

添加导热材料提高型炭吸附剂储气性能的研究^{*}

张淮浩 边海军 陈进富 郭绍辉
(国家重质油实验室·中国石油大学)

张淮浩等.添加导热材料提高型炭吸附剂储气性能的研究.天然气工业,2007,27(2):107-110.

摘 要 高比表面活性炭吸附天然气技术不仅可用于天然气调峰,而且可以实现天然气的无管道输送,具有广阔的应用前景。在天然气吸附剂成型工艺过程中加入铜、铜铝混合物、铝和天然石墨等导热材料,可以增大型炭吸附剂的导热性、降低吸附热效应进而提高吸附剂的储气性能。为此,实验考察了导热材料对型炭吸附剂吸附性能、块密度、成型工艺参数、热导率和吸附热效应的影响。结果表明,天然石墨是一种性能良好的导热材料。在 25℃、充气压力 5.0 MPa 下,石墨加量为 5% 的型炭对甲烷的吸附/脱附量达到 180/170(体积比),比无导热材料型炭分别提高了 13.2% 和 19.7%。

主题词 天然气 吸附剂 热效应 传热 材料

天然气吸附储存技术(简称 ANG)是装填富微孔(1~2 nm)炭质吸附剂于储罐中,在较低压力下(5.0 MPa 以下)吸附储存天然气的一项新技术。目前,国内外均已开发研制出高储气性能粉体吸附剂^[1,2]。对粉体吸附剂进行成型化(块体化)可有效减小吸附剂颗粒间的空隙体积,增大储罐内吸附床层的装填密度和单位体积吸附剂的微孔容积,从而提高吸附剂的体积储气比^[3]。但由于富微孔炭材料是热的不良导体,无论是粉体或型炭吸附剂,吸附热效应对吸附剂性能均有明显影响,即吸附放热使床层温度升高,导致吸附量下降;脱附吸热使床层温度降低,导致脱附量减小,滞留量增大,不利于甲烷吸附^[4]。

目前,有关 ANG 吸附热效应的研究报道很少,国外研究机构主要通过设计更合理的 ANG 储罐来减小吸附热效应的影响^[5];中国石油大学(北京)李兴存等通过在吸附床层内加入管装相变材料使天然气释放体积比提高 27%^[6],但管装相变材料占用存储空间,同时也增大了型炭吸附剂和 ANG 储罐的制造难度,难以工业化应用。

笔者通过在粉体吸附剂成型工艺中加入金属导热材料铜粉、铝粉、铜铝粉混合物和天然粉体石墨等导热材料,考察了导热材料加入量对型炭吸附剂吸附性能和块密度的影响,导热材料对吸附剂成型工

艺条件、型炭导热性能和吸附热效应的影响。分析了金属和非金属导热材料降低吸附热效应的原因。

一、实验部分

1.主要实验材料

原料:石油焦基粉体炭质吸附剂 K-1,在活化比 $m(\text{KOH}):m(\text{Coke})=3:1$ 、活化温度为 820℃、活化时间为 1.5 h 条件下制备。主要物理性能指标为: S_{BET} 比表面 2047 m^2/g ,总孔容积 1.12 cm^3/g ,微孔孔容 1.08 cm^3/g ,平均孔径 1.15 nm,堆密度 0.26 g/cm^3 ;吸附性能指标为:25℃,5.0 MPa 条件下,K-1 对甲烷的质量吸附量为 0.146 g/g (每克吸附剂储存的甲烷质量),吸附/脱附量为 115/97(体积比)。

粘结剂: CX-3 型高分子醇溶液^[7]。

导热材料:采用铜粉、铝粉、铜铝粉混合物和天然粉体石墨,具体性质和热导率见表 1。

表 1 导热材料性能参数表

导热材料	粒径(目)	纯度(%)	热导率 λ [W/(m·K)]	
			293 K	373 K
Cu	200~220	≥99.5	395.2	391.7
Al	200±20	≥99.5	205.7	204.6
C(石墨)	200±10	≥98.0	150.2	137.4

