

ARGUMENTE CU PRIVIRE LA UTILIZAREA GAZELOR NATURALE LICHEFIATE

T. CRISTESCU¹ M. STOICESCU¹ D. STOIANOVICI¹

Abstract: *This work consists of aspects concerning the composition and some aspects related of liquefaction, vaporisation and burning liquefied natural gases (LNG). Also it emphasis the advantages and disadvantages of the utilization of these fuels in various domains.*

Key words: *liquefied natural gases, liquefy, vaporization, combustion.*

1. Compoziția gazelor naturale lichefiate

Atunci când există zăcăminte importante de gaze naturale, iar utilizatorii se află la distanță mare sau în astfel de condiții încât gazele nu pot fi transportate prin conductă, se recurge la lichefierea gazelor naturale. Gaze naturale lichefiate sunt frecvent denumite GNL sau în engleză LNG adică liquefied natural gas. Gazele naturale conțin în cea mai mare proporție metan; celelalte hidrocarburi care intră în compoziția gazului natural sunt hidrocarburi mai grele decât metanul. Condițiile de lichefiere sunt impuse de metan, datorită caracteristicilor termodinamice ale acestuia. Ca urmare, gazele naturale lichefiate înseamnă, de fapt, metan lichefiat.

Metanul face parte din categoria fluidelor criogenice, adică a substanțelor utilizate fie în ciclurile de răcire destinate obținerii temperaturilor foarte scăzute fie pentru realizarea lichefierii proprii.

Conform prescripțiilor tehnice ISCIR, metanul lichefiat și GNL sunt încadrate în grupa C, gaze lichefiate puternic răcite, metanul în categoria 7b, iar gazul natural în 8b, ca amestecuri de gaze inflamabile.

Gazele naturale lichefiate (GNL) se obțin prin lichefierea gazelor naturale la temperaturi scăzute, dar la presiune atmosferică (foarte puțin mai ridicată). Condițiile de lichefiere sunt dictate așadar de presiune, care trebuie să fie apropiată de cea atmosferică și de temperatura de saturație (vaporizare/lichefiere) corespunzătoare acestuia.

Parametrii critici ai metanului sunt: temperatura critică $t_{cr} = -82,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectiv $T_{cr} = 190,65\text{ K}$ și presiunea critică $p_{cr} = 46,29\text{ bar}$. La presiunea $p = 1\text{ atm}$, temperatura de vaporizare (lichefiere) este $t_v = -161,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectiv $T_v = 111,45\text{ K}$. Volumul ocupat de 1 kg de metan lichid, la presiunea $p=1\text{ atm}$ și temperatura $t = -161,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ este de 615,41 ori mai mic față de volumul ocupat de aceeași masă de metan, în stare de gaz, aflat la $p=1\text{ atm}$ și $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Depozitarea

Gazele naturale lichefiate se depozitează la presiunea absolută de cca 1,02 bar(cu puțin mai mare decât presiunea atmosferică). Temperatura la care sunt menținute gazele naturale lichefiate este

temperatura de saturație corespunzătoare presiunii de 1,02 bar, adică 111,195 K (-161,955°C); la acești parametri, volumul specific al lichidului este 0,00236448 m³/kg, iar densitatea este 422,94 kg/m³. La astfel de temperaturi, oțelurile devin fragile și de aceea recipientele destinate depozitării metanului lichid nu pot fi presurizate. Depozitele de capacități mari pentru GNL cuprind rezervoare care funcționează în regim izoterm, la temperaturi de saturație (vaporizare/lichefiere) corespunzătoare presiunii la care are loc stocarea. Denumirea de regim izoterm se referă la faptul că trebuie menținută o temperatură constantă, foarte coborâtă. Deși rezervoarele sunt prevăzute cu izolație frigorifică caracterizată prin coeficienți de conductivitate termică foarte coborâți, totuși are loc transfer de căldură de la mediul exterior, către fluidul cantonat în rezervoare. Căldura primită de gazul lichefiat conduce la vaporizarea unei cantități de lichid. Pentru menținerea constantă a presiunii în recipient, vaporii formați trebuie evacuați în permanență. Creșterea presiunii în rezervor pune în pericol funcționarea în condiții de siguranță a acestuia. La depozitele cu funcționare permanentă, cum sunt terminalele de primire a GNL, gazele din rezervoare, rezultate în urma vaporizării, sunt evacuate, comprimate și injectate în rețeaua de transport sau de distribuție. În cazul vaselor maritime de transport GNL, aceste gaze sunt utilizate drept combustibil în instalațiile de turbine cu gaze, aflate pe nave. La depozitele de conjunctură, care asigură necesarul de gaze în perioadele de vârf de consum, gazele rezultate în urma vaporizării unor cantități de gaz lichefiat sunt relichefiate și apoi introduse înapoi în rezervoare. Pentru asigurarea, în condiții cât mai bune, a mentenanței și a fiabilității, rezervoarele de depozitare GNL se construiesc pe

