

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ МЕТАНА НА МИКРО-МЕЗОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ В ПРОЦЕССАХ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2023 г. А. Е. Гринченко^а, И. Е. Меньщиков^{а, *}, А. В. Школин^а, А. А. Фомкин^а

^аФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: i.menshchikov@phyc.ac.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 17.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

В работе исследованы физико-химические и адсорбционные характеристики микро-мезопористого углеродного адсорбента, полученного из отходов древесины термохимическим методом, по отношению к процессам аккумулирования паров сжиженного природного газа в системах длительного хранения. Рентгеноструктурный анализ адсорбента показал, что в результате синтеза адсорбента его структура представляла собой аморфную фазу углерода, без признаков наличия графит-подобных фаз, характерных для углей, получаемых из других видов сырья. В свою очередь развитая пористая структура адсорбента представлена как микро-, так и мезопорами, с широким распределением по размерам — суммарный объем пор составил около $1.7 \text{ см}^3/\text{г}$. Расчет сорбционных характеристик адсорбента при температурах 111.7–160 К и давлениях до 0.6 МПа выполнен на основе свойства линейности экспериментальных изостер при T от 303 до 333 К, вклада от адсорбции на поверхности мезопор в монослой и эффекта капиллярной конденсации (ЭКК). На основе сорбционных данных показано, что наличие мезопор оказывает превалирующее влияние на эффективность адсорбционного аккумулирования, благодаря вкладу ЭКК, обеспечивая активную емкость криогенных сорбционных аккумуляторов на уровне $450 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$.

Ключевые слова: адсорбция, метан, капиллярная конденсация, микропоры, мезопоры, углеродный адсорбент, сжиженный природный газ

DOI: 10.31857/S0044185623700560, **EDN:** PSSPUH

1. ВВЕДЕНИЕ

Сжиженный природный газ (СПГ), хранящийся при температуре минус 162°C и атмосферном давлении, является одним из наиболее востребованных видов топлива в мировом энергобалансе [1]. Наряду с преимуществами СПГ, как энергоносителя, его получение, хранение и транспортировка сопряжены с рядом технологических проблем, одной из которых является образование отпарного метана в криогенных резервуарах, приводящее к росту давления в системе [2]. Интенсивное парообразование происходит при заправке или в результате воздействия внешних теплопритоков. Эти процессы в свою очередь зависят от эффективности теплоизоляции, объема танка, времени хранения. Во избежание аварийных ситуаций в системах хранения СПГ предусмотрен клапан сброса избытка газа на факел или свечу, что при его систематическом срабатывании приводит к значительным потерям энергоресурса и нанесению вреда окружающей среде [3]. Нивелирование образования паров СПГ сегодня происходит в ос-

новном путем их рекуперации с использованием холодильных машин и возврата в систему в жидком состоянии [4].

В качестве альтернативного варианта криогенного метода рекуперации отпарного газа, может служить адсорбционная технология [5]. Метод хранения газов в адсорбированном состоянии имеет существенные технологические преимущества, в частности, повышенную энергоэффективность из-за сниженных давлений и безопасность, в силу нано-диспергированного (НДС) состояния адсорбата в порах, соизмеримых с молекулами сорбируемого вещества [5–7]. Исследования последних лет в этом направлении показали, что аккумулирование энергетических газов метана, водорода в сверхкритическом состоянии наиболее эффективно в микропористых адсорбентах с прецизионными порами — углеродных адсорбентах [8–10], металлоорганических каркасах [11–14].

Исследования в направлении низкотемпературного аккумулирования метана и в том числе применительно к задаче адсорбционной рекупе-

рации паров СПГ, представлены в работах [6–15]. Одними из наиболее эффективных сорбентов представляются активные угли различного происхождения, благодаря их высокой стабильности, возможности широкого варьирования параметров пористой структуры и технологичности. Ранее, в работе по теоретическому исследованию эффективности аккумулирования метана в докритической области температур при низких давлениях [15], было показано, что при низких температурах эффективность применения углеродных адсорбентов с узким распределением щелевидных микропор по размерам, ограничена их суммарным объемом, а предельное заполнение происходит уже при относительных давлениях на уровне P/P_0 около 0.5 (для температур 120–150 К). В то же время, значительный вклад в удельную емкость может внести эффект капиллярной конденсации адсорбтива в более широких порах диаметром свыше 3.2 нм. Поэтому для случая аккумулирования паров СПГ в докритическом состоянии, особый интерес вызывают адсорбенты, с высокими объемами микро- и мезопор. В частности, углеродные микро- и мезопористые адсорбенты с широким распределением пор по размерам, могут быть эффективными для аккумулирования паров метана в до- и сверхкритическом температурном интервале.

Активные угли получают из различных видов исходного сырья, в частности из каменноугольного сырья [16], торфа [17], полимеров [10], растительных прекурсоров [18] и др. Последние позволяют получать адсорбенты с высоким объемом микро- и мезопор. При этом одновременно может решаться задача переработки отходов сельскохозяйственного и деревообрабатывающего производства в продукты с высокой добавленной стоимостью [18].

