

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 544.723

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ МОНОБЛОКИ ДЛЯ МОБИЛЬНЫХ СИСТЕМ АДсорбЦИОННОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА, ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ В АРКТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2022 г. С. С. Чугаев^{1,2,*}, Е. М. Стриженов^{1,2}, И. Е. Меньщиков^{1,2}, А. В. Школин^{1,2}

¹ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*E-mail: chugaev@bmstu.ru

Поступила в редакцию 03.12.2021 г.

После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 07.01.2022 г.

Проведено исследование структуры и свойств микропористого углеродного адсорбента АУ-6, синтезированного на основе органического углеродсодержащего сырья. Показано, что моноблоки из данного адсорбента могут эффективно применяться для аккумуляции природного газа в арктических условиях. Выполнено математическое моделирование заправки и выдачи газа из адсорбера, заполненного моноблоками АУ-6.

DOI: 10.56304/S1992722322040070

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в связи с ужесточением требований в части снижения экологических воздействий, в частности углеродного следа, рассматривается переход от традиционных топлив на основе продуктов разделения нефти к более экологичным газовым топливам, среди которых наиболее распространенным и имеющим максимальный уровень технологической готовности для повсеместного внедрения является природный газ метан. Использование природного газа в качестве ключевого энергоресурса заложено в энергетической стратегии большинства развивающихся стран в средне- и долгосрочной перспективе.

В этом ключе Арктическая зона может стать одним из мировых центров по добыче и подготовке природного газа. В частности, Арктическая зона за последние несколько лет уже вошла в перечень мировых центров производства сжиженного природного газа (СПГ) [1]. На фоне освоения Арктического региона потребуются системы хранения природного газа для использования в мобильных источниках энергии, в частности для двигателей вездеходов, кораблей, летательных аппаратов.

Среди эффективных технологий хранения природного газа в Арктическом регионе может выступать технология адсорбированного природного газа (АПГ), которая является хорошим компромиссом между технологиями СПГ и

компримированного природного газа (КПГ) [2], особенно в области низких температур [3–5]. Преимущества технологии АПГ заключаются в возможности использования заправочной инфраструктуры технологий КПГ и СПГ, в повышенной пожаровзрывобезопасности благодаря хранению в нанодиспергированном виде при давлениях до 7 МПа, а также в энергоэффективности процесса заправки [6].

Ключом к созданию эффективных низкотемпературных адсорбционных систем хранения природного газа является правильно подобранный адсорбент, за счет свойств которого можно добиться максимальной производительности подобных систем. А именно высокой удельной емкости по метану в сочетании с относительно малыми тепловыми эффектами от адсорбции, что может позволить увеличить скорость заправки и выдачи газа. В [7] было показано, что для эксплуатации систем хранения АПГ в различных низкотемпературных условиях требуются адсорбенты с определенными параметрами пористой структуры, а именно средней эффективной шириной микропор, табл. 1.

Помимо этого, немаловажным фактором являются эксплуатационные свойства адсорбента, такие как плотность упаковки, жесткость, прочность на истирание, способность выдерживать циклические нагрузки, а также свойство гидрофобности.

Таблица 1. Средняя эффективная ширина микропор адсорбентов, эффективных для аккумуляции природного газа в низкотемпературных условиях по данным [7]

$t, ^\circ\text{C}$	X_0 при давлениях, нм	
	менее 3.5 МПа	менее 7.0 МПа
–30...–10	0.9–2.0	0.8–1.3
ниже –30	1.2–3	0.8–2.0

Примечание. t – температура, X_0 – средняя эффективная ширина микропор.

Цель настоящей работы – комплексное исследование свойств выбранного адсорбента в рамках вопроса возможности его использования для систем хранения АПГ в арктических условиях при температурах эксплуатации от -10°C (приблизительно среднегодовая температура на полуострове Ямал) и ниже.

МЕТОДЫ

Адсорбент. Принимая во внимание данные табл. 1, для исследования выбран микропористый углеродный адсорбент АУ-6, полученный из органического углеродсодержащего сырья методом комбинированной химической и парогазовой активации.

Структурно-энергетические характеристики адсорбента АУ-6 определяли на установке Quantachrome Autosorb iQ (Anton Paar QuantaTec Inc., Австрия) по изотерме адсорбции стандартного пара азота при 77 К, рис. 1. Параметры пористой структуры, определенные согласно теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), Кельвина и теории нелинейного функционала плотности (NLDFT), представлены в табл. 2.

Как следует из рис. 1 и табл. 2, адсорбент имеет развитую пористую структуру, включающую микро- и мезопоры. Микропоры имеют значительный для углеродных адсорбентов объем $0.62 \text{ см}^3/\text{г}$ и сравнительно широкое распределение пор по размерам с максимумом $\sim 1.26\text{--}1.29 \text{ нм}$. Адсорбент с такой пористой структурой в соответствии с табл. 1 будет эффективно работать во всей низкотемпературной области ниже -10°C во всем интервале давлений до 7 МПа. При этом наличие развитой транспортной макро- и мезопористости будет определять хорошие диффузионные свойства адсорбента. Таким образом, адсорбент АУ-6 актуален для задачи аккумуляции природного газа в арктических условиях.