principiul dublei integrități. Acest principiu impune ca, scurgerile care pot să apară din cauza unei defecțiuni a rezervorului, în care este depozitat gazul lichid, să poată fi în totalitate reținute de un al doilea rezervor, independent construit, în exteriorul primului. În spațiul inelar dintre pereții rezervorului se montează izolația frigorifică.

Montarea rezervoarelor pentru depozitarea izotermă a gazelor lichefiate se efectuează:

- direct pe o fundație care se sprijină pe sol;
- pe o platformă de beton, înălțată față de sol cu ajutorul unor stâlpi de beton.

În primul caz, există pericolul ca, sub fundația de beton, să se acumuleze apă în sol, care, prin îngheț, cauzat de absorbția de căldură către fluidul din rezervor, să producă o lentilă de gheață care să deterioreze fundația și să pună în pericol integritatea rezervorului. Ca să se evite o astfel de situație, sub fundație, în sol, se montează elemente electrice de încălzire.

3. Transportul

Transportul gazelor naturale lichefiate se efectuează numai în regim izoterm, la temperaturi scăzute (cca. -162°C), corespunzătoare unei presiuni puțin mai ridicată decât presiunea atmosferică. Lichefiate în zonele producătoare, aceste gaze se transportă în țările consumatoare. Transportul gazelor naturale lichefiate se face, în cea mai mare măsură, cu mijloace navale, deoarece între locația producătorilor și cea a consumatorilor sunt distanțe foarte mari. Navele care transportă GNL sunt denumite metaniere, au o construcție specială și au exclusiv această destinație.

În transportul GNL, sunt utilizate numai recipiente izoterme. De cele mai multe ori, sistemele de recipiente de pe navele de transport izoterm nu sunt prevăzute cu instalații de comprimare și de relichefiere a

vaporilor generați de căldura primită de gazul lichefiat, de la mediul exterior. Gazele combustibile, rezultate din vaporizarea lichidului, sunt utilizate drept combustibil în instalațiile de tracțiune ale navei. Prin vaporizarea unei fracțiuni din lichid, se consumă căldura absorbită din mediul exterior și astfel se menține temperatura coborâtă necesară menținerii regimului izotastă erm. Frațiunea de gaz care se vaporizează este $0,18...0,3 \% /zi$, din încărcătură. Recipientele instalate pe navele de transport pot fi în formă de sferă, cilindru, prismă sau cilindri orizontali intersectați pe generatoare (lobi). Ele sunt construite, ca și rezervoarele staționare, amplasate suprateran, pe principiul dublei integrități. La proiectarea recipientelor amplasate pe navele care transportă gaze lichefiate se au în vedere două variante:

- recipiente tip membrană, care au pereții subțiri, structura lor de rezistență fiind reprezentată de cea a navei; pereții membrană au un număr mare de suportți legați de structura navei;
- recipiente autoportante, la care pereții rezervorului asigură rezistența acestora.

Transportul naval al GNL impune măsuri deosebite de siguranță. Câteva dintre numeroasele reguli care trebuie respectate sunt:

- dotarea rezervoarelor cu supape de siguranță;
- impunerea unor viteze maxime admisibile de deplasare a navei pe apă, respectiv în rada porturilor sau în apropierea acestora;
- dotare navelor cu mijloace de prevenire și stingere a incendiilor;
- obligativitatea de a exista pe navă o rezervă de gaz inert (azot lichid sau generator de gaz inert);
- interzicerea circulației navelor încărcate parțial etc.

Terminalele de încărcare și de descărcare a GNL sunt amenajări complexe, care sunt proiectate și construite pentru expedierea, respectiv primirea unei cantități precizate de GNL, de o calitate de asemenea impusă. La transportul GNL de la un anumit terminal de încărcare, la un terminal anumit de descărcare se utilizează, de regulă, aceleași vase de transport.

