

# 天然气吸附用活性炭-膨胀石墨复合吸附剂试制

曾斌<sup>1,2</sup>, 王晓华<sup>3</sup>, 朱子文<sup>1,2</sup>, 郑青榕<sup>1,2</sup>

(1. 福建省船舶与海洋工程重点实验室, 福建 厦门 361021; 2. 集美大学轮机工程学院, 福建 厦门 361021; 3. 宁德职业技术学院, 福建 宁德 355000)

**[摘要]** 为减弱天然气吸附(ANG)存储过程中的热效应, 采取提高吸附剂热导率的技术路线, 通过采用正交试验设计法, 研制活性炭和膨胀石墨复合吸附剂, 并由储罐吸附床典型部位在充放气过程的温度变化, 校验复合材料的有效性。结果表明, 活性炭比表面积为  $2074 \text{ m}^2/\text{g}$  时, 选择活性炭与膨胀石墨质量混合比例 1:1、膨胀石墨制备时间 30 s、制备温度  $600^\circ\text{C}$ 、成型压力 9 MPa 时制备复合吸附剂的热导率最大。设计容积为 1385 mL 的扁平形储罐, 在充放气速率为  $15 \text{ L}/\text{min}$ , 最大充气压力为 3.5 MPa 条件下, 吸附床填充复合吸附剂时, 储罐中心温度波动将减少约  $12^\circ\text{C}$ , 应用活性炭-膨胀石墨复合吸附剂能减弱吸附热效应。

**[关键词]** ANG; 活性炭; 复合吸附剂; 热效应

**[中图分类号]** O 647.3; TK 123

## Preparation of Composite Adsorbent from Activated Carbon and Expanded Graphite for Natural Gas Adsorption (ANG)

ZENG Bin<sup>1</sup>, WANG Xiao-hua<sup>2</sup>, ZHU Zi-wen<sup>1</sup>, ZHENG Qing-rong<sup>1</sup>

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Naval Architecture & Ocean Engineering, Xiamen 361021, China;

2. Marine Engineering Institute, Jimei University, Xiamen 361021, China;

3. Ningde Vocational and Technical College, Ningde 355000, China)

**Abstract:** In order to weaken the thermal effect in the process of ANG storage, heat transfer enhancement of the storage system was reinforced by improving the thermal conductivity of carbon based adsorbent via compositing with expanded graphite. Orthogonal design was carried out to study the influence of the values of process parameters on the thermal conductivity of the composite adsorbent developed by activated carbon and expanded graphite. The efficiency of the measure was verified by charge and discharge tests under the flow rate of methane  $15 \text{ L}/\text{min}$  on a conformable tank respectively filled with activated carbon and composite adsorbent. It shows that, while the activated carbon in specific surface area  $2074 \text{ m}^2/\text{g}$  was selected, the thermal conductivity of the composite obtained the maximum where the mixing ratio between activated carbon and expandable graphite, heating temperature, heating duration and consolidating pressure is respectively set as 1:1,  $600^\circ\text{C}$ , 30 s and 9 MPa. Results also reveal that, during the charge and discharge process undertaken at pressure 3.5 MPa and flow rate  $15 \text{ L}/\text{min}$ , in comparing with where the conformable tank whose volume

**[收稿日期]** 2015-09-19

**[修回日期]** 2015-10-16

**[基金项目]** 福建省自然科学基金项目(2015J01216); 福建省教育厅产学研项目(JA12185); 福建省科技厅重点项目(2012H0032)

**[作者简介]** 曾斌(1988-), 男, 硕士生, 从事复合吸附材料的研究。通信作者: 郑青榕(1967—), 男, 博士, 教授, 主要从事吸附理论及工艺方面的研究, E-mail: zhengqr@jmu.edu.cn.

was 1385 mL is filled with the activated carbon, packing with the composite adsorbent can weaken the temperature fluctuation at the central region of the conformable tank for about 12 ℃. Conclusions are drawn that application of composite adsorbent formed by activated carbon and expanded graphite is feasible for effectively managing the thermal effect of ANG.