Моноблоки адсорбента. Формование моноблоков из адсорбента АУ-6 выполняли путем дробления гранул исходного АУ-6, последующего смешения с эмульсией полимерного связующего, массовая доля которого по сухому остатку в ко-

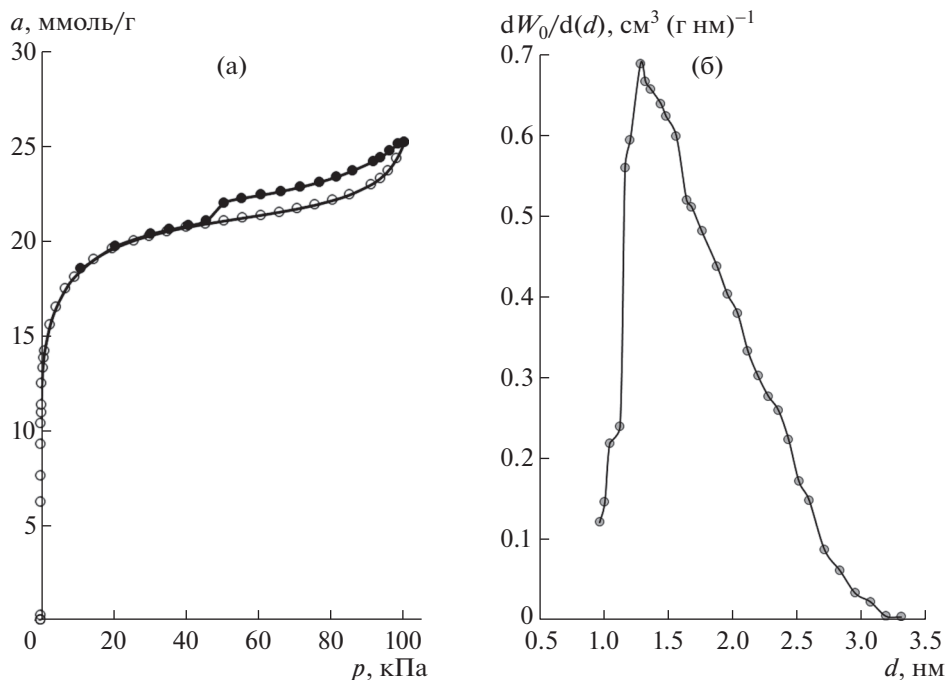


Рис. 1. Изотерма адсорбции стандартного пара азота при 77 К с сорбционно-десорбционным гистерезисом (а) и распределение микропор по размерам (б), определенное методом NLDFT, микропористого углеродного адсорбента АУ-6.

Таблица 2. Структурно-энергетические характеристики микропористого углеродного адсорбента АУ-6

Адсорбент	Метод определения							
	БЭТ	ТОЗМ			Кельвин			NLDFT
	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$W_0, \text{ см}^3/\text{г}$	$X_0, \text{ нм}$	$E_0, \text{ кДж/моль}$	$W_S, \text{ см}^3/\text{г}$	$W_{\text{МЕ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{\text{МЕ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$d_{\text{МАХ}}, \text{ нм}$
АУ-6	1610	0.62	1.26	20.1	0.87	0.25	80	1.29

Примечание. $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ; W_0 – удельный объем микропор; E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции в пересчете на бензол; W_S – суммарный удельный объем пор; $W_{\text{МЕ}}$ – удельный объем мезопор; $S_{\text{МЕ}}$ – удельная поверхность мезопор; $d_{\text{МАХ}}$ – максимум на кривой распределения микропор по размерам.

нечном моноблоке составляла 5%, и прессования с выдержкой под давлением 30 МПа в течение 10 мин. Фотографии изготовленных моноблоков представлены на рис. 2. Использованный метод аналогичен ранее успешно применявшемуся в [8, 9] методу формирования моноблоков из адсорбента АУ-1.

Рабочее вещество. В экспериментальных исследованиях в качестве адсорбата использовали метан марки ВЧ чистотой 99.98%. В соответствии с [10] метан обладает следующими физико-химическими характеристиками: молярная масса $M = 16.043$ г/моль, критическая температура $T_{\text{кр}} = 190.55$ К, критическое давление $p_{\text{кр}} = 4.641$ МПа, критическая плотность $\rho_{\text{кр}} = 162.3$ кг/м³, температура кипения $T_b = 111.42$ К, температура тройной точки $T_{\text{т.р.}} = 90.66$ К. В теоретических расчетах использовали свойства чистого метана (100%).

Адсорбционные свойства адсорбента. Измерение абсолютной адсорбции метана проводили гравиметрическим методом на двух оригинальных стендах, разработанных в ИФХЭ РАН. Измерения адсорбции при давлениях ниже атмосферного выполняли по методике [11], при высоких давлениях до 25 МПа по [12]. Адсорбцию при промежуточных температурах между экспериментальными изотермами определяли по свойству линейности изостер в координатах $1/T - \ln P$.

Термодинамические свойства адсорбента определяют тепловое состояние систем АПГ в процессах заправки, хранения и выдачи газа. Для оценки дифференциальной теплоты абсолютной адсорбции использовали термодинамический подход Бакаева, описанный в [13, 14]. Влиянием термической и адсорбционно-стимулированной деформации адсорбента на теплоту адсорбции пренебрегали. Определение энтальпии системы “адсорбент–адсорбат–газ” выполняли согласно методике, подробно описанной в [8, 15, 16].