4. Relichefierea

Stocarea și transportul gazelor lichefiate, în cazul de față metanul lichid, pun problema pătrunderii căldurii prin izolație și ca urmare o parte din lichid se vaporizează. Ca urmare se impune relichefierea. Instalațiile de relichefiere sunt de două tipuri: cu condensare totală și cu condensare parțială. La instalația pentru relichefiere totală, agentul de răcire este azotul, iar la ce de relichefiere parțială ciclul frigorific este realizat chiar cu gazul metan, care este comprimat și apoi, după o răcire prealabilă este laminat, lichidul fiind reîntors în tanc. Cota parte din metanul care nu se lichefiază este comprimată și dirijată spre focare, unde este arsă pentru a produce energia necesară deplasării navei maritime.

5. Vaporizarea

Sub aspect practic, prin vaporizarea GNL se înțelege de fapt trecerea gazului lichid, aflat la temperatura de vaporizare (lichefiere) de $t_v = -161,7 ^\circ\text{C}$, corespunzătoare presiunii $p = 1 \text{ atm}$, la starea de gaz, urmată de încălzirea gazului până la temperatura mediului ambiant. Cele două procese decurg izobar, dacă se neglijează pierderile de presiune. În cursul vaporizării și a încălzirii izobare, sistemul, în speță gazul lichefiat, primește căldură din exterior. Căldura primită de $m = 1 \text{ kg}$ de metan lichefiat, pentru a ajunge în starea de gaz destinat utilizatorilor, se calculează cu relațiile:

- pentru vaporizarea izobar – izotermă,

$$q_{vap} = h'' - h' = r \quad (1)$$

- pentru încălzirea izobară,

$$q_{inc} = h_{consum} - h'' \quad (2)$$

Când evoluează un debit masic \dot{m} de gaz lichefiat, fluxul termic primit de fluid se obține din relațiile:

$$\dot{Q}_{primit} = \dot{m}(q_{vap} + q_{inc}) = \dot{m}(r + h_{consum} - h'') \quad (3)$$

sau

$$\dot{Q}_{primit} = \dot{m}(h_{consum} - h') \quad (4)$$

Pentru vaporizarea gazului natural lichefiat se utilizează:

- instalații care funcționează în regim permanent; acestea sunt amplasate în cadrul terminalelor de primire din import a gazului lichefiat. După vaporizare, gazul natural este introdus în rețeaua de transport și de distribuție.
- instalații cu funcționare intermitentă; sunt amplasate în cadrul instalațiilor care preiau vârfurile de consum, de obicei în sezonul cu temperaturi scăzute.

La alegerea unei instalații de vaporizare se ține seama de o serie de factori, printre care reglementările privind protecția mediului și existența unui agent termodinamic ieftin, cât mai puțin poluant și disponibil în cantitate mare.

Instalațiile de vaporizare pot fi:

- cu combustie inversată, la care gazele combustibile ard în prezența aerului și gazele de ardere rezultate barbotează în apa din vas. Astfel, are loc transferul de căldură de la gazele de ardere, prin intermediul apei, către gazele lichefiate, care se vaporizează.
- cu fluid intermediar, care cuprinde un circuit închis, în care agentul

termodinamic este propanul și două circuite deschise, unul de gaz lichefiat care se vaporizează și celălalt de apă de răcire (apa de râu sau de mare).

- vaporizare directă cu apă, care cuprinde un schimbător de căldură cu fascicul vertical de țevi cu aripioare longitudinale; prin țevi, de jos în sus, circulă gazul lichefiat, care se vaporizează, iar de-a lungul țevilor, în contracurent, apa de râu sau de mare. Parametrii de lucru sunt astfel aleși încât să se evite înghețarea apei, iar gazul natural să fie evacuat la temperatura mediului ambiant.

Pentru vaporizarea gazului natural lichefiat ar putea fi folosit condensatorul unei centrale termoelectrice, unde vaporii de apă evacuați din turbină se condensează și cedează căldură, preluată de gazul lichefiat, care se vaporizează.

Gazeificarea metanului lichid poate fi utilizată și ca un potențial generator de frig, ceea ce ar fi o cale de creștere a eficienței energetice. Se dau ca exemple:

- utilizarea metanului lichid ca agent de răcire într-o instalație de producere a altui gaz lichefiat;
- cuplarea unei instalații de vaporizare a GNL cu un depozit frigorific.

De subliniat că vaporizarea unor cantități mari de gaz natural lichefiat duce la plouarea mediului, prin frigul produs.