**Keywords:** ANG; carbon; composite adsorbent; thermal effect

0 引言

随着天然气应用的推广, ANG 技术被广泛研究<sup>[1-3]</sup>。从当前的研究成果来看, 在 ANG 吸附剂中, 高比表面积活性炭最有希望被推广应用, 但是活性炭吸附床的导热性能差、吸脱附热效应明显, 制约了 ANG 技术的商业化应用。如何降低 ANG 吸附床的热效应影响, 是 ANG 技术应用面临的关键问题。

目前, 为了降低 ANG 储罐吸附热效应的影响, 研究者提出了用黏结剂将粉体活性炭进行固化成型处理, 通过减少活性炭的空隙体积, 增大填装密度, 从而提高吸附床的传热性能的方法<sup>[4-6]</sup>。Castello 等<sup>[7]</sup>通过添加粘结剂在提高活性炭的机械性能的同时也提高了吸附剂单位体积的甲烷吸附量。于振兴等<sup>[8]</sup>利用材料相变储能的原理, 将相变材料(盐的氢氧化物)放置在 ANG 储罐吸附床中, 吸收(放出)吸附产生(脱附需求)的热量。相比于上述措施, 膨胀石墨因可同时增强吸附剂机械强度和 提高吸附床导热性而受到关注<sup>[9-10]</sup>。Biloe 等<sup>[9]</sup>利用膨胀石墨导热各向异性的特点使复合吸附剂的传热系数提高了约 30 倍; 金哲权等<sup>[10]</sup>将膨胀石墨与活性炭按照六种不同的比例制成复合吸附剂, 发现复合吸附剂不仅有良好的导热性, 而且还有较高的渗透性。活性炭与膨胀石墨制备复合吸附剂时, 由于膨胀石墨的结构与制备过程参数密切相关, 因而须量化分析制备过程参数变化对吸附剂性能的影响, 由此才能确定适合于工程应用背景的材料制备方案。

基于以上思路, 本文以比表面积为 2 074 m<sup>2</sup>/g 活性炭为基, 以活性炭-膨胀石墨复合吸附剂的热导率的最大化为目标, 通过正交实验, 设计分析膨胀石墨与活性炭的质量混合比例、成型压力、膨胀石墨膨胀温度、膨胀时间对吸附剂热导率的影响, 并通过储罐在典型充放气工况下的充放气实验, 分析活性炭-膨胀石墨复合吸附剂对吸脱附热效应的影响。

1 吸附剂制备

1.1 制备方案

活性炭为福建省宁德鑫森炭业股份有限公司提供的 SAC-02 椰壳型活性炭, 膨胀石墨由上海一帆石墨有限公司提供的可膨胀石墨经高温膨胀制成。复合吸附剂制备是将活性炭和膨胀石墨按照一定的质量比, 添加适量的去离子水后均匀混合, 再由 SFLS-5T 型液压机加压制成。

在制备复合吸附剂过程中, 为了减少实验次数, 同时获得良好的实验效果, 通过正交实验法设计实验方案<sup>[11]</sup>。设计时, 选用膨胀石墨与活性炭的质量混合比例( $w_i$ )、成型压力( $p$ )、可膨胀石墨膨胀温度( $T$ )、可膨胀石墨膨胀时间( $t$ )作为正交试验的四个因素, 以复合吸附剂的热导率  $W$  为考察指标。在实验过程中, 考虑到膨胀石墨几乎对甲烷不吸附, 为保证实验的有效性, 膨胀石墨的添加比例不宜超过 50%, 且同时为了达到提高复合吸附剂导热性的要求, 膨胀石墨与活性炭质量比例设置为 1:1、1:2、1:3、1:4; 吸附剂成型压力为 3、6、9、12 MPa; 膨胀时间为 10、30、50、70 s; 膨胀温度为 600、700、800、900 ℃。制备试样的热导率由 C-Therm Tci 热传导分析仪测试, 根据四因素四水平的正交表  $L_{16}(4^5)$  进行试验, 试样在四个因素不同水平条件下所测得的热导率平均值如表 1 所示。为了直观地看出各因素对指标的影响, 将各因素对应热导率的值作图, 结果如图 1 所示, 更多实验信息参见文献 [12]。