Целью настоящей работы является синтез микро- и мезопористого углеродного адсорбента, методом термохимической обработки отходов древесины, исследование адсорбции метана в виде отпарных газов комплексов СПГ и разработка варианта принципиальной схемы реализации процесса адсорбционной рекуперации паров метана в криогенных системах длительного хранения. В связи с этим, исследование адсорбционных и термодинамических свойств адсорбции метана в до- и сверхкритическом температурном интервале на высокоактивном микро- и мезопористом адсорбенте важно и актуально.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Адсорбент

В качестве адсорбента паров СПГ в данной работе предлагается использовать углеродный адсорбент, полученный путем термохимической активации отходов древесины в присутствии ортофосфорной кислоты (H_3PO_4). Синтез адсорбента включал в себя несколько стадий: 1) Карбо-

низация отходов деревообработки при 648–773 К; 2) Химическая активация при 1173 К в присутствии ортофосфорной кислоты (H_3PO_4); 3) Промывка и сушка адсорбента. Полученный адсорбент имел порошкообразную мелкодисперсную структуру.

2.2. Адсорбтив

В экспериментальных исследованиях по адсорбции метана использовали метан марки ВЧ с содержанием основного компонента 99.999 об. %. Физико-химические свойства метана: молекулярная масса $\mu = 16.0426$ г/моль; температура кипения $T_0 = 111.66$ К; критическая температура $T_{cr} = 190.77$ К; критическое давление $P_{cr} = 4.641$ МПа. Свойства метана были определены с помощью программного обеспечения CoolProp [19].

2.3. Морфология и рентгенофазовый анализ адсорбента

Данные о морфологии образца получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа *Quanta 650 FEG* (FEI, США), оснащенного детектором EDX. Элементный состав образцов определялся усреднением десяти результатов сканирования поверхности измельченных адсорбентов.

Фазовый состав адсорбента анализировали по данным XRD, полученным с помощью прибора *Empyrean Panalytical* в области углов рассеяния 2θ от 10° до 90° . Образцы истирали в порошок и укладывали на пластину, которую затем устанавливали на столик дифрактометра. Съемку проводили с применением геометрии фокусировки Брэгг-Брентано и использованием фильтрованного $Ni-CuK_\alpha$ -излучения ($\lambda_{Cu} = 0.1542$ нм). Качественный анализ производили по характерным рефлексам графита – (002), (100), (101) и (11).

2.4. Исследование структурно-энергетических характеристик адсорбента

Структурно-энергетические характеристики адсорбента, такие как удельный объем микропор W_0 , стандартную характеристическую энергию адсорбции E_0 и эффективную полуширину микропор x_0 рассчитывали по уравнению Дубинина–Радускевича Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) на основе экспериментальных данных по адсорбции стандартного пара азота при температуре 77 К [20]. Измерения выполняли на анализаторе пористой структуры Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США). Величину удельной поверхности $S_{ВЕТ}$ рассчитывали по известному уравнению БЭТ, используя адсорбционные данные по пару азота при 77 К [21]. Распределение микропор по размерам рассчитывали методом NLDFT.

2.5. Адсорбция метана в сверх- и докритических условиях

В области сверхкритических температур экспериментально измерена адсорбция метана в интервале давлений от 5 Па до 15 МПа и температурах 303–333 К. Оригинальные адсорбционные установки, разработанные в ИФХЭ РАН [22], использованы для измерения объемным методом адсорбции a , как полного содержания адсорбированного вещества в микропорах адсорбента:

$$a = (N - (V - V_a)\rho_g)/(m_0\mu). \quad (1)$$

Здесь, N – количество метана, введенного в объем измерительной системы, г; V – общий объем системы, см³; V_a – объем адсорбента с микропорами, см³; ρ_g – плотность газовой фазы при заданном давлении P и температуре T , г/см³; m_0 – масса регенерированного адсорбента, г.

Объем адсорбента с микропорами V_a определяли, как сумму объемов адсорбента, определенного калибровкой по гелию, и объема микропор W_0 , определенного для данного адсорбента методом Дубинина на основании ТОЗМ. Погрешность определения адсорбции составляла $\pm 1\%$ с доверительной вероятностью 0.95.

Для расчета адсорбции метана в докритических условиях на исследуемом углеродном адсорбенте, содержащем микро- и мезопоры учитывали: адсорбцию в микропорах, которую в первом приближении, можно охарактеризовать как адсорбцию, протекающую по механизму объемного заполнения $a_{\text{ми}}$; адсорбцию на поверхности переходных пор $a_{\text{ме}}$, протекающую по механизму заполнения монослоя; и капиллярную конденсацию в мезопорах $a_{\text{к}}$ в соответствии с (1).

$$a = a_{\text{ми}} + a_{\text{ме}} + a_{\text{к}}. \quad (2)$$

Расчет адсорбционных равновесий метана в микропорах (для интервала температур 111.7–293 К) осуществляли путем пересчета из изостер адсорбции, построенных на основе экспериментальных данных, исходя из их линейности в координатах $\ln P - 1/T$.

Расчет адсорбции высокого давления в сверхкритической температурной области (213–293 К) проводили с помощью основных уравнений ТОЗМ. При этом для описания полученных изостер использовали известное уравнение Дубинина–Радушкевича [23], в соответствии с (2):

$$a = a_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где a_0 – предельная величины адсорбции исследуемого газа, [моль/г], при давлении P равном давлению насыщенного пара P_0 при данной температуре T , [К]; E – характеристическая энергия адсорбции метана, [Дж/моль]; A – дифференциальная мольная работа адсорбции, [Дж/моль].

