

На правах рукописи

Стриженов Евгений Михайлович

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ
АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА**

**Специальность 05.04.03 - Машины и аппараты, процессы холодильной и
криогенной техники, систем кондиционирования и жизнеобеспечения**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук



Москва – 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (МГТУ им. Н.Э. Баумана).

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Жердев Анатолий Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Толмачев Алексей Михайлович
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

кандидат технических наук
Потапов Сергей Владимирович
Общество с ограниченной ответственностью
«АКЕЛА-Н»

Ведущая организация: ПАО «Криогенмаш»

Защита состоится «15» июня 2016 года в 14.30 на заседании Диссертационного совета Д 212.141.16 в МГТУ им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, Лефортовская наб., д. 1, корпус «Энергомашиностроение».

С диссертацией до защиты можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайте www.bmstu.ru.

Ваши отзывы в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по указанному адресу: 105005, г. Москва, ул. 2-ая Бауманская, д.5. Ученому секретарю диссертационного совета Д 212.141.16.

Автореферат разослан «___» апреля 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.141.16
кандидат технических наук, доцент



Колосов М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На сегодняшний день актуальной задачей является постепенное сокращение использования нефти и переход на альтернативные виды топлива, среди которых особое место занимает природный газ и составляющий его основу метан. Он дешевый в странах, занимающихся его добычей, в том числе в РФ, с точки зрения экологии относительно безопасный и уже повсеместно используется в качестве топлива.

Основным препятствием для использования природного газа (метана), в частности на транспорте, является несовершенство систем хранения. На сегодня основное распространение получили системы сжатого (компримированного) газа (КПГ): природный газ сжимается до давления 20 МПа и выше и закачивается в баллоны. Основными недостатками являются малое количество запасаемого газа (от 220 до 260 м³(н.т.д.)/м³ сосуда, где 1 м³(н.т.д.) – 1 м³ газа при нормальных температуре 20 °С и давлении 101325 Па) и повышенные требования безопасности, что ограничивает их применение в пределах городов. Другим распространенным способом является хранение в сжиженном состоянии (СПГ – сжиженный природный газ). Система отличается значительным количеством запасаемого метана (от 470 до 570 м³(н.т.д.)/м³), однако дороже и требует более высоких мер безопасности, связанных с дренажем испаряющегося метана, теплоизоляцией и высокой плотностью испаряющегося (холодного) метана, который стелется по земле.

Для использования в городских условиях целесообразны более безопасные условия заправки и хранения, которые обеспечивают адсорбционные системы аккумулирования. Системы отличаются пониженным давлением (по сравнению с КПГ) и адсорбированным («связанным») состоянием, что существенно уменьшает скорость выхода газа при разгерметизации.

Данная работа посвящена исследованию аккумулирующих и энергетических характеристик ряда адсорбентов, пригодных для использования в адсорбционных системах хранения. В работе анализируются различные способы повышения эффективности адсорбционного аккумулирования, как за счет выбора адсорбента, так и за счет энергосберегающей организации процесса заправки и подбора режимов аккумулирования/хранения.

Цель работы. Целью работы является исследование свойств адсорбционных систем аккумулирования природного газа (метана) с целью повышения их эффективности.

Основные задачи:

1. Экспериментальное исследование адсорбции метана на ряде углеродных микропористых адсорбентов различного происхождения и структурно-энергетических характеристик в широких областях давлений и температур (от 0 до 25 МПа и от 178 до 360 К), включающих и докритическую, и сверхкритическую область равновесного газа; определение

термодинамических свойств данных адсорбентов на основе полученных результатов.

2. Определение термодинамических свойств адсорбционных систем и обобщение результатов в номограммы, применимые для расчетов процессов в адсорбционных системах.

3. Анализ аккумулирующих и энергетических характеристик охлаждаемых и неохлаждаемых адсорбционных систем.

4. Анализ применения многоступенчатой заправки (с помощью нескольких уровней давления) для повышения энергоэффективности адсорбционных систем.

Научная новизна:

1. Впервые получены экспериментальные данные по адсорбции метана в широкой области давлений (от 0 до 25 МПа) и температур (от 178 до 360 К), включающей докритическую и сверхкритическую области равновесного газа, на ряде микропористых углеродных адсорбентов, различающихся происхождением и структурно-энергетическими характеристиками.

2. Проведена оптимизация параметров состояния адсорбционной системы аккумулирования метана по адсорбционной активности метана на исследованных адсорбентах.

3. Впервые построены термодинамические номограммы в интервалах температур от 180 до 400 К и давлений от 100 Па до 25 МПа, позволяющие рассчитывать основные процессы в адсорбционных системах аккумулирования метана.

4. Впервые термодинамически обосновано применение низких температур для повышения энергоэффективности характеристик адсорбционных систем аккумулирования метана, а также для понижения давления заправки.

Практическая значимость работы:

1. Результаты экспериментального исследования адсорбции метана на ряде углеродных адсорбентов применимы для разработки стационарных и мобильных хранилищ природного газа на основе адсорбционных технологий.

2. Предложена и обоснована технология многоступенчатой заправки (на разных уровнях давлений) адсорбционной системы, обеспечивающей существенную экономию затраченной энергии; указаны области эффективного применения.

3. Сформулированы рекомендации по выбору способа хранения природного газа (метана) (сжатый газ или адсорбционная система аккумулирования), типа и режимов заправки, числа ступеней заправки и возможности охлаждения.

Внедрение результатов работы.

Результаты работы использовались для выполнения научно-исследовательской работы в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-

технического комплекса России на 2007-2013 годы» по теме «Разработка технических основ и создание энергосберегающей адсорбционной системы питания автомобилей природным газом (метаном) для эксплуатации в условиях города» (Государственный контракт № 16.516.12.6006 от 23.09.2011 г.).

Предложенные в рамках работы технологии многоступенчатой и низкотемпературной заправки легли в основу выполняемого в МГТУ им. Н.Э. Баумана проекта в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» по теме: «Разработка и исследование адсорбционной системы аккумулирования природного газа с повышенной пожаровзрывобезопасностью и энергоэффективностью» (Соглашение № 14.577.21.0125 о предоставлении субсидии от 20.10.2014 г.).

Достоверность и обоснованность полученных результатов.

Достоверность полученных экспериментальных данных подтверждается применением аттестованных измерительных средств, апробированных методик измерения, воспроизводимостью и хорошим соответствием результатов, получаемых различными экспериментальными методами на различных установках, а также использованием классических термодинамических зависимостей.

На защиту выносятся:

1. Результаты экспериментального исследования равновесной адсорбции метана на ряде активных углей различного происхождения и структурно-энергетических характеристик в широком диапазоне давлений (до 25 МПа) и температур (от 178 до 360 К).