^{*} 本文为国家“十五”科技攻关项目(编号:2001BA605A-14)和中国石油天然气集团公司科研项目(编号:2001-15-4)。

作者简介: 张淮浩,1976 年生,博士研究生;主要从事替代能源和新能源的储存研究。地址:(102249)北京市昌平区中国石油大学环境中心。电话:(010)89733637。E-mail:zhanghuaiha@sohu.com

2. 型炭吸附剂的制备

实验采用粘结剂冷压成型法制备型炭吸附剂。取一定量新鲜粉体吸附剂 K-1,按一定配比加入粘结剂 CX-3 溶液,混合均匀后置于直径为 50 mm 的成型模具内,加压至 60~200 MPa,稳压一定时间后,从模具中取出炭块体,在 110~120 ℃下充分干燥即得到型炭吸附剂样品,型炭厚度为 10~12 mm。

3. 型炭吸附剂性能参数表征

型炭块密度:即单位表观体积型炭吸附剂的质量,根据型炭的质量和尺寸大小计算。

型炭甲烷体积吸附/脱附量:用实验室自制的体积法评价装置测定。该装置通过质量流量计和排水法测定吸附剂的甲烷储存体积(即单位体积型炭吸附剂储存的甲烷体积量)。

二、结果与讨论

1. 导热材料对型炭吸附剂性能的影响

(1)导热材料添加量对型炭吸附剂吸附性能的影响

前人的研究表明,以吸附剂 K-1 为原料,粘结剂 CX-3 加入量 5% [$m(CX-3)/m(K-1) \times 100\%$],成型压力 130 MPa,成型时间 5 min 下制备的型炭 MA 的储气性能最佳,25 ℃、充放气压力分别为 5.0 MPa 和 0.1 MPa 下,其甲烷体积吸附/脱附量为 159/142 (体积比)^[8]。实验在型炭 MA 的最佳成型工艺条件下,考察铜粉(Cu)、铝粉(Al)、铜粉铝粉混合物($m(Cu)/m(Al)=1:1$)和粉体石墨(C)等导热材料的添加量对型炭吸附剂性能的影响,添加量以导热材料与吸附剂 K-1 的质量百分比表示。表 2 为 25 ℃、甲烷充放气压力分别为 5.0 MPa 和 0.1 MPa 条件下,导热材料添加量对型炭吸附剂性能的影响。从表 2 中可看出,导热材料对型炭吸附剂甲烷吸附性能有明显影响。导热材料添加量存在最佳值,即 Cu、Cu-Al、Al 和 C 的加入量分别为 3%、5%、5% 和

5% 时,型炭吸附剂对甲烷吸附量和脱附量达到最大,较型炭 MA 均有提高。这是因为在甲烷充放气过程中,虽然导热材料本身对甲烷没有吸附能力,但可以增强型炭吸附剂与外界环境的热交换,降低吸附热效应对型炭吸附性能的影响,从而提高吸附剂的吸附性能。导热材料加入量太小不足以使型炭导热性能有较大提高,对降低吸附热效应的作用有限;而加入量太大则占用过多的型炭有效储存容积,部分抵消了因热效应降低带来的有利影响,使型炭的吸附性能出现下降趋势。

(2)导热材料添加量对型炭吸附剂块密度的影响

型炭块密度为单位表观体积型炭吸附剂的质量(不包含导热材料的质量)。型炭块密度与型炭吸附性能有直接的联系,在粉体吸附剂性能参数一定的情况下,型炭的块密度越大,其体积吸附性能也越好。实验在型炭 MA 的最佳成型工艺条件下,考察了导热材料添加量对型炭块密度的影响,结果见表 3。从表 3 可看出,加入量小于 8% 时,金属导热材料 Cu、Cu-Al 和 Al 对型炭块密度的影响很小,型炭块密度变化不大。而石墨对型炭块密度有明显影响,随着石墨加入量增大,块密度呈明显的下降趋势,加入量为 8% 时,型炭块密度降至 0.481 g/cm³,降幅为 7.5%。这是由于导热材料的密度不同造成的,金属铜、铝的密度大于石墨,加入质量相同的情况下,石墨在型炭中占用的体积比大于金属,因此对型炭块密度影响较大。

