

车用天然气吸附存储系统的吸附动力学

卜宪标^{1,2}, 李炳熙¹, 谭羽非²

(1. 哈尔滨工业大学 动力工程及工程热物理博士后流动站, 哈尔滨 150090, bxb6707@163.com;

2. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 天然气吸附过程的热效应严重影响天然气的吸附量, 是吸附储存天然气汽车走向应用的一大障碍。为减小热效应的影响, 建立车用天然气储罐吸附过程的数学模型并用 SIMPLER 算法进行求解, 以充气 60 s 和 180 s 为条件进行计算, 得到以下结论: 60 s 和 180 s 充气对应的充气质量分别为 2.138 9 kg 和 2.172 3 kg; 充气效率分别比等温充气减少 45.15% 和 44.29%; 吸附剂平均温度分别升高 74.76 K 和 72.72 K。可见, 吸附放热对充气效率有很大影响, 必须采取适当的措施减小热效应的不利影响。

关键词: 吸附; 吸附热; 热效应; 吸附储存

中图分类号: TE31; TU996.7

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)02-0227-05

Dynamics of natural gas adsorption storage system for vehicles

BU Xian-biao^{1,2}, LI Bing-xi¹, TAN Yu-fei²

(1. Postdoctoral Research Station of Power Engineering and Engineering Thermophysics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, bxb6707@163.com; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: To reduce the influence of thermal effect produced during the charge process of natural gas, which can be used as vehicular fuel, a mathematical model of natural gas storage system was established and solved by algorithm of SIMPLER with the charge time of 60 s and 180 s. The results revealed that charge amounts were 2.138 9 kg and 2.172 3 kg for the charge time of 60 s and 180 s, the charge performance loss approached 45.15% and 44.29% compared with isothermal charge, and the average temperature rise of the system were 74.76 °C and 72.72 °C, respectively. It can be concluded that the charge performance is adversely affected by thermal effect, so some measures must be taken to alleviate it.

Key words: adsorption; adsorption heat; heat effect; adsorption storage

天然气作为一种清洁能源, 同时有利于延长发动机的使用寿命, 降低运输成本, 因此, 近年来用其作为车用燃料备受欢迎。但是和汽油柴油相比, 天然气作为汽车燃料的一个重要缺陷是体积能量密度太低。目前, 车用天然气可采用压缩天然气(CNG)、液化天然气(LNG)和吸附天然气(ANG)的方式储存。CNG 广泛用于汽车, 但是 CNG 压力高, 充气时需要昂贵的压缩机, 而且高

压设备也存在着安全隐患。而 LNG 工厂投资巨大, 而且液化气瓶维护困难, LNG 汽车很难真正地投入运营。

吸附天然气技术是在储气罐中装入高比表面积和丰富微孔结构(孔径 < 3 nm)的专用吸附剂, 在常温、中低压(3~4 MPa)下将天然气吸附存储在储气罐内。目前, 车用吸附存储天然气走向应用的主要技术难点之一是吸附热效应, 由于吸附过程的放热严重影响天然气的吸附量。已有研究表明: 由于吸热放热作用, 使吸附质量减少约 40%^[1]。本文针对车用储气罐的吸附过程建立数学模型, 通过计算掌握吸附过程中吸附剂温度、壁面温度和充气质量等参数的变化情况, 为实际工程

收稿日期: 2008-07-03.

作者简介: 卜宪标(1979—), 男, 博士研究生;

李炳熙(1962—), 男, 教授, 博士生导师;

谭羽非(1962—), 女, 教授, 博士生导师.

应用提供技术支持.

1 数学模型

1.1 研究对象的物理描述

ANG 储存系统的几何形状如图 1 所示, 储罐长为 L , 内半径为 R_0 , 内部装有活性炭吸附剂. 天然气加气站的高压天然气向储罐内充气, 随着充气的进行, 吸附剂开始吸附天然气, 罐内气体量增加, 压力升高, 由于吸附放热, 罐内温度也升高. 储存在储罐中的气体有两种存在形式, 一种是被吸附在小孔或表面上的气体, 叫做吸附相; 另一种是存在活性炭粒子间的或大的孔隙中的气体, 以压缩的形式存在储罐中, 叫做气相或自由相.