2. Номограммы термодинамических свойств адсорбционных систем аккумулированного метана, основанных на исследованных адсорбентах.

3. Результаты анализа эффективности неохлаждаемой и охлаждаемой адсорбционной системы аккумулирования метана; рекомендации по выбору оптимальных областей давлений и температур заправки на основе различных критериев.

4. Результаты анализа применения многоступенчатой заправки для повышения эффективности адсорбционных систем аккумулирования метана.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих конференциях: на XIV Всероссийском симпозиуме «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, 2010); на второй Международной научной конференции «Промышленные газы» (Москва, 2011); на XI Международной конференции «Современные проблемы адсорбции» (Москва, 2011); на III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы (Москва, 2012), на Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, 2014), на II Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, 2015).

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментальных исследований адсорбции, обработке результатов, в построении расчетных термодинамических номограмм адсорбционных систем с исследованными адсорбентами, а также в предложении, обосновании и анализе различных способов повышения эффективности адсорбционных систем.

Публикации: по результатам диссертации опубликовано 5 научных статей в журналах, рекомендуемых ВАК, 1 доклад, тезисы докладов – 5.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 224 страницах текста, содержит 66 рисунков, 14 таблиц и список литературы из 202 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведен краткий обзор систем хранения природного газа (метана), приведены основные достоинства и недостатки. Показана актуальность исследования адсорбционных систем. Намечены цель и задачи исследования, перечислены основные результаты работы, дана оценка их научной новизны и практической значимости.

В первой главе рассмотрены основные соотношения для определения адсорбции, а также термодинамических свойств адсорбционных систем. Выполнен краткий обзор экологических и экономических преимуществ применения природного газа (метана) в качестве транспортного топлива.

Выполнен обзор экспериментальных и теоретических исследований адсорбции природного газа (метана) на адсорбентах различного происхождения: на активных углях, углеродном волокне, углеродных нанотрубках, силикагелях, цеолитах, металлоорганических адсорбентах и др. Преимущественными являются активные угли, дешевые и емкие по метану.

С 2000-ого года активизировались работы по синтезу новых адсорбентов для аккумуляции метана. Этому процессу поспособствовали результаты работы, выполненной по заказу Министерства энергетики США (Department of energy – DOE), в которой были синтезированы адсорбционные блоки с заданной эффективностью – количеством газа $150 \text{ м}^3(\text{н.т.д.})/\text{м}^3$ при 3,5 МПа и 25 °С. Эта работа стала ориентиром для последующих работ, причем уровень эффективности постепенно увеличивался – со 180 до $263 \text{ м}^3(\text{н.т.д.})/\text{м}^3$. Последняя величина на сегодняшний день недостижима. Существующие промышленные адсорбенты обеспечивают около $100 \text{ м}^3(\text{н.т.д.})/\text{м}^3$ при 3,5 МПа и 25 °С.

Проведенный обзор работ показал, что к настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по адсорбции метана на различных адсорбентах. Однако большинство исследований адсорбции проводилось при комнатной температуре и низких давлениях до 3,5 МПа. Практические задачи и оптимизация режимов требует данных по адсорбции в широких интервалах температур и более высоких давлениях. Вопросы заправки и десорбции, выделения и поглощения теплоты адсорбции, кинетики адсорбции, наличия примесей в природном газе, цикличности заправки и т.п. рассмотрены в редких

работах и остаются малоизученными. При этом в литературе недостаточно сведений по энергоэффективности адсорбционных систем аккумулирования.

На основании проведенного анализа была поставлена цель работы, сформулированы задачи исследования, выбраны и обоснованы методы решения поставленных задач.

Во второй главе представлены объекты исследования (метан и адсорбенты), а также приведена методика определения адсорбции природного газа (метана) в различных диапазонах давлений и температур.

Структурно-энергетические характеристики выбранных шести адсорбентов определены по изотерме адсорбции стандартного пара бензола при 298 К при помощи Теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина. Все применяемые активные угли – промышленные (АУ-4, АУ-5, АУ-6 – произведенные в РФ, АУ-1, АУ-2, АУ-7 – иностранные). В качестве адсорбата использовали метан марки ВЧ чистотой не менее 99,98 %.

В основе измерения адсорбции лежит измерение количества или массы адсорбируемого газа образцом адсорбента, предварительного регенерированного при температурах от 280 до 350 °С и давлении от 0,1 до 1 Па. Для устранения большинства методических погрешностей, включая калибровку стенда, проводилось дополнительное модельное измерение с макетом из кварца или меди, объем которого равнялся сумме объемов микропор и «углеродного скелета» образца адсорбента.

Для определения адсорбции [ммоль/г] использовалось следующее выражение:

$$a = \frac{N - N_M}{m_o} = \frac{m - m_M}{\mu \cdot t_o}, \quad (1)$$

где N и N_M – количества газа в ампуле с адсорбентом и с макетом соответственно;

m и m_M – измеряемые массы газа в ампуле с адсорбентом и с макетом;

μ – молярная масса метана;

t_o – масса регенерированного образца адсорбента.

Измерения производились на трех установках, расположенных в ФГБУН Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН):

1) Равновесные величины адсорбции метана в интервалах давлений от 0,2 до 25 МПа и температур от 300 до 360 К измеряли объемно-весовым методом на весовой адсорбционной установке путем измерения массы заполняемой метаном ампулы с адсорбентом или макетом согласно (1).

2) Равновесные величины адсорбции метана в интервалах давлений от 5 Па до 0,1 МПа и температур от 178 до 360 К измеряли гравиметрическим (весовым) методом на адсорбционной вакуумной установке по изменению массы образца адсорбента, при этом макет не требовался ($m_M=0$).

3) Равновесные величины адсорбции метана в интервалах давлений от 0,1 до 6,0 МПа и температур от 178 до 360 К измеряли на универсальной

адсорбционно-дилатометрической установке объемным методом путем подачи в ампулу известных объемов газа из калибровочного объема.

Погрешности измерения зависят от области давлений и температур, но при этом абсолютная погрешность во всех экспериментах не превышала 0,083 ммоль/г, а относительная погрешность изменялась от 0,1 до 4,2 % (меньшее значение при более высоких давлениях).

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований адсорбции метана на шести адсорбентах.

На Рисунке 1 приведены изотермы адсорбции (совпадающие с изотермами десорбции в силу обратимости процессов) метана на адсорбенте АУ-1. Изотермы в координатах $a - \ln P$ имеют s-образный вид и в области средних заполнений практически линейны. С ростом температуры изотермы почти симбатно сдвигаются в область высоких температур.