表 3 导热材料添加量对型炭块密度的影响表

加入量 (%)	型炭块密度 (g/cm ³)			
	Cu	Al	Cu-Al	C
0	0.520	0.520	0.520	0.520
1	0.520	0.520	0.520	0.512
3	0.520	0.520	0.520	0.494
5	0.520	0.519	0.519	0.489
8	0.519	0.517	0.518	0.481
10	0.514	0.516	0.515	0.477

表 2 导热材料添加量对型炭吸附剂吸附性能的影响表

加入量 (%)	25 ℃, 5.0 MPa 条件下, 甲烷吸附/脱附体积 (体积比)							
	Cu		Al		Cu-Al		C	
	吸附量	脱附量	吸附量	脱附量	吸附量	脱附量	吸附量	脱附量
0	159	142	159	142	159	142	159	142
1	165	156	155	140	162	152	173	161
3	167	160	156	151	168	159	175	163
5	163	155	163	160	167	158	177	166
8	159	148	159	148	163	155	174	164
10	149	145	155	146	150	147	173	163

2. 导热材料对吸附剂成型工艺条件的影响

成型压力和成型时间是吸附剂成型过程中的两个重要工艺条件,对型炭吸附剂性能有直接影响。

实验在粘结剂 CX-3 加入量为 5%,导热材料加入量为最佳值条件下,考察成型压力对型炭吸附剂性能的影响,结果见表 4。从表 4 可看出,有导热材料型炭最佳成型压力均为 160 MPa,高于无导热材

表 4 成型压力对型炭吸附剂吸附性能的影响表

成型压力 (MPa)	25 ℃,5.0 MPa 条件下,甲烷吸附/脱附体积(体积比)							
	Cu		Al		Cu-Al		C	
	吸附量	脱附量	吸附量	脱附量	吸附量	脱附量	吸附量	脱附量
60	162	150	160	152	161	154	168	160
100	168	158	161	155	162	155	172	163
130	167	160	162	156	164	156	177	166
160	175	164	163	157	166	158	178	167
200	171	161	158	150	159	151	169	158

料型炭 MA 的最佳成型压力 130 MPa。这是由于增大成型压力可提高型炭块密度和单位体积型炭的微孔容积,同时增大导热材料与吸附剂之间的接触面积,增强型炭导热能力,使吸附热的转移速率加快,降低了热效应对型炭储气性能的影响。但成型压力过大则导致粘结剂对吸附剂堵孔程度加深,有效储存体积减小,不利于甲烷吸附。

表 5 为粘结剂 CX-3 加入量为 5%,最佳成型压力 160 MPa,导热材料加入量为最佳值条件下,成型时间对型炭吸附剂性能的影响。从表 5 中可看出,有导热材料的型炭吸附剂最佳成型时间与 MA 的相同,均为 5 min。在最佳成型时间下,吸附剂、导热材料和粘结剂充分粘结,混合物料中存在的微小气泡被压裂排除,导热材料发挥最大导热能力,最大化地降低吸附热效应的影响,型炭性能达到最佳。成型时间过长会使混合物料中的水分含量减少,粘结剂的粘连作用降低,干燥后型炭表面出现裂纹,型炭强度降低,不利于甲烷吸附;而成型时间过短则不能充分排除混合物料中的气泡,使型炭块密度降低,吸附性能下降。