Объемная плотность аккумуляирования газа – это количество аккумулируемого газа в единице объема системы хранения. Обычно выражается в м³(НТД)/м³, где 1 м³(НТД) – это количество вещества, соответствующее 1 м³ при нормальных температуре 293 К и давлении 101 325 Па(НТД). Определяли расчетным образом по методике, описанной в [8, 15]. В случае моноблоков также учитывали объем, занимаемый несорбирующим полимерным связующим.

Математическая модель заправки и выдачи газа. В качестве расчетной математической модели заправки мобильной системы АПГ выбрана простая модель с сосредоточенными параметрами, представленная и проверенная в эксперименте на другом адсорбенте [8]. В целом модель разработана для закрытой (с одним входом/выходом) адсорб-

**Рис. 2.** Моноблоки из микропористого углеродного адсорбента АУ-6.

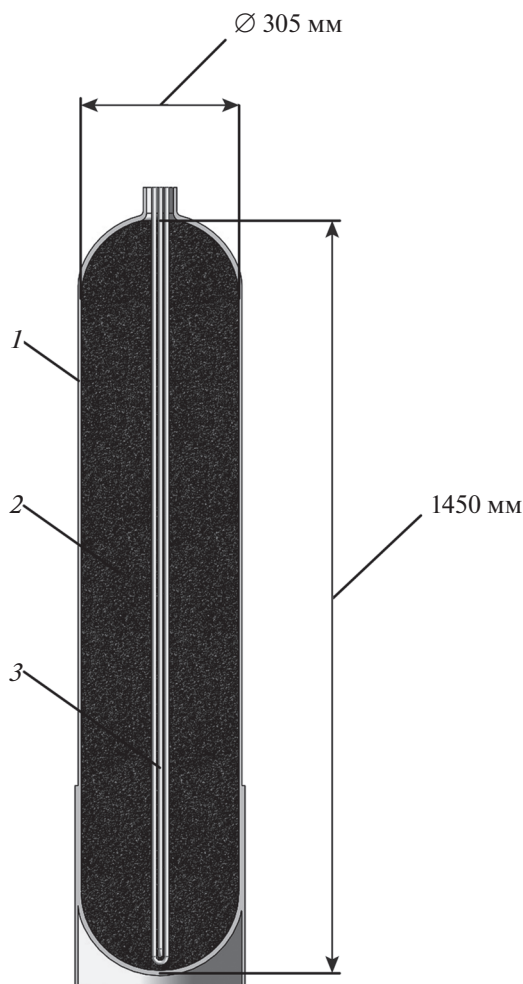


Рис. 3. Схема и размеры прототипа адсорбера мобильной адсорбционной системы аккумулирования природного газа: 1 – обечайка адсорбера, 2 – моноблочный адсорбент, 3 – встроенный теплообменный аппарат из двух U-образных трубок. Теплоизоляция и наружный теплообменный аппарат (змеевик) не показаны.

ционной системы со встроенным теплообменным аппаратом, по которому протекает циркулирующий теплоноситель. Реальным прототипом системы, являющимся объектом моделирования в данной работе, является теплоизолированный адсорбер объемом 98 л со встроенным теплообменным аппаратом в форме двух U-образных труб и с наружным теплообменным аппаратом в форме змеевика, намотанного на цилиндрическую поверхность адсорбера. Схема и размеры адсорбера представлены на рис. 3. Рассмотрим модель адсорбера, заполненного моноблоками АУ-6. Площади теплообменных поверхностей следующие: наружная и внутренняя поверхности адсорбера 1.8 и 1.4 м² соответственно; наружная и внутренняя площади U-образного теплообменного аппарата 0.167 и 0.130 м² соответственно; внутренняя поверхность

змеевика 0.905 м². Теплоноситель – 96%-ный раствор этанола. Терморегуляция адсорбера позволяет реализовывать “адиабатные”, “изотермические” (с возвращением к начальной температуре) и “низкотемпературные” (с понижением температуры) процессы заправки и выдачи газа. Адсорбер является прототипом относительно небольших аккумуляторов АПГ, которые можно применять в качестве топливных систем на транспорте, для бытового обеспечения газом, в качестве ячеек крупных хранилищ газа или для других задач, в том числе в арктических условиях. Необходимые для модели характеристики теплообмена в адсорбере определены путем сопоставления результатов эксперимента и моделирования в [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Изотермы абсолютной адсорбции метана. Адсорбцию метана на исходном микропористом углеродном адсорбенте АУ-6 исследовали при давлениях от 10⁻⁶ до 25 МПа в интервале температур от 178 до 360 К, рис. 4. Представленные изотермы метана на АУ-6 в координатах $a - \ln P$ имеют s-образный вид, что характерно для микропористых углеродных адсорбентов. При переходе в область докритических температур изотермы абсолютной адсорбции не меняют характера зависимости: имеют пологий подъем и не претерпевают скачкообразных изменений, характерных для фазовых переходов первого рода типа конденсации. Это может свидетельствовать об особом состоянии адсорбированного метана в микропорах активированного угля, что важно для использования в низкотемпературных системах хранения. В области сверхкритических температур изотермы в представленных координатах практически симбатно сдвигаются в область высоких давлений.