从表 1 中的极差  $R_j$  的数值可以看出, 混合比例是影响吸附剂热导率最重要的因素, 成型压力、膨胀时间、膨胀温度对复合吸附剂热导率的影响程度相近。从图 1 可看出, 复合吸附剂热导率最大时

的过程参数为：膨胀石墨与活性炭质量混合比例 1:1，膨胀石墨制备时间 30 s、制备温度 600 ℃，复合吸附剂成型压力 9 MPa。

表 1 试样的热导率正交试验结果  
Table 1 Results of thermal conductivity by orthogonal test

水平 Levels	因素 Factors			
	$T/^\circ\text{C}$	$t/\text{s}$	$w_t$	$p/\text{MPa}$
1	0.315	0.302	0.494	0.238
2	0.299	0.316	0.321	0.286
3	0.253	0.238	0.184	0.324
4	0.273	0.283	0.140	0.291
极差 $\text{Range}(R_j)$	0.062	0.078	0.354	0.086

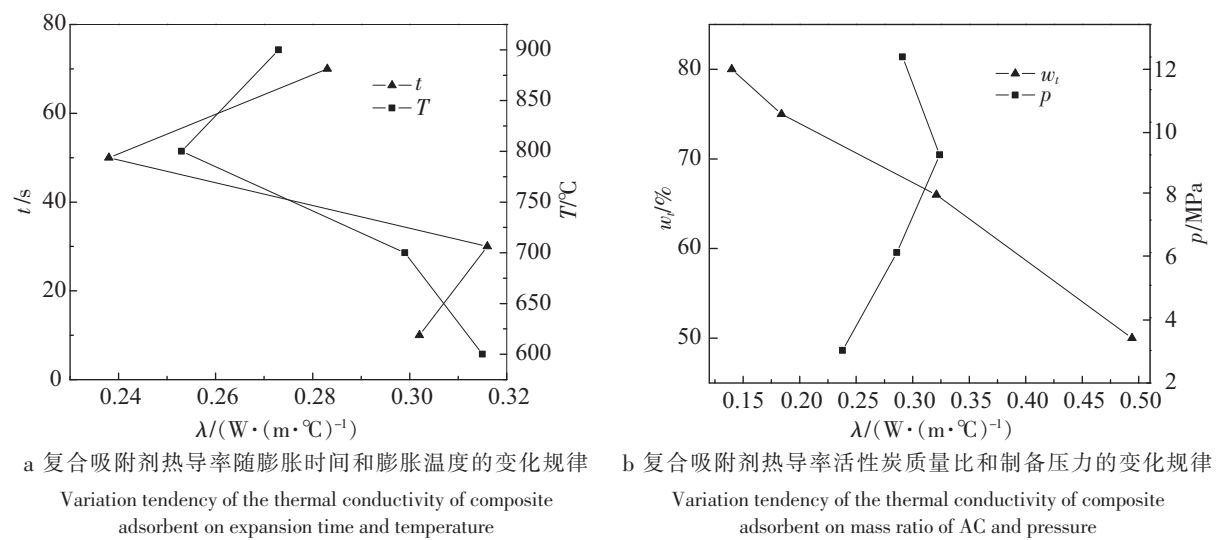


图 1 复合吸附剂热导率随四因素变化图

Fig.1 Variation tendency of the thermal conductivity of composite adsorbent on four influencing factors