Величину предельной адсорбции метана в монослое на поверхности мезопор определяли по формуле:

$$a_{\text{ме}} = \rho S_{\text{ме}} \omega_{\text{мол}} \frac{1}{\mu}, \quad (4)$$

где ρ – плотность адсорбата в монослое, [г/м³]; $S_{\text{ме}}$ – удельная поверхность мезопор, [м²/г]; $\omega_{\text{мол}}$ – элементарная площадка, занимаемая молекулой адсорбата на поверхности адсорбента, [м]; μ – молярная масса, [г/моль]. Поправку на адсорбцию веществ в монослое на поверхности мезопор k , ммоль/(г · Па), определяли по (4):

$$k = a_{\text{ме}}/P_0. \quad (5)$$

Для определения величины адсорбции в мезопорах при капиллярной конденсации использовали уравнение Томсона–Кельвина [24]. В расчетах принимали допущение об эквивалентности свойств свободной жидкости и адсорбата в мезопорах при капиллярной конденсации в схожих термодинамических условиях. Это позволило осуществить расчет капиллярно-конденсационных эффектов при адсорбции метана в области докритических температур по распределению объема пор по размерам, определенному по адсорбции стандартного пара азота при 77 К.

2.6. Термодинамика адсорбции

По определению [25], изостерическая теплота адсорбции q_{st} является разностью между энтальпией равновесной газовой фазы h_g и дифференциальной энтальпией адсорбционной системы h_1 :

$$q_{st} = h_g - (\partial H_1 / \partial a)_T = h_g - h_1. \quad (6)$$

С учетом неидеальности газовой фазы и адсорбционной деформации адсорбента, уравнение принимает вид [26, 27]:

$$q_{st} = -RZ \left[\frac{\partial (\ln P)}{\partial (1/T)} \right]_a \left[1 - \left(\frac{\partial V_a}{\partial a} \right)_T / v_g \right] - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \left(V_a - T \frac{\partial V_a}{\partial T} \right)_a, \quad (7)$$

где $Z = P v_g / RT$ – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P , [Па] и температуре T , [К]; v_g – удельный объем газовой фазы, [м³/кг]; R – универсальная газовая постоянная, [Дж/(моль К)]; $V_a = V_0(P, T)/m_0$ – удельный приведенный объем адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат”, [см³/г]; $V_0(P, T)$ и m_0 – соответственно объем адсорбента вместе с микропорами, при адсорбции и масса регенерированного адсорбента.

Уравнение (6) наиболее полно учитывает физические факторы, влияющие на величину дифференциальной мольной теплоты адсорбции: адсорбционная изотермическая деформация $(\partial V_a / \partial a)_T$,

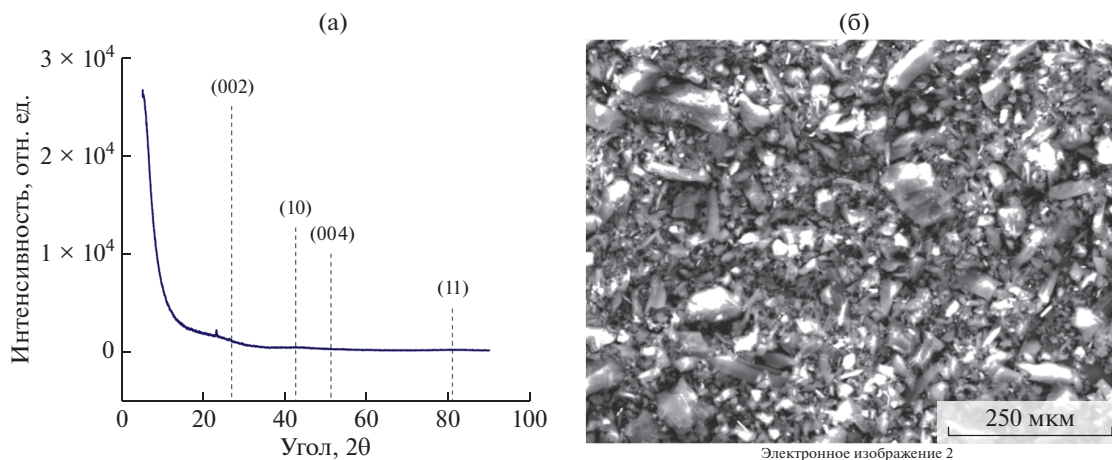


Рис. 1. (а) Диффрактограмма адсорбента ES-1 (пунктирные линии – рефлексы графита – (002), (10), (004), (11). (б) Снимок поверхности адсорбента.

температурная изостерическая деформация $(\partial V_a / \partial T)_a$, крутизна наклона изотерм адсорбции $(\partial P / \partial a)_T$ и изостер $[\partial \ln P / \partial (1/T)]_a$, неидеальность газовой фазы $Z(P, T)$.

При малых величинах изотермической деформации $(\partial V_a / \partial a)_T$, температурной изостерической деформации и величинах коэффициента сжимаемости, близких к единице, уравнение (6) сводится к (7):

$$q_0 = -R \left[\frac{\partial (\ln P)}{\partial (1/T)} \right]_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T V_a. \quad (8)$$

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Анализ рентгенофазовых и морфологических характеристик адсорбента

На рис. 1а представлена диффрактограмма адсорбента, свидетельствующая о сильной разупорядоченности его структуры ввиду высокой степени активации химическим методом. Таким образом, в отличие от “классических” углеродных адсорбентов, получаемых из косточкового сырья, скорлупы орехов, ископаемого угля [12, 15–18], у полученного сорбента практически отсутствуют пики, характерные для графита, т.е. графит-подобные нанокристаллиты. Напротив, пористая структура данного материала образована аморфным углеродом.

Морфологические характеристики адсорбента могут быть оценены при помощи электронной микроскопии – рис. 1б. Поверхность адсорбента представляет собой мелкодисперсные фрагменты углерода с зернами хаотичной формы различного размера, величиной, не превышающей 10–100 мкм.