Exemplu numeric:

Căldura primită de $m = 1$ kg de metan lichefiat, aflat la $p = 1$ atm și $t_v = -161,7$ °C pentru a ajunge în starea de gaz, destinat utilizatorilor, adică la temperatura de $t = 20$ °C, se calculează cu relațiile:

- pentru vaporizarea izobar – izotermă,

$$q_{vap} = h'' - h' = r = 548 \text{ kJ/kg}$$

- pentru încălzirea izobară,

$$q_{inc} = h_{consum} - h'' = 380 \text{ kJ/kg}$$

Rezultă:

$$q_{\text{primit}} = 928 \text{ kJ/kg} \quad .$$

6. Proprietăți legate de ardere

Puterea calorică este căldura dezvoltată prin arderea completă, cu aerul minim necesar, a unității de cantitate de combustibil; putere calorică inferioară H_i , este valoarea considerată în cazul în care, gazele de ardere sunt evacuate astfel încât vaporii de apă pe care îi conțin să se afle în stare gazoasă.

Temperatura teoretică de ardere este, prin definiție, temperatura maximă pe care o ating gazele rezultate din ardere, atunci când arderea este completă, se desfășoară cu aerul minim necesar, $\alpha = 1$, și nu au loc disipări de căldură.

Limite de inflamabilitate (limite de explozie) delimitează domeniul în care se produce explozia unui gaz inflamabil, cuprins între limita inferioară și limita superioară, exprimate în procente în volum de gaz în amestec cu aerul, la care are loc arderea. În tabelul 2 sunt prezentate limitele de inflamabilitate în aer ale GNL (metan) și ale combustibililor gazoși din amestecul GPL.

Temperatura de inflamabilitate sau punctul de inflamabilitate este temperatura cea mai joasă la care un produs, într-un aparat în condiții standardizate, dă naștere la o cantitate suficientă de vaporii care, împreună cu aerul, să formeze un amestec combustibil ce se aprinde în contact cu o flacără. Punctul de inflamabilitate dă indicații în privința pericolului de explozie și de incendiu. La presiuni mai mici decât 50mmHg, gazele naturale nu mai formează amestecuri explozibile cu aerul. Limitele de explozie se restrâng, când sunt prezente gaze inerte (azot sau dioxid de carbon). Când concentrația de gaz inert depășește o anumită limită, explozia nu mai are loc. De aceea, gazele inerte se folosesc pentru

purjarea unor instalații industriale, înainte de punerea lor în funcțiune.

Temperaturile de ardere, de autoaprindere și de inflamabilitate nu sunt constante fizico-chimice ale hidrocarburilor ușoare, ele depinzând de forma, volumul și starea pereților vasului în care se efectuează determinarea, de natura materialului din care este confecționat vasul și de alți factori.

7. Argumente pro-utilizarea gazelor naturale lichefiate

La nivel mondial, se utilizează GNL, drept combustibil, în țările puternic dezvoltate. La noi în țară nu este utilizat gazul natural lichefiat.

GNL este un combustibil cu o mare puritate, care conține numai metan.

Prin lichefiere, volumul gazului scade foarte mult, de cca 600 de ori.

Temperatura de autoaprindere a gazelor care compun GPL, adică a propanului, 466 °C, și a butanului, 430 °C, este mai mare față de cea a benzinei 245 °C, respectiv a motorinei, 250 °C, dar este mai mică față de cea a metanului, 537 °C.

Puterea calorică inferioară a GNL este de 49949 kJ/kg, mai mare decât a GPL, la care valorile sunt cuprinse în intervalul 45 720...46 348 kJ/kg,

8. Argumente contra utilizării gazelor naturale lichefiate

În cazul gazelor care se caracterizează prin faptul că temperatura critică este mai mică decât temperatura mediului ambiant, $t_{cr} < t_{am}$, lichefierea se poate realiza numai prin răcirea prealabilă a gazului. Rezultă că lichefierea metanului se realizează cu mai mare dificultate față de cazul GPL, care este un amestec de propan-butan.

Limitele de explozie, în amestec cu aerul, ale metanului, care sunt cuprinse în intervalul 5...15%, sunt superioare față de

celor ale GPL(1,86...9,5). Producerea, transportul, depozitarea, distribuția și comparativ cu GPL.

Proprietăți de ardere ale GNL (metan) și ale gazelor care compun GPL. Tabel 1.

Gazul	Densitate	Temperatura teoretică de ardere	Temperatura de autoaprindere	Puterea calorică inferioară	
	ρ [kg/m ³ _N]	t_t [°C]	t_a [°C]	H_i [kJ/kg]	H_i [kJ/m ³ _N]
Metan	0,717	2040	537	49949	35797
Etan	1,356	2050	510	47436	64351
i- butan	2,668	2117	430	45594	121627
n- butan	2,703	2117	430	45720	123552
Propan	2,019	2107	466	46348	93575

Limitele de explozie în aer ale GNL (metan) și ale combustibililor gazoși din amestecul GPL Tabel 2.