1.2 吸附剂结构表征

为了考察添加膨胀石墨对复合吸附剂孔结构的影响，选用活性炭，由最佳制备条件下制备的复合吸附剂作为考察对象，由 Micromeritics ASAP2020M 全自动吸附仪进行结构参数表征，试样于液氩浴中测定吸附等温线后由 BJH 法及 Horvath - Kawazoe 法计算确定孔的大小及分布（PSD）、比表面积、孔径分布，计算结果如图 2 所示，测试结果如表 2 所示。

从表 2 和图 2 中可知，膨胀石墨的加入使得制备复合吸附剂的比表面积、中孔和微孔容积较 SAC-02 活性炭明显减小，而平均孔径增大。这可归咎于膨胀石墨的孔径结构，膨胀石墨中微孔容积较小，复合吸附剂微孔容积相比于活性炭有所减小。这说明，添加膨胀石墨后制备的复合吸附剂中的活性炭结构发生了变化。

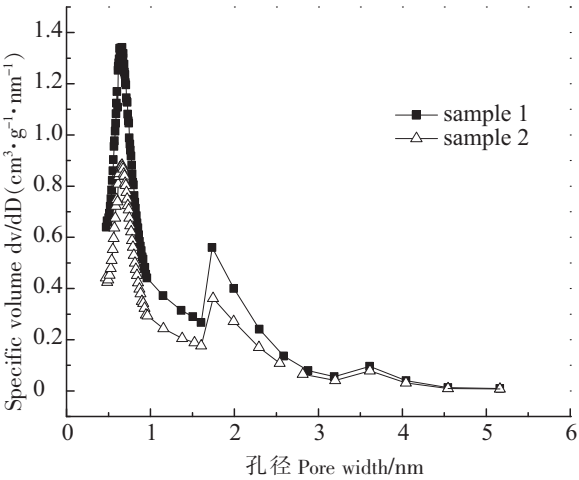


图 2 由 87 K 液氩脱吸附数据计算确定的孔径分布  
Fig.2 PSD of the activated carbon SAC-02 and the composite adsorbent determined by adsorption data of Argon at 87K

表2 SAC-02 活性炭和复合吸附剂的结构参数  
Tab.2 Structural parameters of activated carbon SAC-02 and the composite adsorbent

样品 Sample	BET 比表面积 BET Specific surface area /( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径 Average pore diameter/nm	微孔容积 Micropore volume( $\leq 2 \text{ nm}$ ) /( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	中孔容积 Mesopore volume( $> 2 \text{ nm}$ ) /( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Sample1;SAC-02	2 074	1.98	0.83	0.26
Sample2: 1:1	842	2.25	0.39	0.13

2 充放气实验

2.1 实验装置

为分析活性炭-膨胀石墨复合吸附剂对吸脱附热效应的影响,应用同一储罐对其吸附床分别装填活性炭和复合吸附剂进行甲烷的充放气试验。ANG 储罐充放气试验装置结构如图 3 所示,系统采用  $\varnothing 3 \text{ mm}$ , 厚  $0.75 \text{ mm}$  不锈钢毛细管连接,管线阀门由北京星达技术开发公司提供。压力变送器由麦克传感器公司提供,型号为 MPM489。质量流量控制器(MFC)由北京七星华创电子股份有限公司提供,型号为 D07-11C。测温电阻选用厦门瑞斯特仪表有限公司生产的 PT-100 热电阻。实验用气体甲烷和氮气由厦门弘华工业气体有限公司提供,纯度均为 99.999%。

在储罐设计方面,从已展开的研究结果中可以发现,与常规的圆柱形储罐相比,采用适型扁平状的 ANG 储罐可提高有限空间的利用率,并可缓解储罐在充放气过程的热效应<sup>[13]</sup>。本次实验也采用适型罐,其结构如图 4 所示。为便于装载吸附剂,储罐盖和罐体法兰采用螺栓连接,凸凹面密封,密封材料为聚四氟乙烯。罐体材料选用 304 不锈钢,储罐有效容积经水滴定法测定为 1 385 mL。根据以往研究<sup>[14,15]</sup>,储罐中心在充放气时受热效应的影响最大,温度变化最明显。为能准确反映储罐吸附床中心位置在充放气实验时温度变化情况,在储罐内选取如图 4 所示的 3 个测温点,1 靠近储罐内壁,2 为内壁至储罐中心一半的位置,3 为储罐中心位置。