3.2. Структурно-энергетические характеристики адсорбента

Как следует из рис. 2, изотермы адсорбции/десорбции азота на исследуемом адсорбенте имеют Г-образный вид с петлями адсорбционного гисте-

резиса, характерной для микро-мезопористых адсорбентов переходного типа I–II [28].

Изотерма имеет выраженную петлю гистерезиса, свидетельствующую о наличии развитого объема транспортной мезопористости, что подтверждается рассчитанными структурно-энергетическими характеристиками адсорбента – табл. 1.

Полученный адсорбент, названный ES-1, обладает высоким объемом микропор $W_0 = 0.79 \text{ см}^3/\text{г}$ и высоким объемом мезопор $W_{\text{ME}} = 0.91 \text{ см}^3/\text{г}$, превышающем известные промышленные углеродные адсорбенты [29].

Для подтверждения проведенных расчетов по модели, основанной на ТОЗМ, дополнительно проводили оценку распределения микропор по размерам методом нелинейной теории функционала плотности (NLDFT), рис. 3.

Результат расчета распределения пор по размерам методом NLDFT качественно совпадает с расчетом на основе ТОЗМ. Для адсорбента наблюдается один ярко выраженный максимум при ширине (диаметре) микропор 1.5–1.6 нм.

3.3. Адсорбция метана

На рис. 4 представлены экспериментальные и рассчитанные по изостерам и уравнению Д-Р изотермы адсорбции метана на углеродном адсорбенте ES-1 в интервале температур 213–333 К и давлениях до 15 МПа.

Как следует из рис. 4, в области сверхкритических температур изотермы адсорбции метана ведут себя так, как характерно для изотерм адсорбции газов на микропористых адсорбентах. Адсорбция сначала резко растет с увеличением давления, затем рост адсорбции замедляется, а изотермы уплощаются при всех температурах.

Для расчета адсорбционных равновесий в докритической области были выбраны условия соответствующие криогенному хранению СПГ –

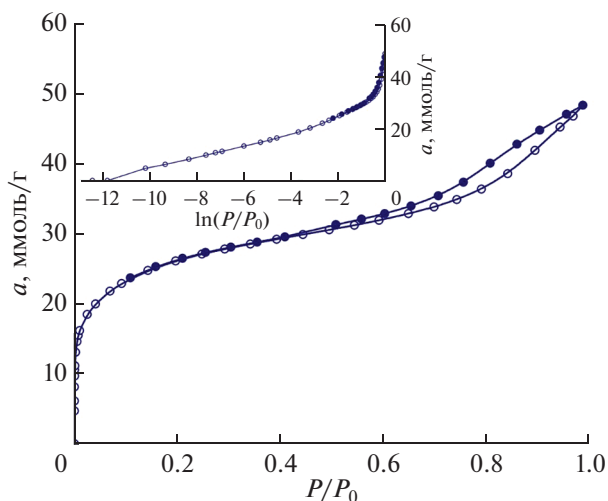


Рис. 2. Изотермы адсорбции (светлые символы) — десорбции (зачерненные символы) азота микро/мезопористого углеродного адсорбента ES-1 при 77 К. Символы — экспериментальные данные. Линии — сплайн аппроксимация.

интервал температур 111.7–160 К и давления вплоть до 0.6 МПа [30].

При переходе в область докритических температур, где начинает играть роль адсорбция в мезопорах из-за эффекта капиллярной конденсации, изотермы адсорбции приобретают форму II по классификации ИЮПАК.

Как следует из рис. 5, начальные области изотерм адсорбции метана при докритических температурах схожи с ходом кривых при сверхкритических температурах. Однако при приближении к давлению насыщения, метан сорбируется в мезопорах по механизму капиллярной конденсации, что приводит к резкому возрастанию адсорбции метана. Так же следует отметить, что использование адсорбентов с мезопорами эффективно лишь для температур аккумулялирования до 138.7 К, для которой P_0 соответствует максимальному рабочему давлению танка — около 6 бар.

3.4. Термодинамика адсорбции

Зависимости теплоты адсорбции метана от величины адсорбции на микро-мезопористом угле-

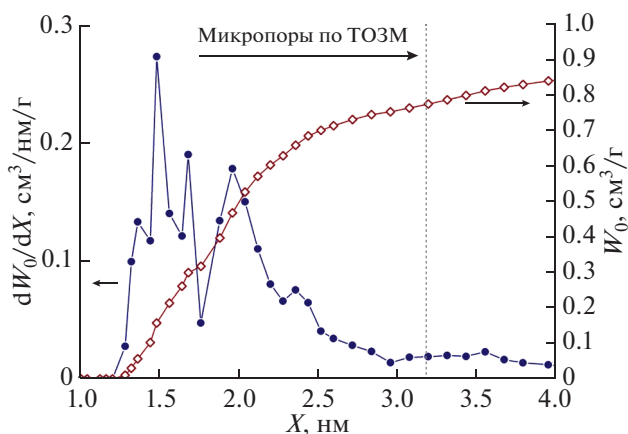


Рис. 3. Распределение микропор углеродного адсорбента ES-1 по размерам, определенное методом NLDFT для цилиндрической модели пор по изотерме стандартного пара азота при 77 К. Символы: светлые символы — относятся к определению зависимости объема пор W_0 от их диаметра, нм; темные символы — относятся к распределению микропор по размерам (dW_0/dX). Пунктирная линия соответствует диаметру 3.2 нм.

родном адсорбенте ES-1 в широких интервалах температур, представлены на рис. 6.