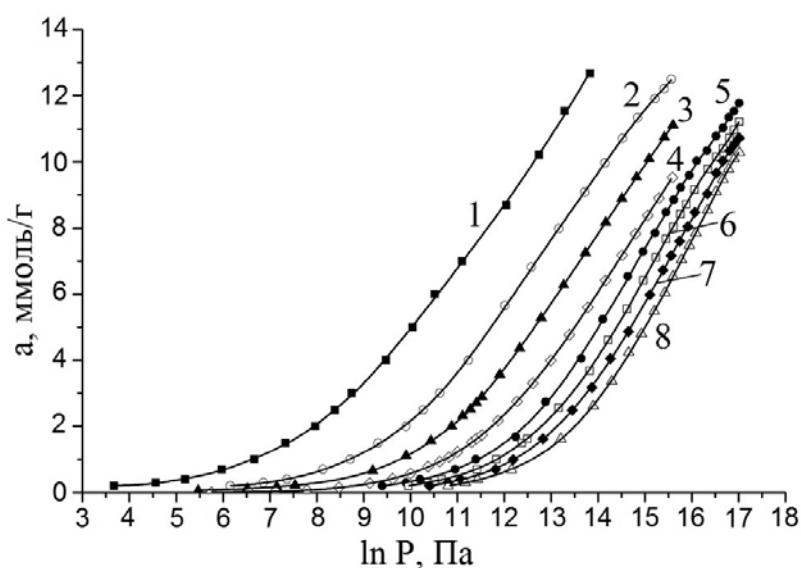


Рисунок 1.
Изотермы адсорбции метана на углеродном адсорбенте АУ-1
1 – 178 К; 2 – 216 К;
3 – 243 К; 4 – 273,15 К;
5 – 300 К; 6 – 320 К;
7 – 340 К; 8 – 360 К;
символы –
экспериментальные
данные; линии –
аппроксимационные
кривые

По результатам измерений адсорбции метана были определены изостеры адсорбции, т.е. линии постоянной адсорбции ($a = const$), которые в координатах $\ln P - 1/T$ хорошо аппроксимируются прямыми. Полученные изостеры удобны для определения равновесных адсорбции a давлений P при практически любой температуре T , что и обуславливает практическую ценность изостер.

Для расчета термодинамических свойств адсорбента и адсорбционной системы используется понятие мольной дифференциальной изостерической теплоты адсорбции, которая определяется как разность между мольной энтальпией равновесного газа h_g и дифференциальной мольной изостерической энтальпией системы «адсорбент – адсорбат» $(\partial h_l / \partial a)_T$. В случае, когда не учитывается деформация адсорбента (адсорбционно-стимулированная или температурная), мольная дифференциальная изостерическая теплота адсорбции определяется из результатов измерения адсорбции согласно выражению:

$$q_{st} = h_g - \left(\frac{\partial h_l}{\partial a} \right)_T = -R \cdot Z \cdot \left(\frac{\partial (\ln P)}{\partial (1/T)} \right)_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \cdot v(a), \quad (2)$$

где Z – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P , температуре T ;

R – универсальная газовая постоянная;

$\nu(a) = V_I / m_o$ – удельный объем адсорбционной системы «адсорбент – адсорбат», приведенный к массе регенерированного адсорбента m_o ;

V_I – объем системы «адсорбент – адсорбат» (сумма объемов «углеродного скелета» адсорбента и объема его микропор);

a – равновесная величина адсорбции при данных давлении и температуре.

На Рисунке 2 приведена зависимость мольной дифференциальной изостерической теплоты адсорбции метана на адсорбенте АУ-1 от адсорбции. Форма кривых определяется взаимодействием молекул метана на начальном участке с адсорбционными центрами и отталкиванием молекул при больших заполнениях.

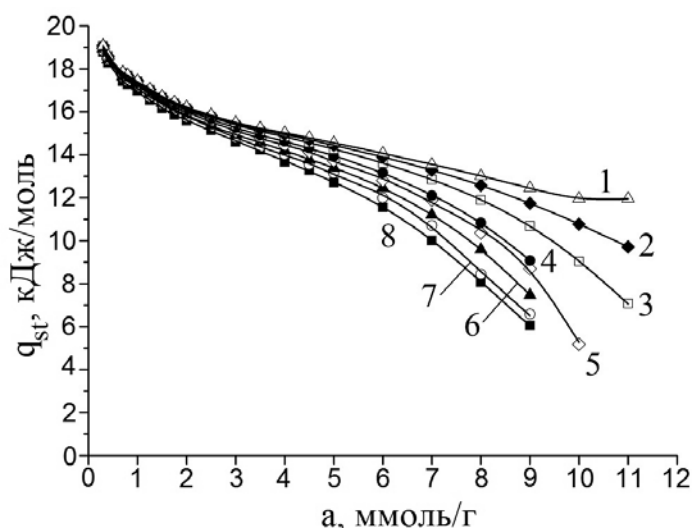


Рисунок 2.

Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на адсорбенте АУ-1 от величины адсорбции при различных температурах
1 – 178 К; 2 – 216 К; 3 – 243 К;
4 – 273,15 К; 5 – 300 К; 6 – 320 К;
7 – 340 ; 8 – 360 К; символы – экспериментальные данные; сплошные линии – аппроксимация.

С помощью изостер были рассчитаны адсорбционные свойства исследуемых адсорбентов в широкой области температур и давлений. Недостающие участки вне областей измерения были дополнены с помощью аппроксимации ближайших точек по эмпирическому уравнению Кисарова (в англоязычной литературе - уравнению Sips) и экстраполяции данной функции. Согласно литературе данное эмпирическое уравнение наиболее точно описывает форму изотерм адсорбции. В результате были получены непрерывные и «гладкие» функций адсорбции и теплоты адсорбции в интервале давлений 1 Па – 25 МПа при практически любой температуре (от 180 до 400 К). Данное преобразование необходимо для анализа адсорбционных систем аккумулялирования в условиях, отличающихся от экспериментальных.

В четвертой главе представлены результаты исследования свойств адсорбционной системы аккумулялирования метана с различными адсорбентами в широких областях давлений и температур. Приведена классификация адсорбционных систем и путей повышения их эффективности.