填装吸附剂前,先将吸附剂置于真空  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  环境下干燥 24 h,取出后迅速称重,压实填装于吸附储罐中,储罐吸附床装入活性炭约 410 g,复合吸附剂约 375 g。安装端盖时,应在端盖与吸附剂之间放置两层滤网,两滤网之间再放置三层定性滤纸,以防止吸附剂粉末随气流吹出损害仪器。实验开始前,先用高纯度氮气对系统进行检漏,向系统通入氮气使系统压力升至  $5 \text{ MPa}$ ,确保系统压力 24 h 后变化小于  $0.2\%$ 。吸附剂装填入储罐后,测试前还需用加热带将储罐加热至  $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,同时用真空泵将系统抽真空 12 h,确保系统中氮气完全排除。系统温度降至室温,开始充气实验,由空调控制室温在  $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,通过背压阀和 MFC 控制甲烷的充气速率为  $15 \text{ L/min}$ ,

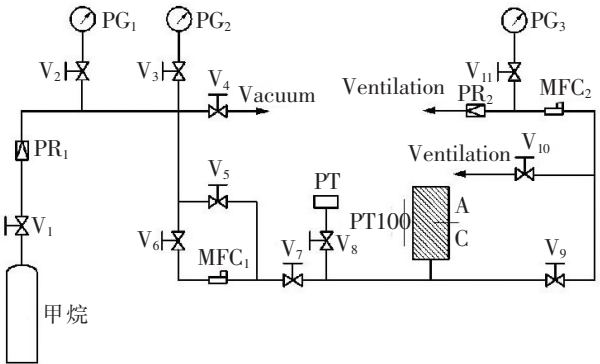


图 3 充放气实验装置简图

Fig.3 Experimental setup for charging and discharging  
 $V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, V_6, V_8, V_{10}, V_{11}$ —截止阀 Cut-off valve;  $V_7, V_9$ —针阀 Needle valve; PR—压力调节阀 Pressure regulator valve; PG—压力表 Pressure gauge; MFC—质量流量控制器 Mass flow controller; AC—吸附储罐 Adsorption chamber; PT—压力变送器 Pressure transmitter; 1—气瓶 Gas cylinder

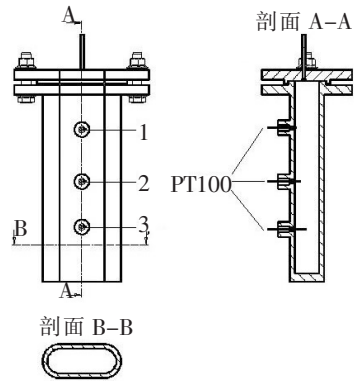


图 4 ANG 储罐结构及热电阻位置分布图  
Fig.4 Schematic design of an ANG storage vessel and the arrangement of thermal resistances

在储罐压力达到 3.5 MPa 时，关闭充气阀门。放气实验时，通过背压阀和 MFC 控制甲烷的放气速率为 15 L/min。充放气过程各测温点的温度记录如图 5、图 6 所示。图 5a、图 6a 对应吸附床填充活性炭时的温度变化，图 5b、图 6b 对应吸附床填充复合吸附剂时的温度变化，其中 1、2、3 分别对应图 4ANG 储罐上三个热电阻测试点的温度变化，SW 为实验室温度，实验细节参照文献<sup>[13,16]</sup>。