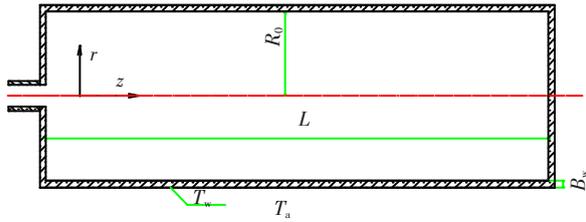


图 1 储罐示意图

1.2 控制方程

几点假设:

- 1) 气相、吸附剂以及吸附相的温度相同;
- 2) 天然气按理想气体处理(压力不是很大);
- 3) 多孔介质为均质且各向同性.

$$\begin{cases} -\frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_c \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial \rho_g C_{pg} u T}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial t} (\rho_b q^*) q_{st} - \varepsilon_t \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} [(\rho_b C_{ps} + \varepsilon_t C_{pg} \rho_g + C_{pg} \rho_b q^*) T] + q_{wall} = 0, \\ q_{wall} = \frac{2h_w (T - T_w)}{R_0}. \end{cases} \quad (3)$$

要求解方程组(1)~(3)中的 ρ_g 、 q^* 、 u 、 P 、 T , 需要补充两个方程, 方程组才封闭, 这两个方程分别是气体状态方程和吸附速率的线性推动力方程. 由于吸附速率的线性推动力方程中出现了 q_{eq} , 还需要补充吸附等温线方程求 q_{eq} .

气体状态方程:

$$\rho_g = \frac{pM_g}{RT}. \quad (4)$$

吸附速率的线性推动力方程^[4]:

$$\frac{\partial q^*}{\partial t} = k(q_{eq} - q^*). \quad (5)$$

吸附等温线方程^[5]:

$$\begin{aligned} q_{eq} &= \frac{q_m b p}{1 + b p}, \\ q_m &= 55\ 920 T^{-2.3}, \\ b &= 1.086\ 3 * 10^{-7} \exp\left(\frac{806}{T}\right). \end{aligned} \quad (6)$$

针对图 1 所示的储罐, 选取储罐内的某一微元体为研究对象, 对于这一微元体建立控制方程. 连续性方程^[2]:

自由相天然气质量的变化 + 吸附相天然气质量的变化 + 流入和流出微元体的天然气质量差 = 0,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_g + \rho_b q^*) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_g u) = 0. \quad (1)$$

动量方程^[3]:

采用 Darcy 定律的变化形式 Darcy - Brinkman 方程来描述气体在多孔介质内流动的动量方程, 动量方程包括非稳态项、对流项、压力梯度项、Darcy 修正项、重力项和扩散项, 考虑可压缩天然气在多孔介质内的流动特点, 同时考虑了孔隙度的影响. 表达式如下:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial \rho_g u}{\partial t} + \frac{1}{2\varepsilon_b^2} \frac{\partial \rho_g u u}{\partial z} = \\ -\frac{\partial p}{\partial z} - \frac{\mu_g}{K} u + \rho_g g + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_g \frac{\partial u}{\partial z} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

能量方程:

由于吸附过程是放热过程, 将吸附热在能量方程中考虑为一个内热源项. 同时, 在充气过程中, 由于罐内压力是升高的, 因此, 存在压缩功. 则能量方程表达式如下:

扩散项 + 对流项 + 吸附放热源项 + 压缩功 + 非稳态项 = 0.

1.3 初值和边界条件

$$t = 0, \begin{cases} p(z, t) = p_l, \\ T(z, t) = T_l, \\ T_w = T_l. \end{cases} \quad (7)$$

储罐入口处的边界条件为: 压力按线性上升^[2], 即压力在规定的时间内从初始压力 p_l 线性升高到气源压力 p_E :

$$z = 0, \begin{cases} p(z, t) = p(t), \\ T(z, t) = T_{in}. \end{cases} \quad (8)$$

$$p(t) = \begin{cases} p_l + \frac{p_E - p_l}{t_s} \cdot t, t \leq t_s, \\ p_E, t \geq t_s. \end{cases} \quad (9)$$

壁面处的边界条件:

$$A_w \rho_w C_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_0 h_w (T - T_w) - 2\pi R_w h_a (T_w - T_a). \quad (10)$$

壁面内侧的对流换热系数:

$$h_w = 1.015 \frac{\lambda_g Re^{0.8}}{R_0} \exp\left(-\frac{6R_p}{R_0}\right) + 3.075 \frac{\lambda_c}{R_0} \quad (11)$$

壁面外侧的对流换热系数^[6]:

$$\begin{cases} \frac{h_a R_w}{\lambda_a} = a(GrPr)^n, \\ Gr = \frac{R_w^3 \rho_a^2 g \alpha (T_a - T_w)}{\mu_a^2}, \\ Pr = C_{pa} \mu_a / \lambda_a. \end{cases} \quad (12)$$