Теплоты адсорбции. Исследование зависимости теплоты адсорбции от величины адсорбции метана крайне важно как для решения технологических задач низкотемпературного хранения метана, так и для фундаментальных исследований, так как они отражают энергетику процесса адсорбции в целом, а также энергию межмолекулярных взаимодействий адсорбированных молекул с поверхностью пор твердого тела и между собой. Теплота адсорбции, выделяющаяся при заправке адсорбционных аккумуляторов метана, увеличивает температуру адсорбента и снижает адсорбцию. С практической точки зрения это означает, что конструкция аккумулятора метана должна обеспечить быстрый отвод тепла при заправке системы АПГ. Используя подход [13], определили дифференциальную мольную изостерическую теплоту адсорбции метана на исходном микропористом углеродном адсорбенте АУ-6 в интервале температур от 178 до 360 К и в интерва-

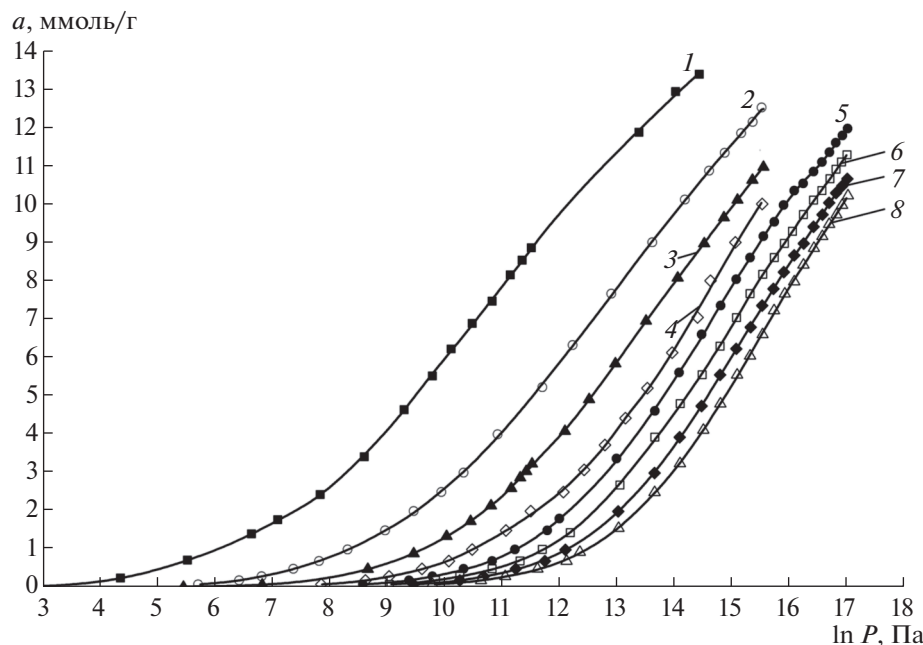


Рис. 4. Изотермы адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-6 при температурах: 1 – 178, 2 – 216, 3 – 243, 4 – 273.15, 5 – 300, 6 – 320, 7 – 340, 8 – 360 К. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимационные кривые.

ле адсорбции от 0.5 до 11.5 ммоль/г. Результаты расчета представлены на рис. 5. Теплота падает с ростом адсорбции во всем температурном интервале. В области малых величин адсорбции до 2 ммоль/г теплота относительно быстро падает с 20 до 16 кДж/моль, что свидетельствует о наличии высокоэнергетических адсорбционных центров в пористой структуре угля, которые занимают молекулы метана, практически не взаимодействуя друг с другом. При более высоких величинах адсорбции падение теплоты адсорбции несколько замедляется, что свидетельствует о заполнении объема микропор молекулами адсорбата.

Моноблоки адсорбента. Для увеличения объемной плотности метана в системе хранения целесообразно увеличить количество адсорбента в единице объема системы, т.е. повысить плотность упаковки. С использованием связующих возможно формирование моноблоков адсорбента, обладающих помимо высокой плотности другими полезными эксплуатационными качествами: твердостью, износостойкостью, пониженным пылением, более однородной структурой, что уменьшает число застойных зон и проскоков газовых потоков и т.п. В отличие от ранее исследуемых адсорбентов вроде АУ-1 [8, 9], гранулы которого были неправильной формы и обладали крайне высокой твердостью поверхности, что упрощало их формование под давлением, формование адсорбента АУ-6 представляет дополнительные сложности: мягкие цилиндрические гра-

нулы, состоящие из более мелкой фракции, не формируют плотной структуры даже под существенным давлением в 30 МПа. Так, формование необработанного АУ-6 при таком давлении обеспечивает прирост плотности с 360 кг/м³ до 395–455 кг/м³ (за вычетом доли связующего), т.е. всего лишь на 10–26%, причем с весьма большим разбросом получаемых значений. Одним из вариантов решения является предварительное дробление гранул АУ-6, что позволяет получать более плотные структуры (рис. 2) с также более воспроизводимым значением плотности ~567–586 кг/м³ без учета доли связующего (еще ~5% массы), т.е. повышение плотности составляет 58–63%.

