umožňuje prostor mezi vnitřním a vnějším trupem, což zajišťuje ochranu nákladu v případě poškození bočním nárazem.
- Sférický tvar umožňuje rovnoměrné rozložení napětí, čímž se snižuje riziko lomu nebo poruchy.
- Vzhledem k tomu, že v konstrukci je použita koncepce "Únik před poruchou", předpokládá se, že primární bariéra selže postupně a ne najednou. To umožňuje generování trhlin předtím, než se šíří a způsobí konečnou poruchu.

3.2.3 Samostatná nádrž typu C

Tyto nádrže jsou konstruovány jako kryogenní tlakové nádoby s použitím konvenčních principů tlakových nádob. Dominantním konstrukčním kritériem je tlak par. Návrhový tlak pro tyto nádrže je nad 2000 mbar. Nejčastější tvary těchto nádrží jsou válcové. [1] [4]

Obr.č.14 ukazuje uspořádání válcových nádrží uvnitř lodi. Válcové mohou být buď vertikálně nebo horizontálně namontovány, v závislosti na rozměrech a prostorových omezeních lodi.

Tyto typy nádrží nevyžadují druhotnou bariéru. Namísto toho, aby byl zjištěn únik nákladu z nádrží, je úložný prostor vyplněn inertním plynem nebo suchým vzduchem. Snímače umístěné v úložném prostoru mohou detekovat změnu složení inertního plynu nebo suchého vzduchu v důsledku úniku nákladu. [7]



Obr.č.14: Uspořádání válcových nádrží [7]

3.2.4 Membránová nádrž

Na rozdíl od samostatně stojících nádrží nejsou membránové nádrže samonosné konstrukce. Jejich hlavní bariérou tvoří tenká vrstva membrány (tloušťka 0,7 až 1,5 mm). Membrána je podpírána k vnitřnímu trupu izolací, která může dosahovat až 10 mm tloušťky. Vzhledem k jejich nesamonosnému charakteru nese vnitřní trup zatížení přenášené na nádrž. Tímto způsobem jsou expanze a kontrakce v důsledku tepelných výkyvů kompenzována tím, že nedochází k přenesu napětí na membránu samotnou. [7]

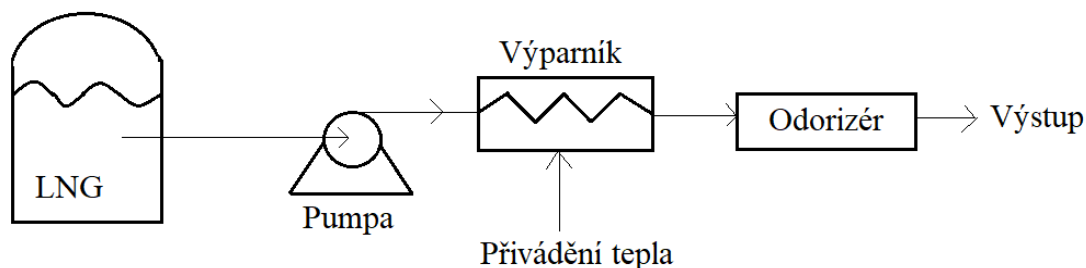
Často existují dvě vrstvy (primární a sekundární) izolace a membrány. Nejběžnější typy membránových nádrží jsou ty, které byly navrženy a vyvinuty dvěma francouzskými společnostmi Technigaz a Gaz Transport. Tehnigaz využívá konstrukci z nerezové oceli, která je konstruována s vlnitými plechy tak, že jeden list se může volně roztahovat nebo smršťovat nezávisle na sousedním plechu. Gaz Transport využívá invar jako primární a sekundární membránu. Invar má nízký koeficient tepelné roztažnosti, což způsobuje, že zvlnění je zbytečné. Izolace je obvykle vyrobena z materiálů, jako je vyztužený polyuretan. V membránových nádržích GTT je primární membrána vyrobena z vlnitého materiálu SUS 304 a sekundární membrána je vyrobena z lepidla Triplex. [7]

4 Opětovná zplynování LNG

Poslední krokem v celém procesu využití LNG je jeho opětovné zplynění. Dosahuje se ho pomocí integrálních nebo dálkových vytápěcích odpařovačů, navýšením tepla v okolní vodě nebo vzduchu. Cena takového systému je v porovnání s cenami ostatních částí LNG závodu relativně nízká, přesto by selhání nebo porucha na tomto zařízení znamenala ochromení celého závodu, musí se mu tedy věnovat dostatečná pozornost. [1]