1.4 数值解法

采用控制容积法^[7]离散方程,为了能够检测出锯齿形压力,采用交错网格^[8].离散格式采用混合格式,固壁处的速度边界条件采用无滑移条件.由于方程是压力速度和温度耦合^[9]方程,采用SIMPLER^[10-11]算法进行求解,具体步骤为:

1) 假设一个初始速度场 u_i^0 , 密度场 ρ_i^0 , 吸附量 q_i^0 , 压力场 p_i^0 , 温度场 T_i^0 和初始物性场 μ_g^0, λ_c^0 , 计算动量方程的系数;

2) 计算假拟速度 \hat{u}_i ;

3) 求解压力方程, 得到一个与 u_i^0, ρ_i^0 相协调的压力场 p_i^* ;

4) 比较 p_i^* 和 p_i^0 , 利用气体状态方程对密度 ρ_i^0 进行修正, 得到修正的密度场 ρ_i^* , 同时根据吸附等温线方程得到改进的吸附量 q_i^* ;

5) 利用修正后的密度场 ρ_i^* 和压力场 p_i^* , 求解动量方程, 得到 u_i^* ;

6) 根据 u_i^* 求解压力修正方程, 得到压力的修正值 p_i' ;

7) 利用 p_i' 修正速度, 速度采用亚松弛修正, 得到修正后的速度场 u_i^{**} , 压力无需修正;

8) 利用 $\rho_i^*, p_i^*, u_i^{**}$ 和 T_i^0 求解能量方程, 得出温度场 T_i^* ;

9) 将 T_i^* 与 T_i^0 进行比较, 对密度 ρ_i^* 进行修正, 得到改进的密度场 ρ_i^{**} , 同时根据吸附等温线方程得到改进的吸附量 q_i^{**} ; (如果考虑物性随温度的变化, 则还要对初始物性 μ_g^0 和 λ_c^0 进行修正, 得到改进后的物性 μ_g^* 和 λ_c^*);

10) 将 $u_i^{**}, \rho_i^{**}, q_i^{**}, p_i^*$ 和 T_i^* 赋值给 $u_i^0, \rho_i^0, q_i^0, p_i^0$ 和 T_i^0 计算动量方程的系数, 重复第2)步到第9)步的计算, 直到程序收敛;

11) 由于充气过程是非定常流动换热过程, 各个参数都随时间变化, 上面的求解步骤只是求出了某个 t 时刻 1 个时间步长的解, 将 t 时刻的解

作为 $t + \Delta t$ 时刻解的初值, 重复上述计算步骤, 即可以得到整个充气过程的解.

2 算例

天然气气源压力 p_E 为 3.5 MPa. 充气开始时, 罐内压力为一个大气压 p_I , 温度为环境温度 T_I (293.15 K), 此时罐内存有气体质量为 0.60 kg. 假设从初始压力 p_I , 初始温度 T_I 等温充气到压力为 p_E 时的充气质量为等温充气质量, 由吸附等温线方程, 即式(6)计算可知, 此时储罐内共有天然气 4.499 6 kg, 等温工况下充入的气体质量为 3.899 6 kg. 充气效率定义为实际过程的净充气质量与等温充气质量之比. 充气过程中的 t_s 分别选择 60 s 和 180 s, 而充气结束的时间分别是 60 s 和 180 s. 计算中用到的数据见表 1.

表 1 模拟中用到的参数数值

符号名称	数值	符号名称	数值	符号名称	数值
ε_i	0.74	λ_c	0.2	R_p	3.4×10^{-4}
ρ_b	460	R	8 314.3	k	8
M_g	16.04	P_I	101 325	q_{st}	$-1.126 1 \times 10^6$
L	1.0	R_0	0.15	μ_g	1.25×10^{-5}
B_w	0.01	C_{pw}	502	λ_w	50
C_{pg}	2 250	C_{ps}	900	ρ_w	7 800

3 结果及其分析

对于充气 60 s 的情况, 充气结束时, 充气质量为 2.138 9 kg, 充气效率为 54.85%, 储罐壁面温度为 306.84 K, 吸附剂均温为 367.91 K. 充气过程中, 由于吸附放热 1 365.3 kJ, 壁面温度从 293.15 K 升高到 306.84 K 吸热 521.94 kJ, 壁面吸收的热量占整个吸附放热量的 38.23%.

充气 180 s 对应的充气质量为 2.172 3 kg, 其充气效率为 55.71%, 壁面温度为 309.84 K, 吸附剂均温为 365.87 K. 吸附放热为 2 446.2 kJ, 气体压缩做功 177.78 kJ, 壁面吸收的热量为 636.3 kJ, 外壁自然对流换热量为 6.19 kJ. 可见, 壁面作为一个潜在的冷源, 吸收了很大一部分热量, 而壁面外侧对流换热热量较小.