Основной характеристикой адсорбционной системы аккумулялирования является удельная масса $m_{y\partial}$ [кг/м³] или приведенное к стандартным условиям удельное количество (объем) $V_{y\partial}$ аккумулялируемого метана [м³ (нТД)/м³]:

$$m_{y\partial} = a \cdot \rho_p + \varepsilon \cdot \rho_g, \quad (3)$$

$$V_{y\partial} = m_{y\partial} / \rho_n, \quad (4)$$

где a – адсорбция метана при определенном давлении P и температуре T ;

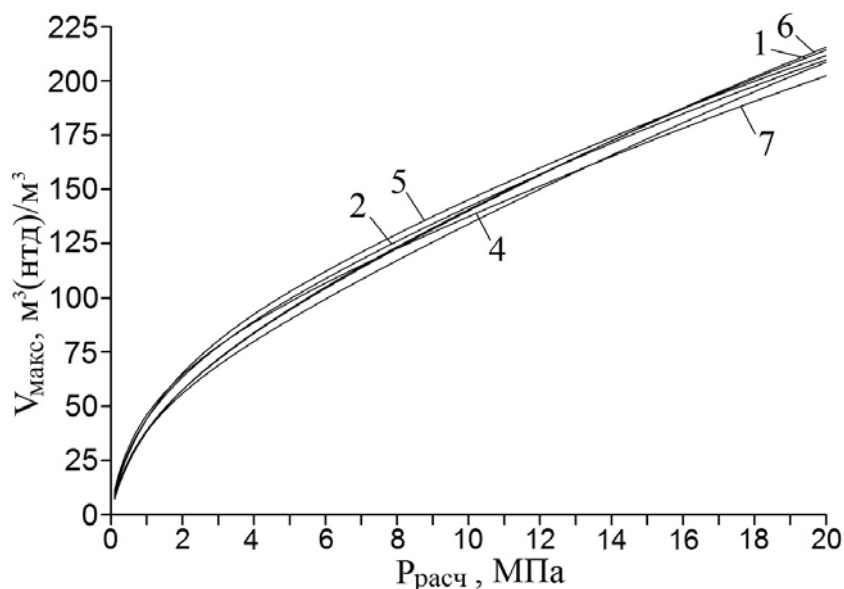
ρ_p – насыпная плотность адсорбента;

ε – порозность, свободное для газовой фазы пространство, определяется вычитанием объема микропор и «углеродного скелета» адсорбента;

ρ_g – плотность газовой фазы при данных температуре и давлении;

ρ_n – плотность метана при нормальной температуре и давлении – «нтд» (293,15 К и 101325 Па).

Максимальное количество аккумулируемого газа зависит от температуры, но однозначно определяется максимальным расчетным давлением баллона и допустимой температурой нагрева (выбрана температура 50 °С, соответствующая пропан-бутановым системам хранения). На Рисунке 3 представлена зависимость максимального количества аккумулируемого метана от расчетного давления заправляемого баллона, а на Рисунке 4 – относительная полезная масса заправляемого метана (отношение массы метана к массе баллона-тары с адсорбентом). Как видно из Рисунка 3, количество аккумулируемого различными адсорбентами газа отличается не более чем на 10 % при давлениях более 7 МПа и 14 % при 3,5 МПа. Кривые адсорбентов АУ-1 и АУ-6 очень близки и практически сливаются на графике.



АУ-1 и АУ-6 очень близки и практически сливаются на графике.

Рисунок 3.
Зависимость
максимального
количества
заправляемого метана от
расчетного давления
баллона.
Номер линии – номер
адсорбента (АУ-1...7)

В отличие от Рисунка 3, на Рисунке 4 кривые имеют максимумы, соответствующие наибольшей полезной относительной массе. Максимумы относительной полезной массы для всех адсорбентов пришлись на область от 16 до 19 МПа – именно на такое давление целесообразно рассчитывать баллоны адсорбционной системы. Указанной области давлений соответствует удельное количество аккумулируемого газа от 178 до 209 м³(нтд)/м³ согласно Рисунку 4. Данные области близки к традиционным баллонам и технологии КПП, что облегчает процесс перехода на адсорбционную технологию. Наилучшие массовые показатели демонстрируют адсорбенты с минимальной насыпной плотностью и наибольшим объемом пор: АУ-1 и АУ-6.

Кроме аккумулирующих не менее важными представляются и энергетические характеристики адсорбционных систем. Это особенно актуально в связи с тем, что при адсорбции и десорбции выделяется или

поглощается значительное количество теплоты, препятствующее процессам заправки и выдачи газа. Для расчета энергетических характеристик необходимо перейти от термодинамики адсорбентов к термодинамике адсорбционных систем.

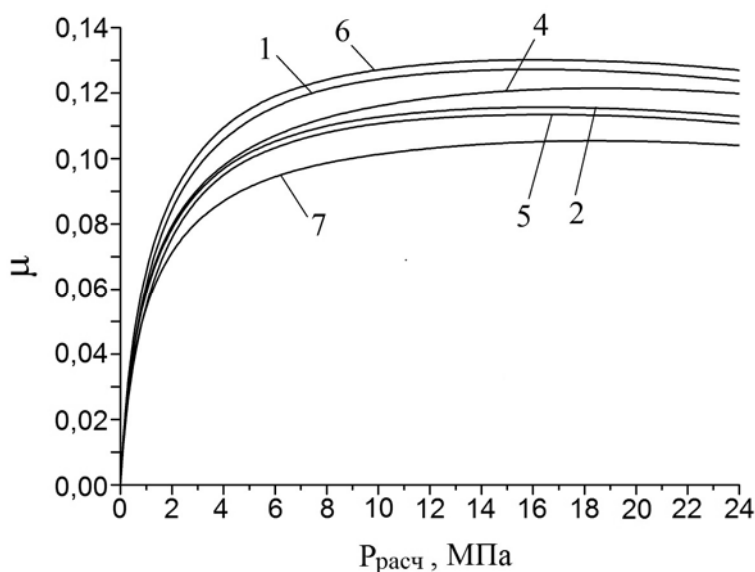


Рисунок 4.
Зависимость относительной полезной массы от расчетного давления цельнометаллического баллона при условии максимально допустимого заполнения. Номер кривой — номер адсорбента (АУ-1...7); ограничений по толщине стенки нет

Если проинтегрировать дифференциальную мольную изостерическую энтальпию системы «адсорбент — адсорбат» $(\partial h_l / \partial a)_T$ из выражения (2), получим изменение «суммарной» энтальпии адсорбционной системы адсорбент-адсорбат в процессе равновесной адсорбции при $T = \text{const}$:

$$(\Delta h_l)_T = \int_{a_1}^{a_2} \left(\frac{\partial h_l}{\partial a} \right)_T \cdot d(a) = \int_{a_1}^{a_2} (h_g - q_{st}) \cdot d(a), \quad (5)$$

где h_l — удельная энтальпия адсорбционной системы «адсорбент-адсорбат», приведенная к массе адсорбента;

h_g — энтальпия газовой фазы, равновесной адсорбции a ;

a_1 и a_2 — начальная и конечная адсорбция в данном процессе.