Как следует из рис. 6, в области начальных заполнений происходит интенсивная адсорбция молекул метана, сначала заполняются наиболее высокоэнергетические центры адсорбции, самые узкие микропоры в соответствии с распределением пор по размерам (рис. 3), а далее, с ростом адсорбции заполняются более широкие поры и объемом микропор что приводит к плавному снижению теплоты адсорбции. Величины q_{st} в области начальных и средних заполнений до ~8 ммоль/г падает с 16 до ~10 кДж/моль, что свидетельствует о высокой гетерогенности поверхности адсорбента.

При достижении максимального значения адсорбции при докритических температурах (111.7–160 К) величина q_{st} стремится к теплоте конденсации метана (q_c) при соответствующей температуре.

В случае сверхкритических температур (213–333 К), достижение максимальных значений адсорбции приводит к резкому падению теплоты адсорбции, из-за нарастания сил отталкивания на малых расстояниях между адсорбированными молекулами при высоких заполнениях микропор.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики адсорбента ES-1

Микропоры (ТОЗМ)				БЭТ	Мезопоры			Кажущаяся плотность
W_0 , см³/г	E_0 , кДж/моль	X , нм	X_{MI}^{max} , нм	$S_{ВЕТ}$, м²/г	W_S , см³/г	W_{ME} , см³/г	S_{ME} , м²/г	d_{ap} , кг/м³
0.79	15.1	1.5	1.6	2100	1.7	0.91	350	452

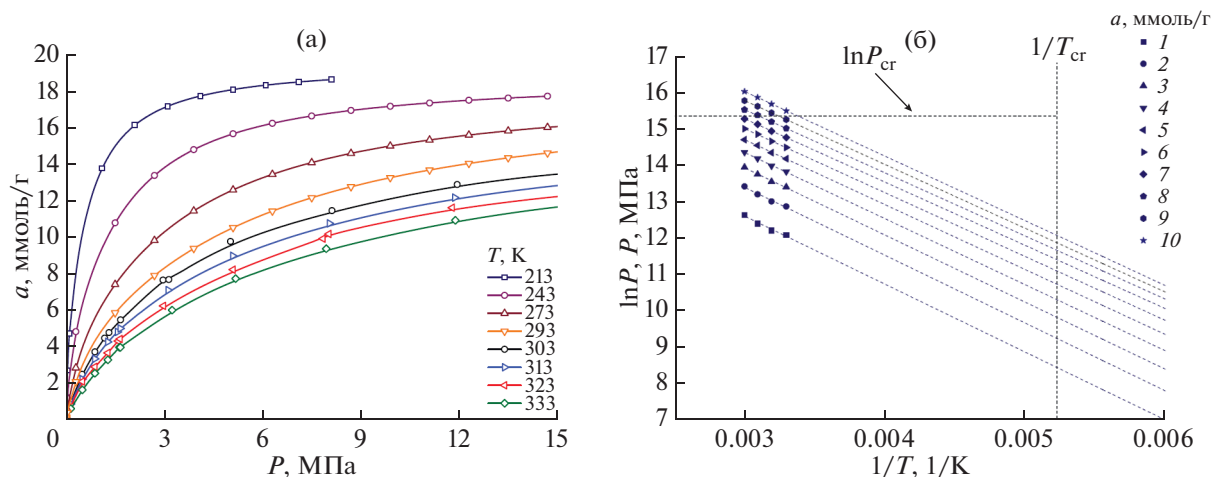


Рис. 4. (а) Адсорбция метана на углеродном адсорбенте ES-1. Символы — расчетные данные; сплошные линии — сплайн аппроксимация. (б) Изостеры адсорбции в сверх- и докритическом интервале температур 111.7–333 К: символы — экспериментальные данные; пунктирные линии — линейная аппроксимация, продленная в область докритических температур; T_{cr} — критическая температура метана; P_{cr} — критическое давление метана.

Энтропия адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат” s_1 , является важнейшей термодинамической функцией состояния, позволяющей получить сведения о состоянии адсорбата в порах адсорбента и характере взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью микропор и в адсорбционных ассоциатах. Дифференциальную мольную энтропию адсорбционной системы рассчитывали по уравнению (8) [27].

$$s_1 = s_g - q_{st}/T. \quad (9)$$

Результаты расчетов дифференциальной мольной энтропии адсорбционной системы представлены на рис. 7.

Как следует из рис. 7, в области заполнений около ~1 ммоль/г происходит снижение энтропии вследствие адсорбции молекул на высокоэнергетических центрах адсорбции. В области 1–2 ммоль/г, после “отработки” высокоэнергетических адсорбционных центров, падение замедляется из-за дальнейшего заполнения объема микропор молекулами метана и возникновения адсорбционных ассоциатов метана. Дальнейший рост адсорбции, как отмечалось в [27], приводит к падению энтропии в области высоких заполнений микропор в связи с завершением процесса образования адсорбционных ассоциатов.

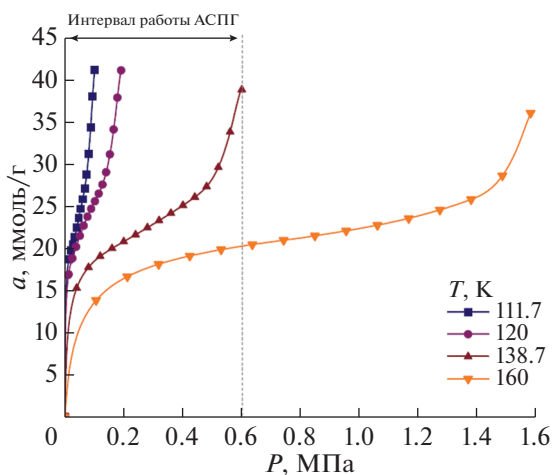


Рис. 5. Зависимости адсорбция метана на микро-мезопористом углеродном адсорбенте ES-1 от давления при температурах в интервале 111.7–160 К. Символы — расчетные данные, сплошные линии — сплайн аппроксимация.