由表 2 可知, 不论是对于 60 s 还是 180 s 的充气过程, 由于吸附放热, 充气效率都比等温充气减小很多. 充气时间越长, 壁面温升越大, 壁面吸收的热量越多, 充气效率越大, 因此, 实际充气过程应该尽可能地延长充气时间, 让更多的热量传

表 2 不同的充气时间对应的吸附特性

充气时间/s	充气质量/kg	充气效率/%	壁温/K	吸附剂均温/K	壁面吸热量/kJ
60	2.138 9	54.85	306.84	367.91	521.94
180	2.172 3	55.71	309.84	365.87	636.30

递到壁面处,通过壁面散失掉.

图 2 表示的是充气 60 s 和 180 s,充气结束时的径向温度分布. 由图可知,180 s 的充气过程对应的轴向温度低于 60 s 的充气过程,可见延长充气时间可以将内部的热量更多地传递到外界,降低内部吸附剂的温度. 图 2 中轴向温度变化趋势表现为:在入口处温度较低,存在较大温度梯度,而内部温度场的温度梯度变小. 其原因是:入口处吸附放热导致吸附剂温度升高,但是充入的天然温度为 293.15 K,低于吸附剂的温度,当充入的天然气流过入口处时,天然气以对流换热的形式将入口处吸附剂的热量带到储罐内部,导致入口处吸附剂的温度表现为较低. 而天然气由于吸热升温,对内部吸附剂温度的影响就变小了.

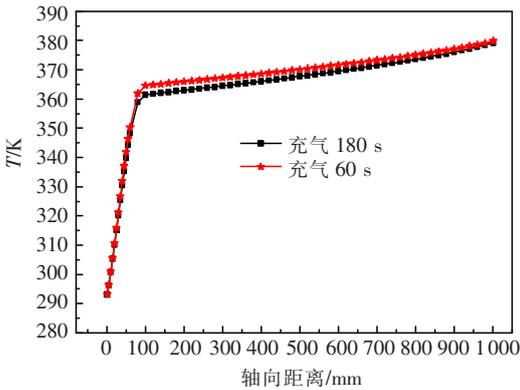


图 2 充气终了时的轴向温度

图 3 表示的是充气 60 s 和 180 s 时,充气质

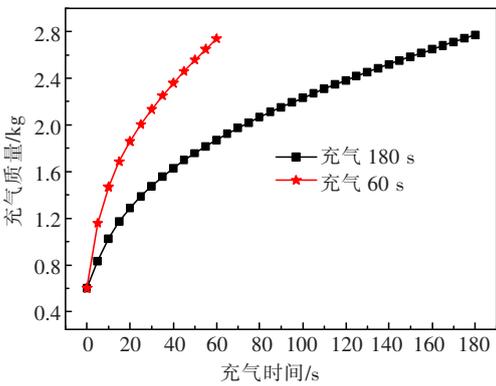


图 3 天然气充气质量的动态变化

量随时间的变化. 由图可知,不论是60 s还是180 s 的充气过程,在开始时充气质量较大. 由于 180 s 的充气时间较长,可以将内部的热量更多地传递到外界,所以,在充气结束时,其充气质量大于 60 s 的充气过程.

图 4 表示的是充气 60 s 和 180 s 时,壁面温度随时间的变化. 由图可知,不论是 60 s 还是 180 s 的充气过程,由于吸附放热,壁面温度都是上升的. 由于 180 s 的充气时间较长,可以将内部的热量更多地传递到壁面,所以,壁面温度大于 60 s 的充气过程.

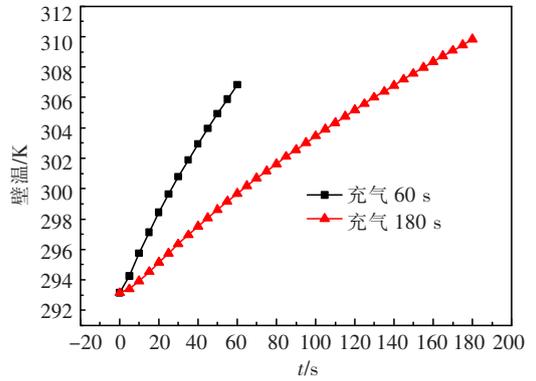


图 4 壁面温度随时间的变化

4 结 论

1) 充气过程中的放热对吸附质量有很大的影响,60 s 和 180 s 的充气过程对应的充气效率分别比等温充气时减少 45.15% 和 44.29%,因此,需要采取一定的措施来缓解吸附热对吸附量造成的不利影响.