2.2 结果分析

由图 5、图 6 可知，在充放气过程中，3 号热电阻温度变化最大，2 号热电阻温度变化次之，1 号热电阻温度变化最小。表明越靠近吸附床中心位置受吸脱附热效应的影响越严重，温度变化幅度也越大。充气过程中，图 5a 的最高温度为 49 ℃，最大温升为 26 ℃；图 5b 的最高温度为 37 ℃，最大温升为 15 ℃。放气过程中，图 6a 的最低温度为 0 ℃，最大温降为 22 ℃；图 6b 的最低温度为 7 ℃，最大温降为 15 ℃。由此可知，与填装活性炭相比，罐内填装复合吸附剂后，吸附罐上的 3 个测温点最高（最低）温度都有所降低（升高），吸附床在充放气过程中的温度波动减弱，最大温差减少约 12 ℃，说明在添加膨胀石墨后，吸附床热导率增强，抑制了吸附床热效应影响。此外，在填装复合吸附剂后活性炭所占比例减少，造成甲烷的吸附量减少，进而也影响了吸附床中心温度。

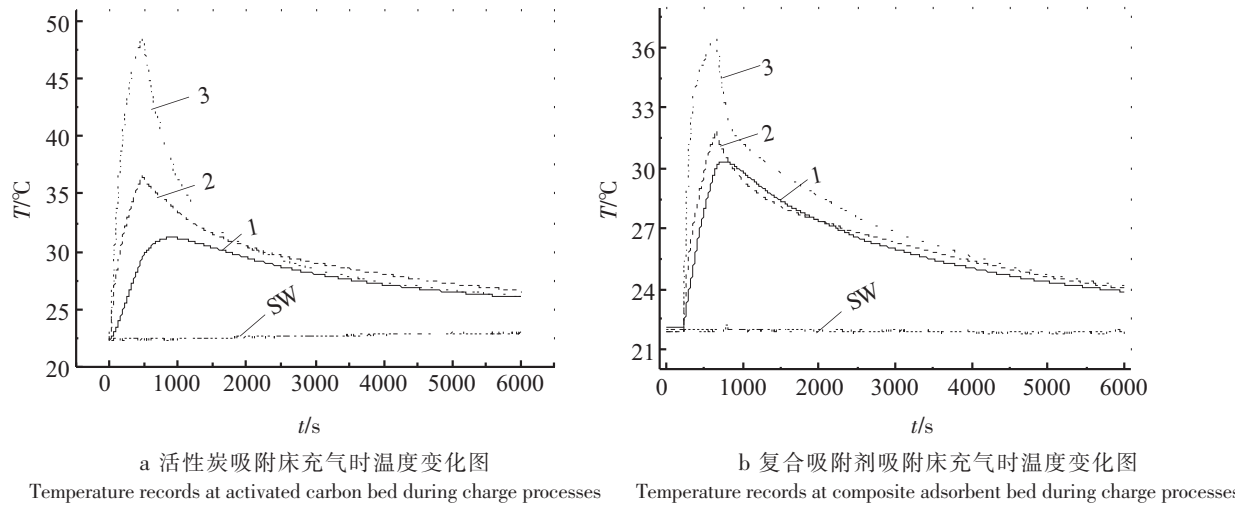


图 5 吸附储罐测温点在充气过程的温度变化

Fig.5 Temperature records at different locations of the storage vessel during charge processes