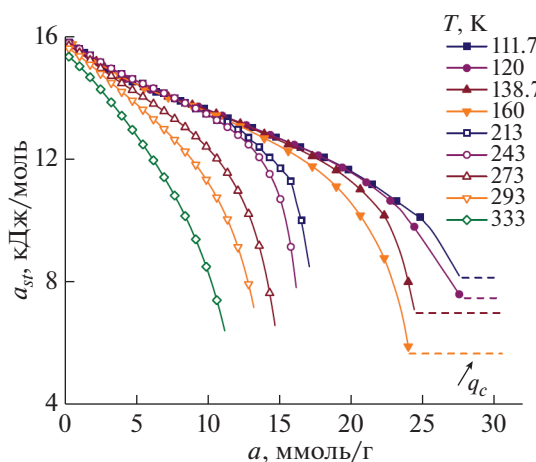


Рис. 6. Зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на микро-мезопористом углеродном адсорбенте ES-1 при температурах 111.7–333 К; q_c (пунктир) — теплота конденсации метана при данной температуре.

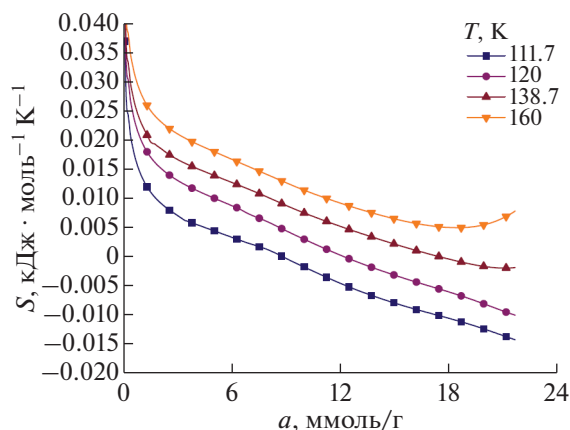


Рис. 7. Зависимости дифференциальной мольной энтропии адсорбционной системы "ES-1-метан" от величины адсорбции при температурах: 111.7–160 K.

4. СИСТЕМА СОРБЦИОННОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ ПАРОВ СПГ (АСПГ)

4.1. Принципиальная схема работы

Исходя из анализа работ [5, 30] в качестве варианта может быть предложена следующая технологическая схема аккумулирования паров СПГ (рис. 8), цикл работы, которой, состоит из двух режимов — аккумулирования паров и выдачи газа.

Принцип работы заключается в следующем: резервуар СПГ (1), работающий на перепаде температур, заправляют при помощи узла заправки (2). Затем по требованию потребителя с помощью насоса (3) осуществляется отбор СПГ из резервуара, который, проходя через регулирующий вентиль (PB3), подается в теплообменник (6) внутри адсорбера (4) с адсорбентом (5). Это позволяет предварительно охладить слои адсорбента за счет скрытой теплоты испарения СПГ, что в свою очередь увеличивает адсорбционную способность сорбента и повышает энергоэффективность работы всей системы. Испарившись, газ подается потребителю через PB 6.

В тех случаях, когда отбор природного газа из резервуара СПГ не осуществляется, из-за внешних теплопритоков повышается давление паров СПГ внутри резервуара, которые отводятся из него через PB1 в адсорбер, при этом PB7 закрыт. Из-за охлажденного состояния адсорбента происходит активная сорбция паров СПГ. В случае, когда один адсорбер заполнен, в работу включается второй, при этом, по необходимости (например, при повышении потребления газа), идет десорбция адсорбированного газа из первого, за счет повышения температуры и как следствие давления (теплоизолирующая изоляция снята). Следует отметить, что такое решение позволяет обеспечить повышенную надежность системы.

При опустошении резервуара СПГ ниже предельного уровня, подача СПГ в теплообменник (6)

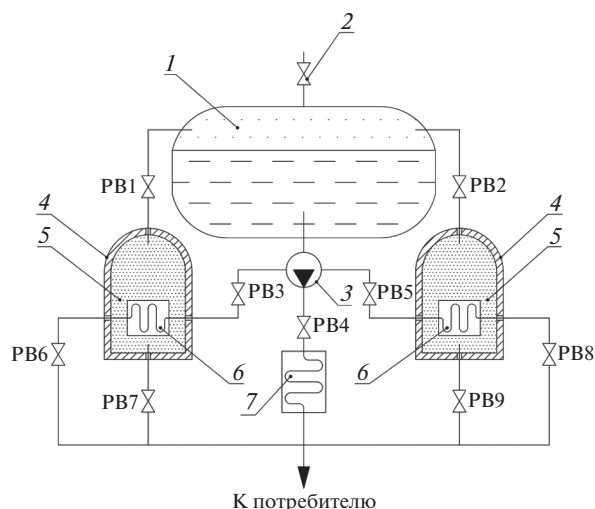


Рис. 8. Технологическая схема системы аккумулирования паров СПГ. 1 — резервуар СПГ, 2 — узел заправки СПГ, 3 — насос, 4 — адсорбер со съемной теплоизолирующей изоляцией, 5 — адсорбент, 6 — теплообменник внутри адсорбера, 7 — теплообменник байпасного обхода.