Если за точку отсчета взять отвакуумированную адсорбционную систему, то $a_1 \approx 0$. Формула (5) пригодна для расчета энтальпий, поскольку энтальпия является термодинамическим потенциалом, характеризующим состояние системы, и не важно, каким именно процессом достигается состояние 2.

Удельная энтальпия h_l является строгим свойством адсорбента, но неудобной в технических расчетах величиной, поскольку адсорбционная система находится в контакте с газовой составляющей. Удельная энтальпия полной адсорбционной системы «адсорбент-адсорбат-газ» h_Σ с учетом приведенной к массе адсорбента энтальпии газовой составляющей $h_{g.\text{прив}}$:

$$h_\Sigma = h_l + h_{g.\text{прив}} = c_{AY} \cdot (T - T_0) + (\Delta h_l)_T + h_{l0} + h_g \cdot \frac{\rho_g \cdot \varepsilon}{\rho_p}, \quad (6)$$

где $c_{AY} \approx 0,84 \text{ кДж/кг} \cdot \text{K}$ — теплоемкость адсорбента (активного угля);

h_{l0} — «нулевая» энтальпия (точка отсчета) при условно принятых температуре T_0 (273,15 K) и нулевом абсолютном давлении (давление регенерации адсорбента в экспериментах, от 0 Па до 1 Па). Энтальпия газа отсчитывалась от температуры 273,15 K и давления 101325 Па.

Рассчитанные в широкой области температур (от 180 до 400 К) и давлений (от 100 Па до 25 МПа) аккумулирующие (удельное количество газа) и термодинамические (энтальпия системы) свойства адсорбционных систем были сведены в номограммы для каждого адсорбента. На номограмме нанесены также изотермы, изобары, изоэнтальпы (вертикальные линии) и линии постоянного количества газа (условно «изохоры», горизонтальные линии).

На Рисунке 5 приведена простейшая схема заправки адсорбционной системы, а на Рисунке 6 – область номограммы с примером для расчета представленной на Рисунке 5 заправки.

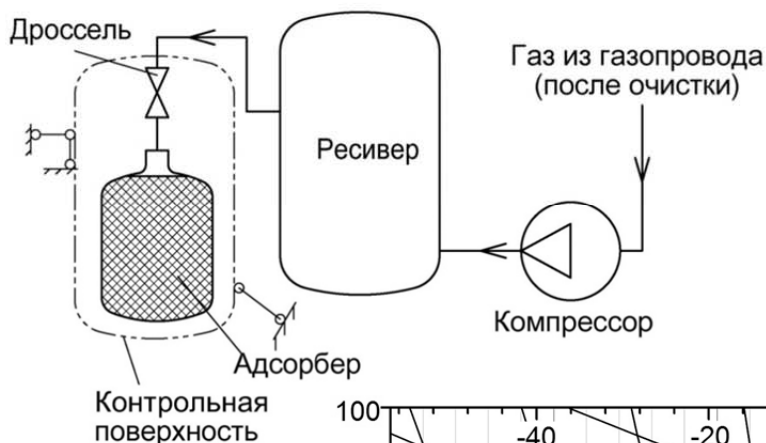
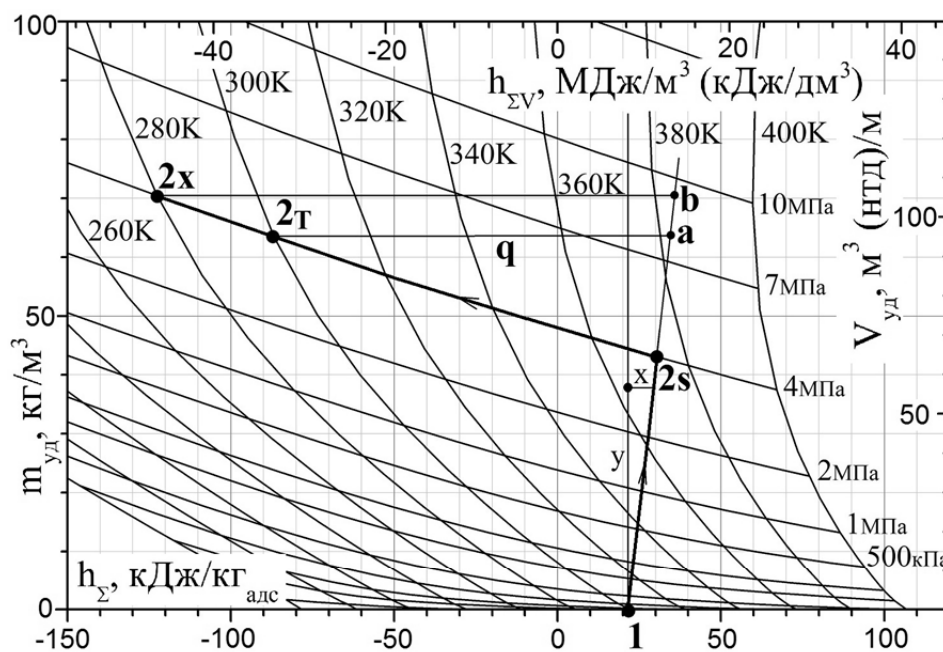


Рисунок 5.
Схема рассматриваемой в качестве примера системы заправки адсорбера, заполненного исследуемым адсорбентом

Рисунок 6.
Пример расчета с помощью номограммы для адсорбента АУ-1

На Рисунке 6 точка 1 – начальная точка вакуумированной адсорбционной системы. Точка 2s – конечная точка при адиабатной

(без отвода теплоты в окружающую среду) заправки до 4 МПа. Прямая 1-2s-a-b строится из предположения, что подаваемый в адсорбер газ (перед дросселем – Рисунок 5) имеет постоянное давление (не совершает техническую работу над системой в пределах контрольной поверхности) и энтальпию. При этом энтальпия заправляемой системы увеличивается пропорционально количеству газа. Если после адиабатной заправки сбросить выделившуюся теплоту адсорбции в окружающую среду и охладить до начальной температуры при постоянном давлении, то система придет в состояние 2т. Приведенное к 1 кг адсорбента количество сброшенной теплоты можно пересчитать из отрезка 2т-а. Если осуществить дальнейшее охлаждение системы и перейти к состоянию 2х, то дополнительное приведенное количество отводимой теплоты можно



рассчитать из разности отрезков $2x-b$ и $2t-a$. Номограммы удобны и для расчета других процессов в системе. Следует отметить, что в номограммах не заложена теплоемкость емкости (баллона).

В работе приведена классификация адсорбционных систем по организации заправки и эксплуатации, которая позволяет проследить возможные пути повышения её эффективности. Для анализа были выбраны 3 основных характеристики (критерия), определяющие эффективность и конкурентоспособность адсорбционных систем:

- 1) удельное количество заправляемого (или извлекаемого) газа V_{y0} ;
- 2) затраты энергии на заправку L ;
- 3) критерий безопасности K_B , сложный критерий, который в первом приближении можно свести к критерию давления K_P , который является функцией давления заправки/хранения.