表 5 成型时间对型炭吸附剂吸附性能的影响表

成型时间 (min)	25 ℃,5.0 MPa 条件下,甲烷吸附/脱附体积(体积比)							
	Cu		Al		Cu-Al		C	
	吸附量	脱附量	吸附量	脱附量	吸附量	脱附量	吸附量	脱附量
1	168	158	160	154	163	154	170	158
3	169	161	161	155	165	155	178	167
5	175	167	168	160	170	162	180	170
10	172	163	163	156	168	160	175	163
15	170	161	164	154	167	158	171	160

3.导热材料对型炭吸附剂导热性能的影响

型炭吸附剂的导热性能主要由型炭热导率决定。根据表 5 的实验结果,即在导热材料加入量为最佳值、最佳成型压力 160 MPa、最佳成型时间 5 min 条件下,对应导热材料 Cu、Cu-Al、Al 和 C,分别

选取最佳甲烷吸附性能的型炭吸附剂样品 MA-Cu、MA-CuAl、MA-Al 和 MA-C 作为考察对象,测定其块密度和热导率,结果见表 6。从表 6 中可看出:①型炭 MA-Cu、MA-CuAl、MA-Al 和 MA-C 对甲烷的吸附和脱附量较 MA 均明显增大。其中,加入石墨的型炭 MA-C 对甲烷的吸附和脱附量分别比 MA 高 21 和 28(体积比),吸附和脱附量分别提高 13.2%和 19.7%;加入导热材料的型炭吸附剂的甲烷滞留量(吸附量与脱附量差值)均在 10(体积比)以下,较 MA 的甲烷滞留量(159—142=17 体积比)明显减小。②加入导热材料的型炭热导率增大,表中有导热材料的型炭热导率较 MA 均有增大,且热导率越大,型炭吸附剂吸附性能也越好。③加入石墨的型炭吸附剂 MA-C 的热导率最大,甲烷吸附性能最佳。这是由于导热材料的导热机理不同造成的。金属主要由自由电子传导热,金属导热材料的热导率越大,降低型炭吸附热效应的效果越明显,型炭性能也越好。由于铜的热导率大于铜铝混合物又大于铝,所以型炭性能呈现规律性增大(MA-Al<MA-CuAl<MA-Cu)。非金属材料主要以晶格振动传导热,虽然石墨的热导率低于铝和铜,其对型炭块密度的影响也较大,但由于石墨密度较小,与金属导热材料加入量相同条件下,粉体石墨在型炭吸附剂中占有的体积比较大,易于相互接触并形成连续的、高导热性能的网状石墨晶格振动链,从而更显著地增强型炭的导热性能,降低吸附热效应对型炭吸附剂性能的影响。

表 6 导热材料对型炭吸附剂导热性能的影响表

型炭	25 ℃,5.0 MPa 下, 甲烷吸附/脱附体积 (体积比)	块密度 (g/cm ³)	热导率 [W/(m·K)] 303 K
MA	159/142	0.520	0.227
MA-Cu	175/167	0.521	0.242
MA-CuAl	170/162	0.522	0.239
MA-Al	168/160	0.522	0.236
MA-C	180/170	0.491	0.253

4.导热材料对型炭吸附剂热效应的影响

型炭吸附剂吸附甲烷时,吸附放热使型炭温度升高。吸附条件相同情况下,型炭温度变化量越大表明吸附热效应越大,对吸附剂性能的不利性影响也越大。实验以无导热材料型炭 MA 和有导热材料型炭 MA-Cu、MA-CuAl、MA-Al、MA-C 为研究对象,将型炭置于自制的内径 50 mm、外径 60 mm 的不锈钢储罐中,以热电偶测定型炭中心点在甲烷充