Energie pro opětovné zplynění LNG je asi 40 % jeho hrubé výhřevnosti. Zplyňovací továrny jsou designovány pro práci pouze několik dní v roce, přesto musí pokrýt veškerou spotřebu elektrárny. Výrobní kapacitu lze rozdělit do více nezávislých sekcí. Každá z těchto sekcí může zpracovat část, nebo i celkový objem požadovaného plynu, díky tomu je zajištěna dostatečná spolehlivost výroby. Základní design těchto sekcí je podobný jak pro menší zatížení, tak i pro špičkové závody. Kapacita takových zařízení je ale mnohem větší, proto musí obsahovat další prvky, které zajistí požadovanou spolehlivost a výkon. [1]

Následující obrázek ukazuje zjednodušené schéma systému pro zplynování LNG. Kapalné LNG je nejdříve pumpováno do výparníku. K LNG je tam přiváděno teplo potřebné k odpaření vysokotlakého LNG a přehřívání plynu. Zemní plyn musí být poté z důvodu bezpečnosti odorizován. [1]



Obr. č. 15: Zjednodušený systém pro zplynování LNG

Jak bylo řečeno v minulém odstavci, při zplynování je ztraceno velké množství chladu. Problém využití tohoto chladu je zkoumán již dlouhou dobu, z ekonomického hlediska je ale obtížné najít vhodné řešení. Zde jsou dva možné způsoby:

- Použití chladu jako zdroje chlazení
- Použití práce tepelných oběhů, které jsou ochlazovány pomocí tohoto chladu

V roce 2005 existovalo kolem sta závodů na LNG, pouze čtyři z nich však dále využívaly tento chlad. [1]

5 Ekonomika

Rozdělení ceny procesu produkce LNG:

- Těžbě plynu a jeho převozu do zkapalňovacího zařízení připadá 15-20 % z celkové ceny.
- 30-45 % připadá samotnému zkapalnění a skladování, tak vysoká cena je způsobena přísnými pravidly pro design a bezpečnost zkapalňovacích zařízení
- Námořní doprava tvoří 10-30 % z ceny. Cena samotných tankerů za několik posledních desetiletí podstatně klesla, v polovině osmdesátých let stál tanker o 138 000 m³ asi 280 milionů dolarů, zatímco v roce 2003 to bylo jen 155 milionů dolarů.
- 15-25 % z celkové ceny tvoří náklady na distribuci, příjmový terminál, opětovné zplyňování a distribuci

Konkrétní cena LNG se řídí podle různých mechanismů a na jednotlivých světových trzích se liší. V roce 2015 byla cena 9,77\$ za MMBtu (BTU-British thermal unit, 1Btu je přibližně 1055 J).

Cena za výstavbu LNG infrastruktury za poslední roky podstatně vzrostla. Zatímco v letech 2000-2007 se pohybovala cena továrny na zkapalnění zemního plynu kolem 379\$ za tunu, v letech 2008-2015 to bylo již 807\$ za tunu. Ceny takových projektů se v závislosti na lokalitě, kapacitě množství nádrží, druhu zkapalňovacího procesu a ceně obsluhy velmi liší.[1][8]

6 Využití LNG

Jeho hlavní využití spočívá pohonu vozidel a lodí, ale do určité míry ho lze využít i v průmyslu.

6.1 LNG v průmyslu

Plyn se používá v průmyslových procesech pro energetické a tepelné procesy. Zatímco plynovody jsou nejčastějším způsobem dodávek, LNG nabízí příležitost pro podniky, které se nacházejí mimo síť zemního plynu, využívat tento zdroj energie. LNG navíc poskytuje flexibilitu společnostem připojeným k distribuční soustavě zemního plynu, kde lze prostřednictvím tohoto typu mechanismu dodávek lépe splnit dodatečné poptávkové nebo špičkové požadavky. [9]

6.2 LNG jako palivo

První plavidlo s LNG pohonem v Evropě byl trajekt v roce 1998 v Norsku, přičemž dnes je již 7 % veškeré lodní dopravy v tomto regionu poháněno LNG. Klíčovými hnacími prvky jsou nové ECA zóny (Emission Control Areas-zóny s kontrolou emisí) vytvořené v pobřežních a vnitrozemských vodních trasách. LNG je jeden z mála způsobů jak splnit přísné normy týkající se snižování emisí. [9]

U pozemní dopravy je situace podobná. Legislativa EU vyžaduje do roku 2020 snížení emisí skleníkových plynů z vozidel o 10 %. To vedlo k vývoji programu Blue Corridor pro podporu výstavby čerpacích stanic LNG a CNG v celé Evropě. Česká republika má několik významných předpokladů pro využití LNG. Hlavním důvodem je naše poloha ve středu Evropy, kvůli které přes naše území projíždí velká část dopravy přepravních firem. V současnosti je v Česku pouze jedna čerpací stanice na LNG. Národní akční plán čistá mobilita počítá s výstavbou nejméně pěti LNG stanic ve vzdálenosti nejdále 400 km od sebe a to do pěti let. [9] [10]

ZÁVĚR

Tématem této práce bylo sepsat rešerši o zkapalňování zemního plynu a následném nakládání s ním.