Рассматриваемые в работе методы усовершенствования адсорбционных систем направлены на увеличение количества газа, снижение затрат энергии и/или давления в системе (на повышение безопасности). В общем случае, при усовершенствовании адсорбционных систем могут меняться все три характеристики. Однако можно выделить три задачи усовершенствования, наиболее полно соответствующие возможной реальной практике:

- 1) при постоянных затратах энергии ($L = const$) обеспечить наилучшую комбинацию большого количества аккумулируемого газа и минимального давления заправки;
- 2) при постоянном количестве газа ($V_{y0} = const$, например, для заправки существующих баллонов с максимальным количеством газа) обеспечить наилучшую совокупность минимальных затрат энергии и минимального давления;
- 3) при постоянном давлении ($P = const$, $K_P = const$) обеспечить наилучшее сочетание максимального количества газа и минимальных затрат энергии (усовершенствование автозаправочных станций с уже имеющимся уровнем давления).

Возможность прямой заправки из магистрального газопровода (при давлениях от 3 до 7 МПа и выше) значительного количества метана (природного газа) без затрат энергии ($L \approx 0$) выгодно выделяет адсорбционное аккумулирование среди других видов. В этом случае решается задача 1). В качестве критерия оценки можно выбрать абсолютную эффективность адсорбционного концентрирования.

Абсолютная эффективность адсорбционного концентрирования – получаемое за счет адсорбента преимущество в количестве запасаемого газа:

$$\Delta V = V_{y0} - V_g, \quad (7)$$

где V_{y0} и V_g – удельные количества аккумулируемого метана в $\text{м}^3(\text{нТД})/\text{м}^3$ в случаях баллонов с адсорбентом и без (образцовая система) при одинаковых давлениях ($L \approx 0$).

На Рисунке 7 представлены зависимости абсолютной эффективности адсорбционного концентрирования в случае адсорбента АУ-1. Представлены

адиабатная (без теплообмена с окружающей средой и сброса теплоты адсорбции) и изотермическая (со сбросом теплоты адсорбции) заправки. Зависимость абсолютной эффективности адсорбционного аккумулирования имеет выраженный максимум и удобна для оптимизации. Выделение теплоты (адиабатная заправка) существенно снижает выигрыш в количестве газа.

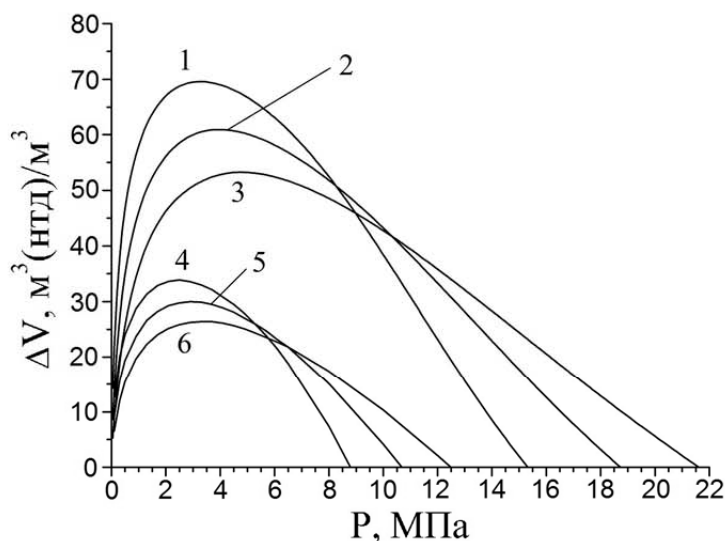


Рисунок 7.

Зависимость абсолютной эффективности адсорбционного концентрирования от давления заправки и типов заправки

Изотермическая заправка:

1 – при минус 20 °С; 2 – при плюс 5 °С; 3 – при плюс 30 °С.

Адиабатная заправка при начальных температурах:

4 – минус 20 °С; 5 – плюс 5 °С; 6 – плюс 30 °С

В пределах городов давление в газопроводной сети ниже, не более 1,3 МПа. В этом случае требуется затрачивать энергию на сжатие газа или работу холодильной машины. В качестве расчетной задались среднегодовой температурой окружающей среды в г. Москве 5 °С (278,15 К). В качестве образцовых систем можно выбрать систему КПГ при 19,6 МПа, наиболее распространенную в мире газовую систему; систему СПГ в качестве ближайшего конкурента КПГ и адсорбционную систему с целевым уровнем от 150 до 180 м³(нТД)/м³ при 3,5 МПа и 25 °С (от 166 до 200 м³(нТД)/м³ при пересчете на 5 °С) – Рисунок 8.

Как видно из Рисунка 8, через точки, соответствующие КПГ, СПГ и лучшим адсорбционным системам проходит прямая, которая была выбрана в качестве прямой «конкурентоспособных образцовых систем хранения».

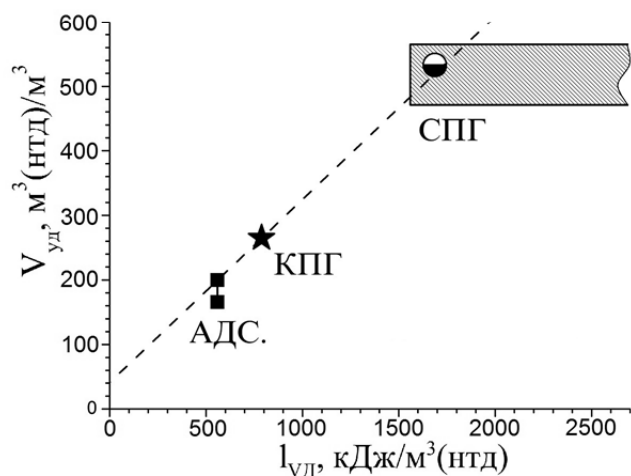


Рисунок 8.

Аккумулирующие и энергетические характеристики при давлении в источнике газа 0,1 МПа для различных систем хранения: АПГ – адсорбционная; КПГ – компримированного (при 19,6 МПа) природного газа; СПГ – сжиженного природного газа; прямая – линия «образцовых» систем; ● – система СПГ ОП-3.0 ОАО «Криогенмаш» при коэф-фициенте заполнения сосуда 0,85.