Gazul	Limita de inflamabilitate în aer	
	min., %	max., %
Metan	5	15
Etan	3,2	12,5
Propan	2,37	9,5
Butan	1,86	8,4
Pentan	1,4	7,8

De asemenea transportul, depozitarea, reliefierea și vaporizarea GNL sunt operațiuni complicate în comparație cu transportul și depozitarea metanului gazos. La vaporizarea metanului lichid se dezvoltă cantități mari de frig, cu impact negativ asupra mediului exterior.

Depozitarea, transportul și utilizarea GNL impun, mai mult decât în cazul altor combustibili, respectarea unor proceduri operaționale speciale, privind fiabilitatea, protecția muncii, prevenirea și stingerea incendiilor. Accidentele în instalațiile care folosesc sau manevrează acest combustibil se pot produce din cauza unor defecte mecanice, a unor greșeli de exploatare, erori de proiectare, modificări de proces, catastrofe naturale, sabotaje etc.

8. Concluzii

Gazele naturale lichefiate reprezintă o alternativă în asigurarea combustibilului necesar arderii, în scopul producerii căldurii.

GNL au o puritate ridicată, fiind de fapt metan.

Aceste gaze fac parte tot din categoria combustibililor poluanți, deoarece în urma arderii rezultă gaze cu efect de seră.

Lichefierea, transportul, depozitarea, reliefierea și vaporizarea gazelor naturale lichefiate implică procese termodinamice cu risc mare de accidente.

La vaporizarea unor cantități mari de GNL rezultă cantități mari de frig, cu efect poluant important.

Lista de notații H – puterea calorică, J/kg; J/m^3_N h - entalpia masică, J/kg q - căldura masică, J/kg

•

 \dot{Q} - flux termic, W

•

 m - debit masic, kg/s p – presiunea, Pa, bar r - căldura latentă specifică de vaporizare, J/kg t – temperatura Celsius, °C**Litere grecești** α – coeficient de exces de aer, ρ – densitate (masa volumică), kg/m^3 **Simboluri** a -autoaprindere $consum$ - la consumator i - inferior inc -încălzire

I-lichid saturat

II- vapori saturați uscați

 $primit$ - necesar încălzirii și vaporizării t -teoretic vap - vaporizare**Bibliografie**

1. Cristescu, T.: *Proprietăți termice ale zăcămintelor de hidrocarburi*. Ploiești Editura Universal Cartfil, 1998.
2. Cristescu, T.: *Temotehnica*, Editura Universității din Ploiești, 2004.
3. Cristescu, T., Stoicescu, M., Stoianovici, D.: *Liquefied Petroleum Gases Utilisation: An Assesment*, Buletin UPG, Vol. LX, Nr. 4A, Ploiești, 2008.
4. Drug, V., Ungureanu, O.: *Transportul gazelor naturale*, București. Editura Tehnică, 1972.
5. Hera, D.: *Criogenie tehnică*, București. Editura Matrix Rom, 2002.
6. Jones, J., B., Dugan, R., E.: *Engineering Thermodynamics*. New Jersey. Prentice Hall, Englewood Cliffs, , 1996.
7. Olteanu, B., Stirimin, Șt., Valter, P., ș.a.: *Hidrocarburi gazoase și lichefiate*. București. Editura Tehnică, 1994.
8. Raznjevic, K., *Tabele și diagrame termodinamice*. București. Editura Tehnică, 1978
9. Stamatescu, C., Peculea M., Radcenco, V.ș.a.: *Criogenie tehnică*. București. Editura Tehnică, 982.
10. Winterbone, D., E.: *Advanced Thermodynamics for engineers*. Oxford. Butterworth Heinemann, 1997.
11. Wylen, G., Sonntag, R., Borgnakke, C.: *Fundamentals of classical thermodynamics*. New York. John Wiley and Sons, Inc., 1994.
12. *** C27-85, *Prescripții tehnice pentru recipiente cisterne, recipiente containere și butoaie metalice pentru gaze comprimate, lichefiate sau dizolvate sub presiune*, Inspecția pentru cazane, recipiente sub presiune. și instalații de ridicat (ISCIR), Oficiul de informare documentară, nr. 6, 1985.