адсорбера (4) прекращается путем закрытия PB3 и PB6. При этом открывается PB4 байпасного обхода для прямой подачи СПГ в теплообменник байпаса (7), а затем потребителю.

4.2. Аккумулирование паров СПГ

При оценке удельной эффективности адсорбционной системы, представленной в виде аккумулятора, заполненного адсорбентом, необходимо учитывать не только адсорбированную фазу целевого газа, но и свободную фазу, которая присутствует в объеме, не занятом адсорбентом. В этом случае в качестве критерия выбирают полную удельную емкость системы аккумулирования, учитывающую как адсорбированную, так и свободную фазу. Полная удельная объемная емкость системы аккумулирования (V_{Σ}) — это суммарное количество свободной и адсорбированной фаз метана, отнесенное к единице объема замкнутой системы с адсорбентом при заданных давлении и температуре в пересчете на стандартные или нормальные термодинамические условия. Величину V_{Σ} рассчитывают по формуле:

$$V_{\Sigma} = V_A(P, T) + V_F(P, T), \quad (10)$$

где $V_A(P, T)$ и $V_F(P, T)$ — полные удельные объемы газа внутри замкнутой системы единичного объема с адсорбентом, соответственно в адсорбированном и свободном (газообразном или жидком) состояниях при термодинамических условиях P и T . Раскрыв слагаемые, получим:

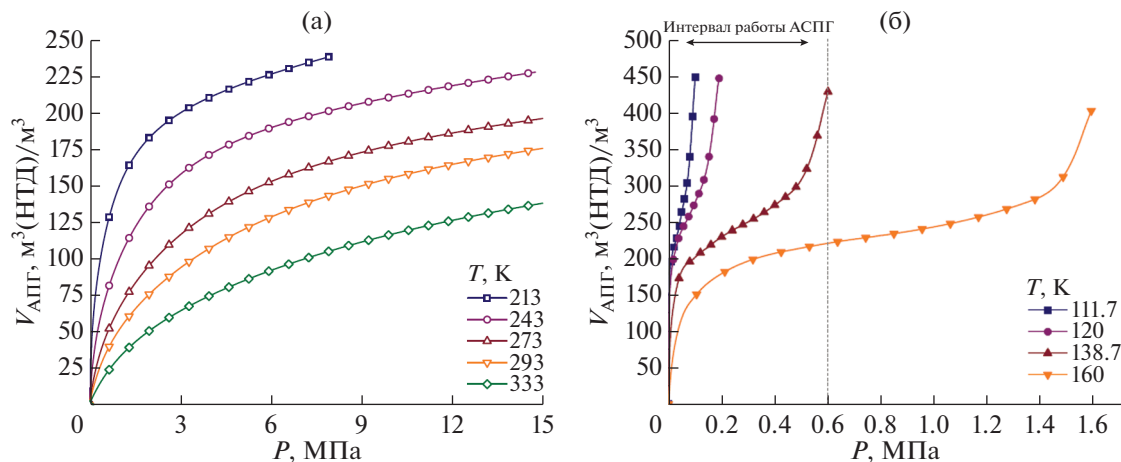


Рис. 9. Удельные емкостные характеристики адсорбционной системы с адсорбентом ES-1 в области (а) сверхкритических температур (213–333 K); и (б) докритических температур (111.7–160 K).

$$V_{\Sigma} = a(P, T) \mu \frac{d}{\rho} + \varepsilon \frac{\rho_r(P, T)}{\rho}, \quad (11)$$

где μ — молярная масса метана, [г/моль]; d — насыпная плотность адсорбента, [кг/м³]; ρ — плотность свободной фазы метана при НТД, [кг/м³]; ε — пористость (порозность) слоя адсорбента (доля объема системы, не занятой адсорбентом). В настоящем исследовании порозность принята равной нулю, так как в расчете используется кажущаяся плотность адсорбента.

Повышение насыпной плотности адсорбента способствует повышению объемной емкости системы за счет снижения порозности. Для систем хранения паров СПГ является целесообразным использование уплотненных блоков адсорбента, вследствие чего оценка объемных характеристик системы проводилась с использованием кажущейся плотности адсорбента (т.е. без учета порозности), которую в первом приближении можно принять равной плотности формованного адсорбента.

Как следует из рис. 9а, емкостные характеристики системы при сверхкритических температурах резко возрастают в начальной области давления (до 3 МПа) а затем плавно достигают максимальных величин ввиду заполнения объема микропор.

В условиях докритических температур (рис. 9б), при достижении максимальной адсорбции в микропорах, дальнейший рост адсорбции происходит по механизму капиллярной конденсации вследствие чего емкостные характеристики возрастают почти в 2 раза, и достигают значений в 400–450 м³(НТД)/м³, в зависимости от температуры аккумулярования.

В реальных условиях, при работе подобной системы, температура адсорберов может варьироваться в достаточно больших интервалах. Вследствие чего важной характеристикой является ко-

личество газа которое система может эффективно выдать при той или иной температуре.

Эффективная рабочая емкость рассчитывалась по следующей формуле:

$$V_{\text{эфф}}(P_D, T_D) = V(P_c, T_c) - V(P_D, T_D), \quad (12)$$

где P_D — давление выдачи [Па], T_D — температура выдачи [K], T_c — температура заправки адсорбционной системы [K], P_c — давление заправки адсорбционной системы [Па].

Результаты расчетов эффективной рабочей емкости приведены на рис. 10.