V první části práce jsem rozebral jednotlivé cykly používané pro zkapalňování plynů: Joule-Thomsonův cyklus, expanzní cyklus a kaskádový cyklus. Popsal jsem také jejich výhody a nevýhody.

V další kapitole jsem se zabýval skladováním již zkapalněného zemního plynu, a to jak podzemním, tak i nadzemním způsobem. Jednotlivé druhy nádrží popsals pomocí obrázků.

U transportu zkapalněného zemního plynu jsem se zaměřil hlavně na vodní dopravu pomocí tankerů, neboť je tento druh nejdůležitější.

Nakonec jsem popsals ekonomickou stránku věci a využití LNG, jeho pozici v České republice jsem z důvodu nedostatku kvalitních zdrojů informací popsals pouze stručně.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KIDNAY, A. J. a William Rutledge. PARRISH. Fundamentals of natural gas processing. Boca Raton: CRC Press, c2006. Mechanical engineering series (Boca Raton, Fla.), 200. ISBN 978-0-8493-3406-1.
- [2] In-Ground LNG Storage Tanks [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.netdecheck.com/en/lngtech/ug-tank/index.html>
- [3] Underground storage of LNG in mined rock cavern [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/289922546_Underground_storage_of_LNG_in_mined_rock_cavern
- [4] RATH Stefan a Krol Marian. Comparative Risk Assessment for Different LNG-Storage Tank Concepts [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.aidic.it/cet/13/31/018.pdf>
- [5] What is Rollover Condition in Gas Carrier Ships? [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <https://www.marineinsight.com/tech/what-is-rollover-condition-in-gas-carrier-ships/>
- [6] Rollover in LNG Storage Tanks [online]. [cit. 2018-05-20]. http://www.giignl.org/sites/default/files/PUBLIC_AREA/Publications/rollover_in_lng_storage_tanks_public_document_low-res.pdf
- [7] CHAKRABORTY, Soumya. Understanding The Design of Liquefied Gas Carriers [online]. [cit. 2018-05-20]. Dstupné z: <https://www.marineinsight.com/naval-architecture/understanding-design-liquefied-gas-carriers/>
- [8] IGU World LNG report 2016 [online]. 2016 [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: www.igu.org/download/file/fid/2123
- [9] LNG AS A FUEL [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://www.primalng.com/about-lng/benefits-of-lng-for-trucks>
- [10] Zkapalněný zemní plyn v dopravě [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/zpravy-z-tisku/zkapalneny-zemni-plyn-v-doprave>
- [11] Cryogenic above ground storage tanks [online]. [cit. 2018-05-20]. Dostupné z: http://www.gastechnology.org/Training/Documents/LNG17-proceedings/Storage-2-Jerome_Thiercault.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| Symbol | Veličina | Jednotka |
|-----------|---|----------------|
| μ | Joule-Thomsonův koeficient | - |
| T | Termodynamická teplota | K |
| V | Objem | m ³ |
| p | Tlak | Pa |
| c_p | Měrná tepelná kapacita při stálém tlaku | J/kgK |
| q | Měrné teplo | J |
| PE | Potenciální energie | J |
| KE | Kinetická energie | J |
| \dot{m} | Hmotnostní tok | kg/s |
| h | Entalpie | J |
| w | Práce | J |

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr.č.1: Inverzní křivka čistého metanu [1]
- Obr.č.2: Joule – Thomsonův zkapalňovací cyklus [1]
- Obr.č.3: Otevřený expanzní cyklus [1]
- Obr.č.4: uzavřený expanzní cyklus [1]
- Obr.č.5: Tří kapalinový kaskádový systém [1]
- Obr.č.6: Klasický dvou kapalinový kaskádový cyklus [1]
- Obr.č.7: Nádrž v Ohgishimě v Tokiu [2]
- Obr.č.8: Jedno-kontejnmentová nádrž [1]
- Obr.č.9: Dvou-kontejnmentová nádrž [1]
- Obr.č.10: Plně-kontejnmentová nádrž [1]
- Obr.č.11: Obecné uspořádání tankeru s nádržemi typu A [7]
- Obr.č.12: Integrace nádrže do vnitřní stěny trupu [7]
- Obr.č.13: Kvaerner-Mossova kulová nádrž [7]
- Obr.č.14: Uspořádání válcových nádrží [7]
- Obr. č. 15: Zjednodušený systém pro zplyňování LNG[1]