В работе использовался коэффициент аккумуляирования как критерий оптимизации или оценки конкурентоспособности: отношение количества ($V_{y\partial}$ в $\text{м}^3(\text{н\ddot{т}д})$) или массы ($m_{y\partial}$) аккумуляируемого газа в рассматриваемой системе к количеству ($V_{y\partial.обp}$ в $\text{м}^3(\text{н\ddot{т}д})$) или массе ($m_{y\partial.обp.}$) газа в образцовой системе при одинаковых удельных затратах энергии на заправку обеих систем:

$$K_A = \frac{V_{y\partial}}{V_{y\partial.обp.}} = \frac{m_{y\partial}}{m_{y\partial.обp.}}. \quad (8)$$

Можно считать, что $K_A=1$ соответствует системе, не уступающей по аккумуляирующим и энергетическим характеристикам КПГ и СПГ. В силу большей безопасности адсорбционная система является конкурентоспособной и при $K_A<1$. Например, первоначальный целевой и конкурентоспособный уровень Министерства Энергетики США $150 \text{ м}^3(\text{н\ddot{т}д})/\text{м}^3$ соответствует $K_A=0,83$, а лучшие экспериментальные активные угли дают $K_A \approx 0,85$.

При расчете затрат энергии на сжатие газа рассчитывалась удельная изотермическая техническая работа сжатия (с учетом реальных свойств метана в виде летучестей), приведенная к объему газа в $\text{м}^3(\text{н\ddot{т}д})$, а для перехода к действительным затратам энергии использовался изотермический КПД компрессора, принятый во всей работе равным $\eta_T=0,6$.

На Рисунке 9 приведены зависимости количества заправляемого газа от затрат энергии при изотермической и адиабатной заправках адсорбционной системы. В целом, K_A адсорбционных систем существенно меньше 1 вплоть до высоких давлений, что обуславливается невысокими аккумуляирующими свойствами промышленного адсорбента АУ-1.

Так как изотермическая заправка с отводом теплоты адсорбции существенно эффективнее адиабатной (Рисунок 9), то целесообразно рассмотреть дальнейшее охлаждение при заправке как один из возможных путей увеличения эффективности.

Другим способом увеличения эффективности является многоступенчатая (каскадная) заправка адсорбционной системы, как приближенная к идеальному процессу заполнения. Очевидно, что нет необходимости все количество заправляемого газа сжимать до конечного давления и затем подавать в баллон. Достаточно разбить общее количество газа на ряд порций, каждую из которых заправлять до необходимого давления. Упрощенная схема подобной станции представлена на Рисунке 10.

Охлаждение и многоступенчатую заправку можно комбинировать. На Рисунке 11 представлены итоговые зависимости количества газа от затрат энергии при отдельных способах повышения эффективности и при их совместном использовании. Рассматривались только идеализированные процессы захолаживания системы и многоступенчатой заправки. Расчеты показывают, что целесообразно охлаждение до температуры от 243 до 263 К (на величину от 15 до 35 К относительно температуры окружающей среды) с позиции энергосбережения – экономия энергии от 5 до 20 % в зависимости от давления в источнике газа. Охлаждение значительно увеличивает коэффициент аккумуляирования и позволяет уменьшить давление заправки при том же

количестве газа. В перспективе охлаждение позволяет отказаться от компрессора природного газа на станции.

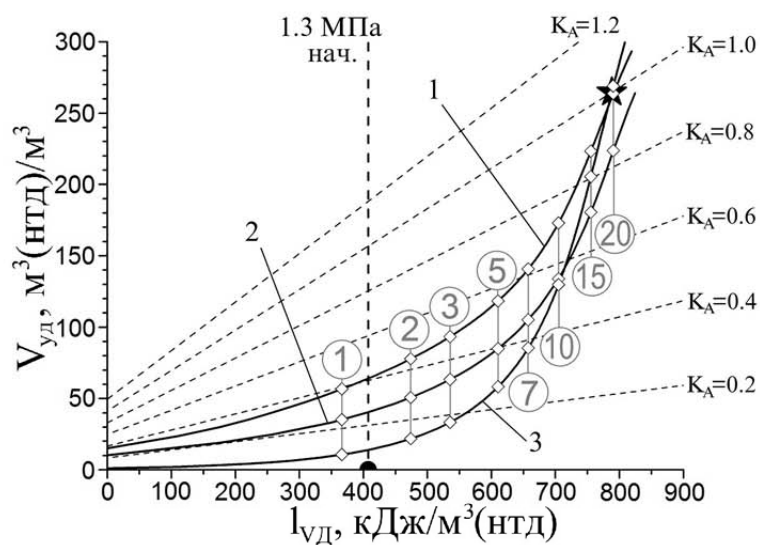


Рисунок 9.

Зависимость удельного количества аккумулируемого метана от действительных затрат энергии:

1 – изотермическая и 2 – адиабатная адсорбционные (адсорбент АУ-1) заправки; 3 – сжатый газ; прямые – линии постоянного K_A ; давление в источнике газа 0,1 МПа (для 1,3 МПа пунктирной линией указана дополнительная ось ординат); температура окружающей среды 5 °С; ⑤ – давление заправки в МПа; ★ – сжатый газ при 19,6 МПа.

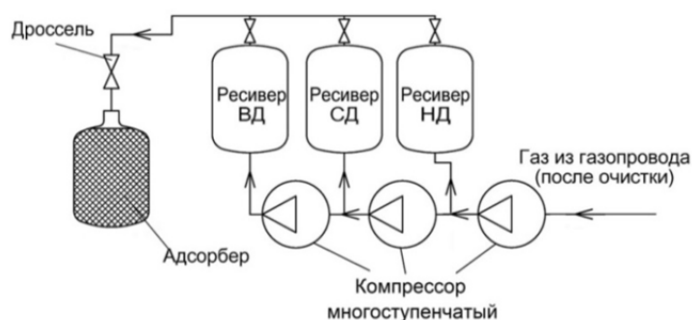


Рисунок 10.

Многоступенчатая заправка на примере трехступенчатой (НД, СД, ВД – низкое, среднее и высокое давление).

Многоступенчатая заправка значительно уменьшает затраты энергии, в том числе, с использованием охлаждения. Экономия энергии относительно изотермической заправки составляет от 20 до 30 % при минимальном давлении в газопроводе и значительно увеличивается с ростом данного давления. Наибольший коэффициент аккумулирования достигается при трехступенчатой заправке с охлаждением до температуры от 213 до 243 К. При трехступенчатой заправке до 5 МПа с охлаждением до 213 К коэффициент $K_A \approx 0,94$, а при 10 МПа с охлаждением легко достичь $K_A > 1$. Столь высокие коэффициенты аккумулирования достигаются с использованием обычного промышленного адсорбента АУ-1, уступающего лучшим экспериментальным образцам в 1,5 или 2 раза. Многоступенчатая заправка с охлаждением позволяет одновременно увеличить количество газа, уменьшить затраты энергии и давление заправки.