Объемная плотность аккумуляции газа определена при температуре –10°C (ориентировочная среднегодовая температура на полуострове Ямал) для систем, заполненных моноблоками АУ-6 (с плотностью упаковки 610 кг/м³ со связующим или 580 кг/м³ без учета связующего), исходным рассыпным адсорбентом АУ-6 и газовой фазой в отсутствие адсорбента, рис. 6. Использование моноблоков дает существенное преимущество в удельном количестве газа по сравнению с исходным адсорбентом, добавка составляет ~30–38 м³(НТД)/м³. Дополнительное количество газа слабо изменяется в широком пределе давлений от 0.7 до 7 МПа, поскольку меньшее количество рассыпного адсорбента в единице объема компенсируется довольно быстрым увеличением плотности газовой составляющей. Полная объемная плот-

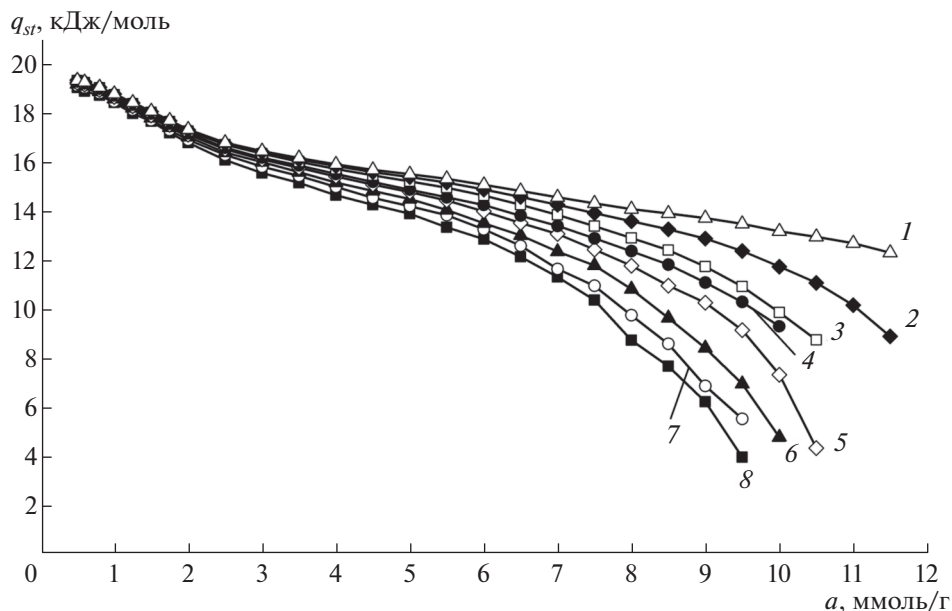


Рис. 5. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на адсорбенте АУ-6 от величины адсорбции при температурах: 1 – 178, 2 – 216, 3 – 243, 4 – 273.15, 5 – 300, 6 – 320, 7 – 340, 8 – 360 К. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимационные кривые.

ность аккумуляции газа при использовании моноблоков АУ-6 достигает $146 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ при 3.5 МПа и $180 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ при 7.0 МПа. При этом оба варианта систем АПГ, и с рассыпным, и с моноблочным адсорбентом, значительно превосходят по количеству газа систему без адсорбента: при давлении 3.5 МПа моноблочный адсорбент дает прибавку в $103 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ или в относительных величинах в 243%; при 7.0 МПа прибавка уменьшается до $85 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ или 90%. Изменение температуры в течение года приводит к колебаниям объемной плотности аккумуляции: от $165 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ при 7.0 МПа и $+30^\circ\text{C}$ до $195 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ при 7.0 МПа и -30°C при использовании моноблоков АУ-6.

Математическое моделирование заправки и выдачи газа. Проведено математическое моделирование адсорбера объемом 98 л, заполненного моноблоками АУ-6. Режим работы адсорбера существенно зависит от способа организации заправки и выдачи газа. Так, заправка может осуществляться в “быстром” или “медленном” режиме, с отводом теплоты или в адиабатных условиях и т.д. Процесс выдачи газа еще более разнообразный и зависит от конкретного потребителя газа, от количества адсорберов, обеспечивающих потребителя, от порядка их работы (последовательно или параллельно) и т.п. В данной работе рассмотрены только некоторые варианты режимов работы. Закладываемый в модель процесс заправки не имеет ограничений по времени, подача газа осуществляется за счет компрессора с номи-

нальной производительностью $14 \text{ м}^3/\text{ч}$ (компрессор с данными характеристиками установлен в экспериментальном стенде, представленном в [8]). Отсутствие ограничений во времени позволяет осуществить наиболее полную заправку. Начальное давление в баллоне является остаточным после выдачи газа и составляет 0.15 МПа. Начальная температура баллона составляет -10°C . Давление заправки составляет 7.0 МПа. Зависимости средней температуры адсорбента и количества аккумуляции газа от времени представлены на рис. 7 для двух режимов теплообмена – “адиабатного” (с реальной теплоизоляцией, т.е. более медленный “изотермический” процесс) и “изотермического” (с циркуляцией теплоносителя) с характеристиками, аналогичными экспериментальным в [8]. При ограничении времени на заправку можно ориентироваться на соответствующее окончанию процесса значение с рис. 7. Процесс выдачи газа привязан к потребителю, поэтому его моделировали с различными расходами: $6 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{ч}$ (ориентировочно среднее потребление автомобиля) и $1.5 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{ч}$ (для отопления дома в холодный период года). Начальные давление 7.0 МПа и температура -10°C , конечные давление (остаточное) 0.15 МПа и температура в пределе -10°C . Зависимости средней температуры адсорбента и количества аккумуляции (остаточного в адсорбере) газа от времени представлены на рис. 8 также для двух режимов теплообмена – “адиабатного” и “изотермического”. Помимо случая с полной выдачей газа