Как следует из рис. 10, эффективная объемная емкость системы аккумулярования с адсорбен-

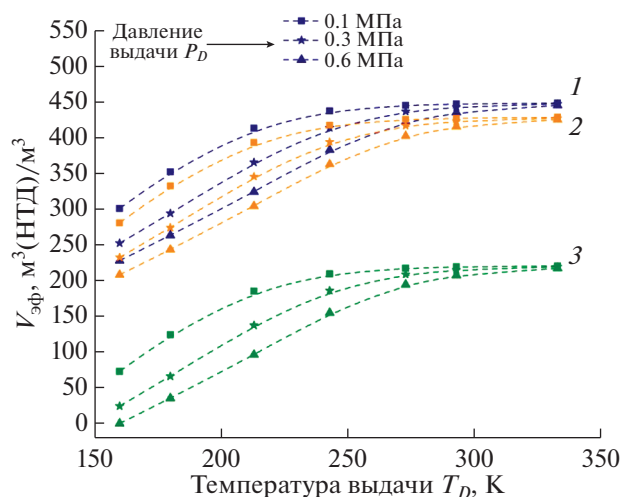


Рис. 10. Зависимости эффективной рабочей емкости адсорбционной системы с адсорбентом ES-1 от температуры в изобарных условиях при температурах заправки адсорбера, [K]: 1 — 111.7; 2 — 138.7; 3 — 160.

том ES-1 может достигать $450 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$, в случае если заправка проводилась при 111.7 К , а задача – при $T_D = 333 \text{ К}$ и $P_D = 0.1 \text{ МПа}$. При этом эффективная объемная емкость снижается при повышении давления выдачи и температуры заправки. При выходе за пределы границы работы систем АСПГ эффективная объемная емкость резко снижается, так, при заправке при 160 К максимальная эффективная емкость составляет $200 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ ввиду ограничений максимального рабочего давления резервуара.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что применение микро-мезопористых адсорбентов для улавливания избыточных паров СПГ может стать эффективной технологией для увеличения срока хранения метана в системах хранения и транспортировки природного газа в сжиженном виде. Подобные системы обладают большой объемной емкостью вплоть до $450 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$, что позволит резко уменьшить или предотвратить потери СПГ при длительном хранении. Однако одним из важнейших преимуществ таких систем все еще является их повышенная безопасность.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00184.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майорец М., Симонов К. Сжиженный газ – будущее мировой энергетики / М.: Альпина Паблшер, 2013. С. 360.
2. Лавренченко Г.К. // Технические газы. 2006. № 5. С. 2.
3. СП 240.1311500.2015. Хранилища сжиженного природного газа. Требования пожарной безопасности. М.: МЧС России. 2015. С. 29.
4. Федорова Е.Б. Современное состояние и развитие мировой индустрии сжиженного природного газа: технологии и оборудование. М.: РГУ Нефти и газа имени И.М. Губкина, 2011. С. 159.
5. Roszak E.A., Chorowski M. // Advances In Cryogenic Engineering. 2014. P. 1379–1386.
6. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Стриженов Е.М., Зайцев Д.С., Твардовский А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 459–464.
7. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Меньщиков И.Е., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 3. С. 239–246.
8. Чугаев С.С., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Стриженов Е.М., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. № 5. С. 471–478.
9. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Романов Ю.А., Киселев М.Р., Пулин А.Л., Чугаев С.С., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 579–590.
10. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 5. С. 469–476.
11. Соловцова О.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Платонова Н.П., Князева М.К., Чугаев С.С., Школин А.В., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 570–578.
12. Mahmoud E., Ali L., Sayah A., Alkhatib S., Abdulsalam H., Juma M., Al-Muhtaseb A. // Crystals. 2019. V. 9. P. 406.
13. Соловцова О.В., Маевский А.В., Полонеева Д.Ю., Емелин А.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Князева М.К., Яковлев В.Ю., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 4. С. 364–372.
14. Князева М.К., Фомкин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Гринченко А.Е., Соловцова О.В., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 8–15.
15. Фомичев А.В., Меньщиков И.Е., Стриженов Е.М., Фомкин А.А., Гринченко А.Е., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 6. С. 563–573.
16. Machnikowski J., Kaczmarek H., Gerus-Piasecka I., Diez M.A., Alvarez R., Garcia R. // Carbon. 2002. V. 40. P. 1937–1947.
17. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Khozina E.V., Yakovlev V.Y., Simonov V.N., Fomkin A.A. // J. Chemical and Engineering Data. 2022. V. 67. № 7. P. 1699–1714.
18. Фомкин А.А., Дубовик Б.А., Лимонов Н.В., Прибылов А.А., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 19–24.
19. Bell I.H., Wronski J., Quoilin S., Lemor, V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 2498–2508.
20. Dubinin M.M. // Progress Surface Membrane Sci. 1975. V. 9. P. 1–70.
21. Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. Vol. 60. P. 309–319.
22. Школин А.В., Фомкин А.А. // Измерительная техника. 2018. № 4. С. 56.
23. Dubinin M.M., Plavnik G.M. // Carbon. 1968. V. 6. P. 183.
24. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / М.: Изд. Московского Университета. 1973. С. 448.
25. Hill T.L. // Advances in catalysis and related subjects. Eds. Frankenburg V. I. et al. New York.-Academic Press. 1952. V. 4. P. 211–258.
26. Шеховцова Л.Г., Фомкин А.А. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1992. № 1. С. 19–23.
27. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. № 3/4. P. 425–436.
28. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Oliver J. P., Rodrigues-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 1051.
29. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия Москва. 2000. С. 352.
30. Roszak E.A., Chorowski M. // Advances in Cryogenic Engineering. 2012. P. 1771–1778.