Проведенное исследование доказывает, что оптимизация условий заправки может иметь более определяющую роль, нежели создание и использование новых экспериментальных адсорбентов. При этом обе задачи не являются взаимоисключающими, и с новыми перспективными адсорбентами достижимы значительно более высокие показатели коэффициента аккумулирования и конкурентоспособности.

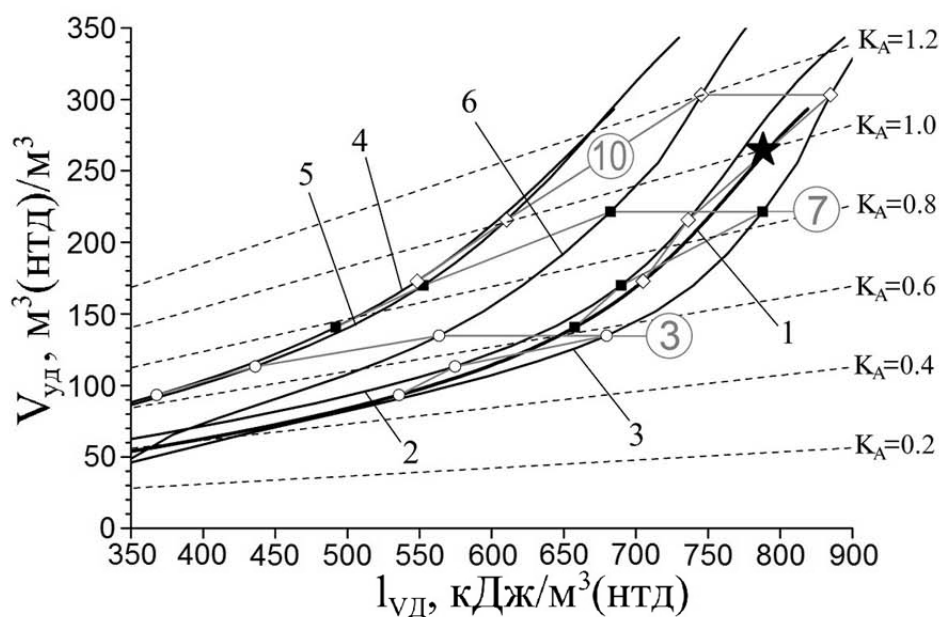


Рисунок 11.
Зависимость
количества
аккумулируемого
адсорбентом АУ-1
метана от затрат
энергии при
различных
давлениях и видах
заправки при
температуре
окружающей
среды 5 °С:

1 – обычная изотермическая заправка при 278 К; 2 – заправка с охлаждением до 243 К; 3 – заправка с охлаждением до 213 К; 4 – трехступенчатая заправка при 278 К; 5 – трехступенчатая заправка с охлаждением до 243 К; 6 – трехступенчатая заправка с охлаждением 213 К; пунктирные прямые – линии постоянного K_A ; ③ – давление заправки в МПа; ★ – сжатый газ при 19,6 МПа.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОодЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Получены экспериментальные данные по адсорбции метана на ряде углеродных микропористых адсорбентов различного происхождения и структурно-энергетических характеристик в широких областях давлений и температур (от 0 до 25 МПа и от 178 до 360 К).

2. Разработаны термодинамические номограммы адсорбционных систем аккумулярования метана, применимые для расчетов процессов в данных системах.

3. Проанализированы аккумулярующие характеристики по метану изотермических и адиабатных адсорбционных систем при прямой (бескомпрессионной) заправке по максимальному избытку заправляемого газа в баллоне с адсорбентом по сравнению с баллоном без адсорбента. Оптимальные давления для всех исследованных адсорбентов лежат в интервале от 3 до 4 МПа при изотермической и от 2,6 до 3,2 МПа при адиабатной заправках. Высокоэффективной для всех адсорбентов признана область от 1,8 до 5,7 МПа при изотермической и от 1,5 до 4,5 МПа при адиабатной заправках.

4. Проанализированы энергетические характеристики компрессионно заправляемых охлаждаемых и неохлаждаемых систем аккумулярования метана. Показано, что целесообразно охлаждение на величину от 15 до 35 К относительно температуры окружающей среды – при постоянном количестве газа давление заправки уменьшается приблизительно в 1,5 раза при 243 К, а энергосбережение достигает 20 % (при давлении в источнике газа

1,3 МПа). Также показано, что охлаждение на величину от 15 до 35 К увеличивает на интервал от 20 до 35 % коэффициент аккумулирования, выбранный в качестве критерия оценки аккумулирующих и энергетических характеристик адсорбционных систем.

5. Использование многоступенчатой компрессионной заправки для адсорбционной системы аккумулирования метана более эффективно, чем для сжатого газа – экономия энергии при трехступенчатой заправке адсорбционной системы аккумулирования составила 28 % (при давлении в сети 0,1 МПа) и 64 % (при давлении в сети 1,3 МПа) при давлении заправки 5 МПа. Каждая последующая ступень заправки дает лишь от 40 до 60 % экономии предыдущей ступени, поэтому наиболее целесообразна заправка не более чем в 2 или 3 ступени (при ограничениях на продолжительность заправки).

6. Совместное применение многоступенчатой заправки с охлаждением позволяет получать конкурентоспособные сжатому газу адсорбционные системы (с коэффициентом аккумулирования от 0,9) с обыкновенными промышленными адсорбентами при давлениях от 7 МПа. За счет организации заправки возможно одновременное уменьшение давления заправки и затрат энергии с увеличением количества заправляемого газа. Расчет на ближайшую перспективу с использованием монолитного адсорбента АУ-1 (с плотностью упаковки 750 кг/м³) показывает его преимущество по коэффициенту аккумулирования над сжатым газом ($K_A > 1$) при оптимизированной организации заправки.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-1 / Е.М. Стриженов [и др.]. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48, №6. С. 521–526 (0,70 п.л. /0,45 п.л.).

2. Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-5 / Е.М. Стриженов [и др.]. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т.49, №5. С. 483–490 (0,93 п.л. /0,40 п.л.).

3. Аккумулирование метана на активированном угле АУ-7 / Е.М. Стриженов [и др.]. // Химическая технология. 2013. №12. С. 729–738 (1,16 п.л. /0,58 п.л.).

4. Низкотемпературная адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-1 / Е.М. Стриженов [и др.]. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т.50, №1. С. 19-25 (0,81 п.л. /0,40 п.л.).

5. Адсорбция метана на микропористых углеродных адсорбентах в области сверхкритических температур / Меньщиков И.Е. [и др.]. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 345-350 (0,7 п.л. /0,2 п.л.).