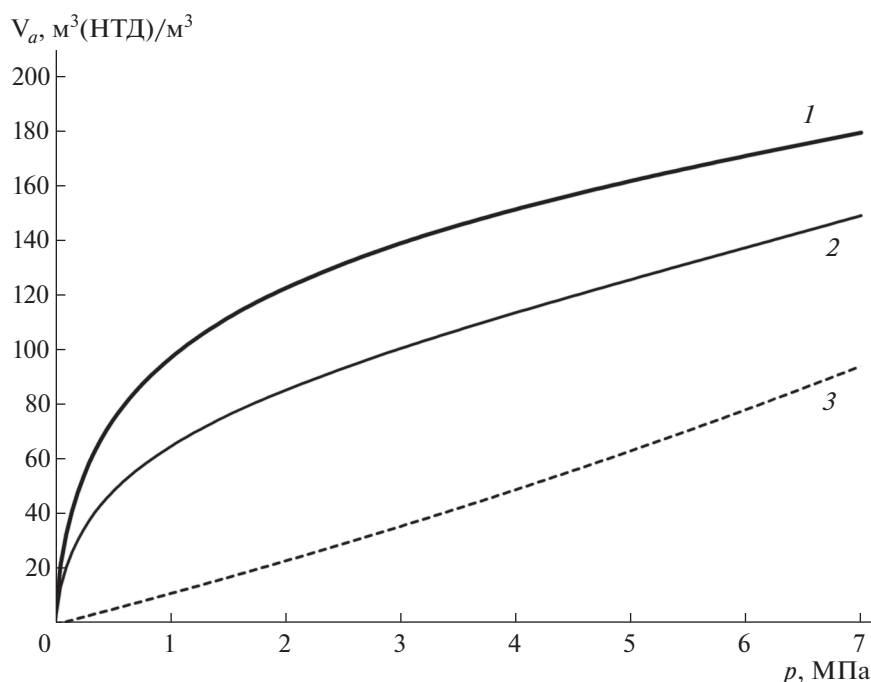


Рис. 6. Зависимость объемной плотности аккумуляции метана от давления при температуре -10°C в системах, заполненных моноблоками АУ-6 (1), рассыпным исходным адсорбентом АУ-6 (2) и в отсутствие адсорбента (3).

рассмотрены случаи, когда процесс выдачи останавливался из-за нехватки расхода выдаваемого газа, что гораздо ближе к реальному применению.

ОБСУЖДЕНИЕ

Отсутствие скачков на изотермах адсорбции (рис. 4) сглаживает работу системы АПГ в условиях переменной температуры в течение года. Для сравнения сжатый газ в условиях пониженных температур может вести себя значительно более непредсказуемо, особенно при приближении к критической точке: сжимаемость метана значительно проявляется уже при температурах $-30\dots-50^{\circ}\text{C}$, что потенциально может приводить к аварийным ситуациям или к нестабильной работе систем заправки и выдачи газа. Также стабильность адсорбционных свойств при разных температурах важна при использовании систем АПГ в технологической связке с системами СПГ, когда при заправке парами [5] или напрямую СПГ температура адсорбента в адсорбере может понизиться ниже критической.

Теплота адсорбции (рис. 5) значительно превосходит теплоту конденсации метана при нормальном давлении. Дифференциальная изостерическая теплота адсорбции составляет от 10 до 20 кДж/моль(CH_4) или от 625 до 1250 кДж/кг(CH_4) в интервале заполнений, соответствующих практическому применению АПГ. Такие огромные значения теплоты адсорбции неизбежно приво-

дят к значительному перегреву систем АПГ при заправке или переохлаждению при выдаче газа, что негативно влияет соответственно на количество аккумулируемого и выдаваемого газа. Поэтому во многих случаях практического применения актуально решение проблемы терморегуляции адсорберов систем АПГ.

Относительно простая процедура формования в виде моноблоков значительно улучшает характеристики адсорбента АУ-6 применительно к задаче аккумуляции метана, рис. 6.

Достигнутая при использовании моноблоков АУ-6 объемная плотность аккумуляции метана в $165\text{--}195\text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ при давлении 7.0 МПа и в интервале температур от -30 до $+10^{\circ}\text{C}$ позволяет конкурировать данной технологии с КПП, в том числе в Арктическом регионе, при этом сохраняя преимущества систем АПГ в виде пожаровзрывобезопасности и энергоэффективности. Системы АПГ также более стабильны при перепаде температур, нежели сжатый газ: так, у систем АПГ колебания в объемной плотности аккумуляции в диапазоне изменения температур от -30 до $+10^{\circ}\text{C}$ составляют всего 18%, в то время как у КПП – 35%. Дальнейшее повышение плотности моноблоков с одновременным уменьшением газовой составляющей в системе АПГ могло бы еще в большей степени сгладить колебания объемной плотности.

Результаты моделирования процессов заправки и выдачи газа (рис. 7, 8) показывают, что и