气过程中的温度变化,根据温度变化量考察导热材料对型炭吸附剂热效应的影响。甲烷充气压力为 5.0 MPa,充气时间 280 s,实验结果见图 1。从图 1 可看出:①各型炭在甲烷充气过程中的温度变化曲线相似。充气压力在 3.5 MPa 以下时,甲烷主要以吸附态形式存在于吸附剂微孔内,吸附热效应大,各型炭温升速率较大;3.5~5.0 MPa 范围内,微孔对甲烷的吸附趋于饱和,增加的甲烷主要以压缩态形式存在,热效应降低,型炭温升速率减小。②各型炭在充气过程中的温度变化量不同。无导热材料型炭 MA 的充气始末温差为 68.2 °C;有导热材料型炭 MA-Cu、MA-CuAl、MA-Al 和 MA-C 的温差分别为 53.5 °C、54.8 °C、55.8 °C 和 52.1 °C,明显低于型炭 MA 的温度变化量。结合表 6 中的数据还可看出,型炭热导率越大,充气始末温差量越小,甲烷吸附性能也越好。这说明导热材料的加入增大了型炭自身导热能力,强化了型炭与吸附储罐之间的热交换,使吸附热的转移速率增大,降低了吸附热效应对型炭吸附剂甲烷吸附性能的影响。

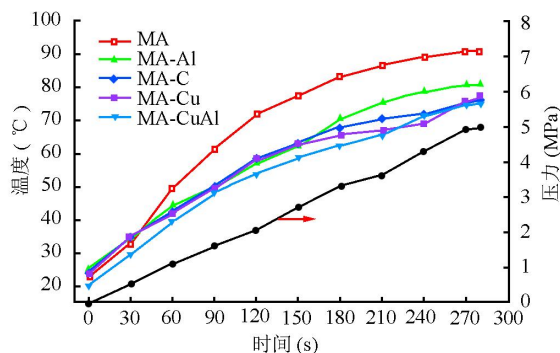


图 1 导热材料对型炭吸附剂热效应的影响图

三、结 论

(1)在粉体天然气吸附剂成型工艺中,加入一定量的铜粉、铜铝粉混合物、铝粉和天然石墨粉等导热材料可显著提高型炭吸附剂的甲烷储气量。

(2)在加入量相同条件下,非金属石墨较铜、铝等金属导热材料对型炭的块密度影响大。但由于导热机理不同,加入石墨的型炭 MA-C 的热导率大,甲烷吸附性能最佳。天然石墨是一种性能良好的导热材料。

(3)在吸附条件相同情况下,有导热材料型炭 MA-Cu、MA-CuAl、MA-Al、MA-C 的温度变化量较无导热材料型炭 MA 明显减小,加入导热材料可显著降低热效应对型炭吸附剂性能的影响。

参 考 文 献

- [1] ROGER F, GORDON P, GUBBINS K E. Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage[J]. J Phys Chem, 1992, 97: 494-499.
- [2] BARBOSA J P, et al. Dynamics of natural gas adsorption storage systems employing activated carbon [J]. Carbon, 1997, 35(9): 1259-1270.
- [3] LOZANO-CASTELLO D, et al. Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder [J]. Carbon, 2002, 40: 2817-2825.
- [4] BILOE S. Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage [J]. Carbon, 2001, 39: 1653-1662.
- [5] BILOE S. Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system [J]. Carbon, 2002, 40: 1295-1308.
- [6] 陈进富, 李兴存, 李术元. 天然气吸附剂的开发及其储气性能的研究 VI——相变储热材料对吸附热效应的影响 [J]. 太阳能学报, 2004, 25(1): 41-45.
- [7] 刘铁岭, 陈进富, 刘晓军. 天然气吸附剂的开发及其储气性能的研究 V——吸附剂成型与型炭甲烷储存特性研究 [J]. 天然气工业, 2004, 24(8): 99-101.
- [8] 边海军. 天然气吸附剂成型工艺优化及相关技术研究 [D]. 北京: 中国石油大学, 2005.

(修改回稿日期 2006-12-27 编辑 赵 勤)