2) 设想可以采取以下 4 种措施来减小热效应:降低充气温度;提高吸附剂的导热系数;延长充气时间,同时壁面外侧采取强迫对流的方式提高换热系数;在吸附剂内部布置热管,吸收由于吸附放出的热量,而当脱附时,热管再将内部的热量释放出来补充脱附需要的热量. 虽然在实际工程应用时,采取上述措施都要花费一定的代价,但这是值得努力的一些方向.

符号表

ε_t : 总孔隙率;

ρ_b : 活性炭密度, kg/m^3 ;

q_m : 活性炭饱和吸附量, kg/kg ;

λ_e : 床层导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;

M_g : 天然气的摩尔质量, g/mol ;

u : 气体轴向流动速度, m/s ;

p_l : 初始压力, Pa ;

ρ_g : 气相气体密度, kg/m^3 ;

q_{eq} : 活性炭平衡吸附量, kg/kg ;

q^* : 活性炭即时吸附量, kg/kg , $q = q^*$;

R : 气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

K : 渗透率, m^2 ;

p_E : 气源压力, Pa ;

T_l : 储罐内初始温度, K ;

T_w : 储罐壁面温度, K;

R_0 : 储罐内半径, m;

ρ_w : 储罐壁密度, kg/m^3 ;

C_{pg} : 气体热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;

C_{ps} : 活性炭热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;

T_a : 储罐外空气温度, K;

R_w : 储罐外半径, m; $R_w = R_0 + B_w$;

λ_a : 空气导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;

C_{pa} : 空气热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;

α : 体积膨胀系数, $1/\text{K}$;

R_i : 吸附剂某处到中心处的距离, m;

λ_w : 壁面导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;

q_{wall} : 单位体积吸附剂对应的壁面对流换热量, W/m^3 ;

t_s : 充气口压力升高到气源压力需要的时间, s;

Re : 雷诺数;

λ_g : 天然气的导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;

L : 储罐长度, m;

B_w : 储罐壁厚, m;

C_{pw} : 储罐壁热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;

h_w : 壁面内侧对流换热系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$;

h_a : 储罐外壁对流换热系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$;

q_{st} : 吸附热, J/kg ;

k : 传质系数, $1/\text{s}$;

ρ_a : 空气密度, kg/m^3 ;

μ_a : 空气黏度, $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$;

n : 系数, 在 R_w 小于 0.2 时, 取值为 0.2;

a : 系数, 在 R_w 小于 0.2 时, 取值为 1.09;

T_m : 充气气源的气体温度, K;

R_p : 活性炭颗粒半径, m;

A_w : 储罐壁面横截面积, m^2 ;

D_w : 储罐外直径, m, $D_w = 2R_w$.

参考文献:

- [1] FIRAS N R, ROSLI M. Thermal analysis of adsorptive natural gas storages during dynamic charge phase at room temperature[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2007, 32(1): 14–22.
- [2] 傅国旗. 天然气吸附存储的研究[D]. 天津: 天津大学, 2000: 25–95.
- [3] BASUMATARY R. Thermal modeling of activated carbon based adsorptive natural gas storage system[J]. *Carbon*, 2005, 43: 541–549.
- [4] VASILIEV L L, KANONCHIK L E. Adsorbed natural gas storage and transportation vessels[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2000, 39(11): 1047–1055.
- [5] MOTA J P B, ESTEVES I A A C. Dynamic modeling of adsorption storage tank using a hybrid approach combining computational fluid dynamics and process simulation[J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2004, 28: 2421–2431.
- [6] PERRY R H. *Perry's Chemical Engineer's Handbook* [M]. 5th ed. New York: McGraw Hill, 1984.
- [7] 陶文铨. 数值传热学. 2 版. 西安: 西安交通大学出版社, 2001: 28–47.
- [8] 宋道云, 刘洪来. 动量插值与完全压力校正算法及交错网格 SIMPLE 算法的比较[J]. *华东理工大学学报*, 2003, 29(2): 13–17.
- [9] WALTER H. Dynamic simulation of natural circulation steam generators with the use of finite-volume algorithms—A comparison of four algorithms[J]. *Simulation Modeling Practice and Theory*, 2007(15): 565–588.
- [10] DARBANDI M. Solving compressible flow using SIMPLE incompressible procedure[C]//35th AIAA Thermophysics Conference. Anaheim, 2001.
- [11] MOUREAU V, LARTIGUE G. Numerical methods for unsteady compressible multi-component reacting flows on fixed and moving grids[J]. *Journal of Computational Physics*, 2005, 202: 710–736.

(编辑 刘 彤)