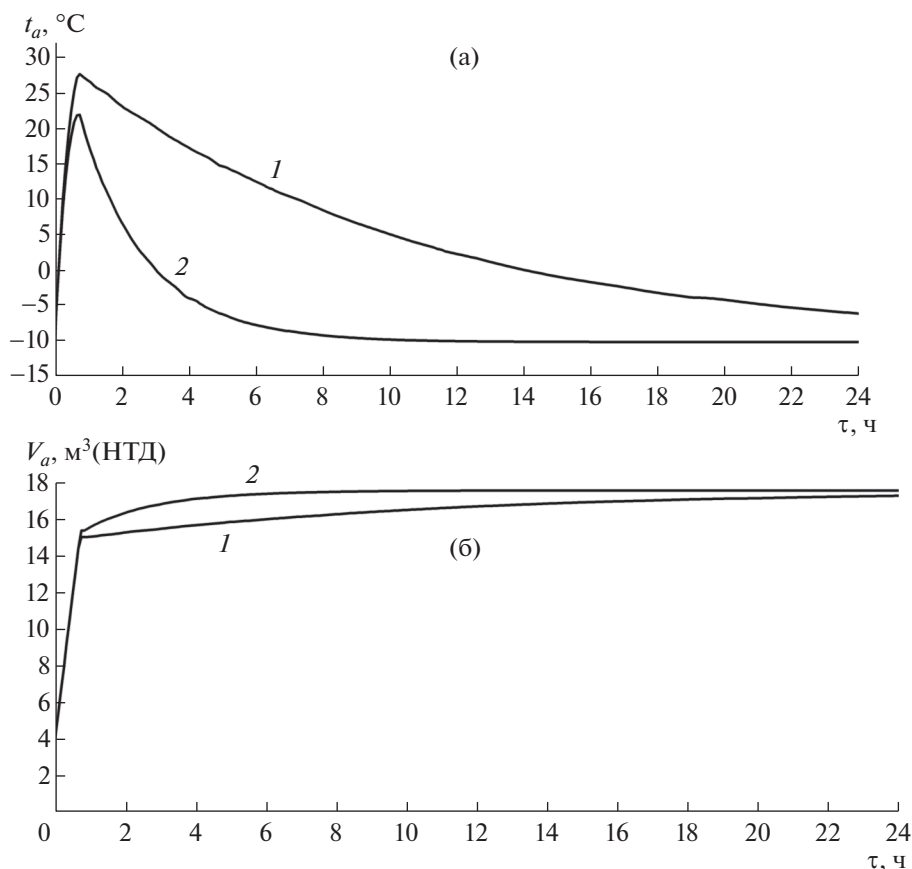


Рис. 7. Зависимость средней температуры адсорбента (а) и количества аккумулированного газа (б) в процессе “адиабатной” (1) и “изотермической” (2) заправки адсорбера по результатам математического моделирования.

“адиабатные”, и “изотермические” процессы являются неоптимальными с позиции количества газа: в силу пониженной температуры -10°C остаточное количество газа после выдачи оказывается довольно существенным, не менее 23% от максимального количества газа. Для реализации данного газа необходимо предусматривать температурный цикл: например, охлаждение при заправке и/или нагрев при выдаче газа. Включение потока теплоносителя существенно сказывалось на скорости заправки и выдачи газа, хотя в случае заправки эффект проявлялся в большей степени: заправка 95% от максимального количества газа осуществлялась за 2.7 ч против 11.8 ч в отсутствие принудительного охлаждения. Вероятно, сказывается более высокая средняя плотность газа в адсорбере в процессе заправки, что повышает эффективность теплообмена. В целом прибавка в количестве газа за счет принудительного охлаждения при заправке достигала $\sim 1.5 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$. Это не так много, всего $\sim 9\text{--}10\%$ от общего количества аккумулированного газа или $\sim 11\text{--}12\%$ от количества заправленного газа с учетом начального остаточного газа. В случае данного адсорбера организация “быстрой заправки” с соответ-

ствующей скоростью подачи газа приводит к потере $\sim 15\%$ газа (20% с учетом неиспользуемого остаточного газа) в “адиабатном” режиме за 15 мин заправки по сравнению с предельным количеством, при этом температура адсорбера увеличится примерно на 40°C . При выдаче (рис. 8) остаточное количество нереализованного газа зависит от требуемого расхода потребления: так, при условном обеспечении автомобиля потери будут на $0.8\text{--}1.0 \text{ м}^3(\text{НТД})$ ($\sim 7\text{--}9\%$ от выдаваемого газа) больше, чем при бытовом использовании для отопления. Если расход выдачи не играет существенной роли, т.е. используемых адсорберов заведомо большое количество, то можно выиграть еще $1.1\text{--}1.7 \text{ м}^3(\text{НТД})$, дополнительные $10\text{--}15\%$ выдаваемого газа. Принудительный нагрев в данном случае давал дополнительные $0.5\text{--}0.7 \text{ м}^3(\text{НТД})$ – в реальных задачах такого размера теплообменного аппарата недостаточно для существенной выгоды. В целом быстрая выдача снижает количество выдаваемого газа почти на 20%. Таким образом, сочетание “быстрой заправки” и “быстрой выдачи” приводит к выдаче газа в объеме $8.3 \text{ м}^3(\text{НТД})$ в интервале давлений $0.15\text{--}7.0 \text{ МПа}$ при максимуме в $13.6 \text{ м}^3(\text{НТД})$ в изотермическом процессе и

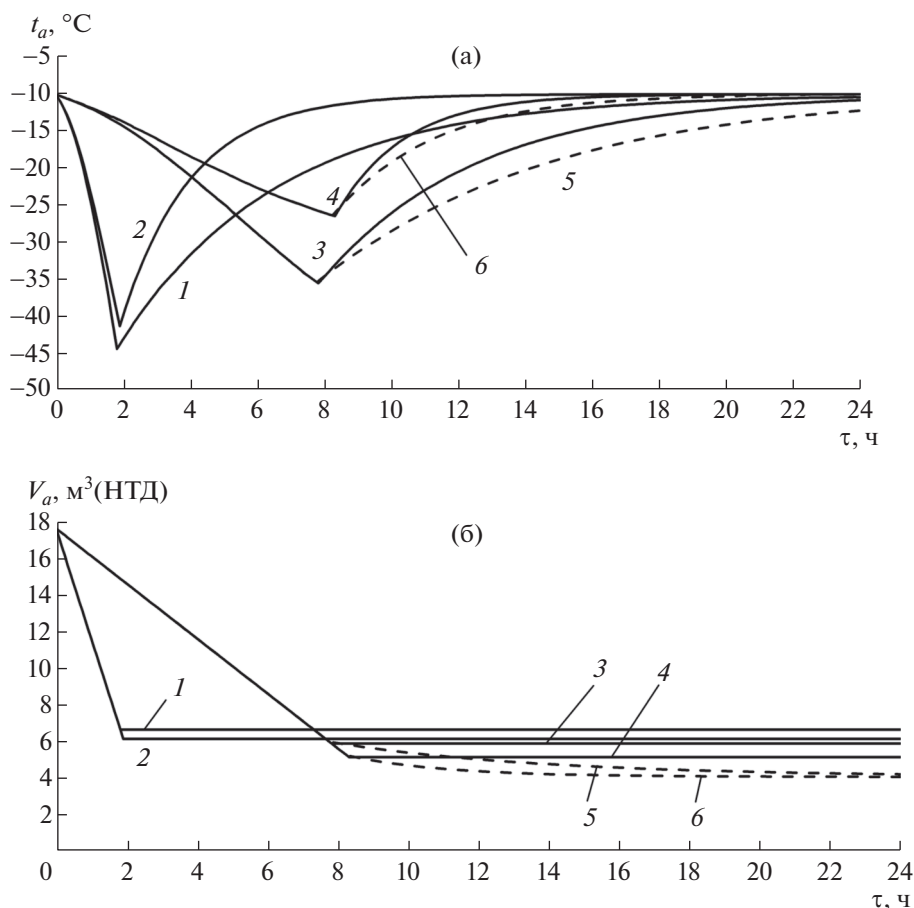


Рис. 8. Зависимость средней температуры адсорбента (а) и количества аккумулированного газа (б) в процессе выдачи газа из адсорбера по результатам математического моделирования. Расход выдачи: 1, 2 – 4 м³(НТД)/ч; 3–6 – 1.5 м³(НТД)/ч. Режимы: 1, 3, 5 – “адиабатный”, 2, 4, 6 – “изотермический”; 1–4 – выдача с остановкой по возникновению ограничения выдаваемого расхода; 5, 6 – с варьированием расхода для полной выдачи газа.

при 17.6 м³(НТД) максимального общего количества газа в адсорбере. Можно отметить, что адсорбер, исследованный в [8] и снаряженный АУ-6, может эффективно использоваться на практике при относительно медленной заправке и выдаче газа, при этом для организации быстрых процессов необходимо значительно увеличивать интенсивность теплообмена. В холодных арктических условиях также принципиально важно обеспечить дополнительный нагрев адсорбера для уменьшения остаточного количества газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моноблоки из адсорбента АУ-6 целесообразно использовать для задачи аккумулирования природного газа, в том числе в арктических условиях. Моноблоки позволяют аккумулировать до 165–195 м³(НТД)/м³ в зависимости от температуры заправки, что сопоставимо с технологией КПГ. Основные сложности в практической реализации заправки и выдачи газа заключаются в

значительных тепловых эффектах адсорбции и десорбции, свойственных системам адсорбированного природного газа. Организация быстрых заправки и выдачи газа без активной терморегуляции адсорбера приведет к выдаче менее 50% газа от его общего количества, поэтому актуальны встраивание в адсорбер развитых теплообменных аппаратов и использование принудительной циркуляции теплоносителей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00421).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климентьев А.Ю., Родичкин И.Г., Богданов Е.В. // Газовая промышленность. 2019. № 8. С. 66.
2. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 10. С. 950.
3. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E. et al. // Adsorption. 2019. V. 25. № 8. P. 1559. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00135-0>

4. *Стриженов Е.М., Школин А.В., Фомкин А.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 19.
5. *Чугаев С.С., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 471.
6. *Стриженов Е.М., Жердев А.А., Подчуфаров А.А. и др.* // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2015. Т. 51. № 11. С. 40.
7. *Фомкин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е. и др.* Способ хранения природного газа в адсорбированном виде при пониженных температурах. Пат. 2650012 (Россия). 2018.
8. *Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Strizhenov E.M. et al.* // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 11. P. 1. <https://doi.org/10.3390/nano10112243>
9. *Стриженов Е.М., Жердев А.А., Петроченко Р.В. и др.* // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2016. Т. 52. № 12. С. 26.
10. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др.* Термодинамические свойства метана. М.: Издательство стандартов, 1979. 349 с.
11. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Измерительная техника. 2018. № 4. С. 56.
12. *Фомкин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е. и др.* // Измерительная техника. 2015. № 12. С. 55.
13. *Vakaev V.A.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 369.
14. *Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Khozina E.V. et al.* // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 7. P. 1. <https://doi.org/10.3390/nano10071379>
15. *Стриженов Е.М., Жердев А.А., Подчуфаров А.А. и др.* // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2015. Т. 51. № 12. С. 10.
16. *Чугаев С.С., Стриженов Е.М., Жердев А.А. и др.* // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2016. Т. 52. № 12. С. 32.