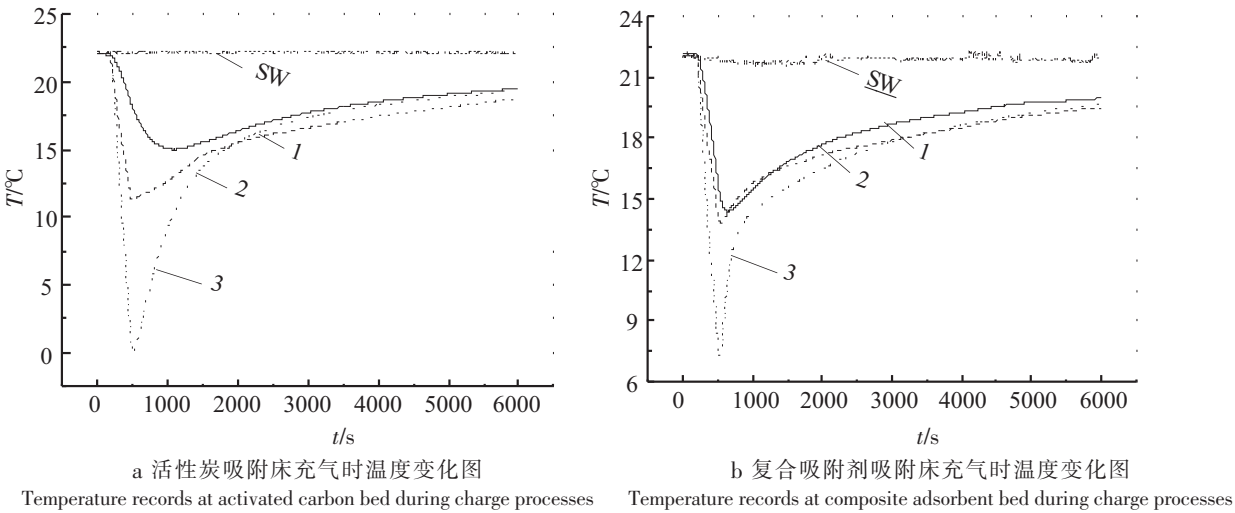


图 6 吸附储罐不同测温点在放气过程中的温度变化

Fig.6 Temperature records at different locations of the storage vessel during discharge processes



### 3 结语

通过正交试验设计法分析了制备工艺参数对复合吸附剂热导率的影响,并在室温下,对适型扁平状 ANG 储罐内填充活性炭、复合吸附剂分别进行充放气试验,得出以下结论:

1) 在以活性炭和膨胀石墨制备 ANG 用复合吸附剂时,活性炭与膨胀石墨的混合比例是影响制备试样热导率最主要的因素。选择比表面积为  $2\,074\text{ m}^2/\text{g}$  的颗粒状活性炭时,活性炭与膨胀石墨质量混合比例、膨胀石墨膨胀时间、膨胀温度和成型压力分别取 1:1、30 s、600 °C 和 9 MPa 时的热导率最大,达到  $0.583\text{ W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ 。

2) 活性炭-膨胀石墨复合吸附剂能减弱 ANG 储罐在充放气过程的热效应。在流率为  $15\text{ L}/\text{min}$ 、充气压力为 3.5 MPa 的甲烷充放气过程,与吸附床填充活性炭时相比,吸附床充填复合吸附剂时,储罐中心温度波动减少约 12 °C。

3) 添加膨胀石墨减少了复合吸附剂比表面积和微孔孔容,由此影响甲烷在复合吸附剂上的吸附量。后续应结合甲烷在复合吸附剂上的吸附平衡与吸附动力学特性研究,寻找兼顾吸附容量、传热与传质性能的复合吸附剂制备措施。

### [ 参考文献 ]

- [1] LEE J W, KANG H C, SHIM W G, et al. Methane adsorption on multi-walled carbon nanotube at (303.15, 313.15, and 323.15) K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2006, 51(3): 963-967.
- [2] BLANCO A A G, OLIVEIRA J C A D, LÓPEZ R, et al. A study of the pore size distribution for activated carbon monoliths and their relationship with the storage of methane and hydrogen [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2010, 1: 74-83. DOI:10.1016/j.colsurfa.2010.01.006.
- [3] 郑青榕. 甲烷在石墨化热解碳黑和活性炭上的吸附 [J]. 燃料化学学报, 2010, 38(3): 259-364. DOI:10.3969/j.issn.0253-2409.2010.03.018.
- [4] BILOE S, GOETZ V, MAURAN S. Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage [J]. Carbon, 2001, 39(1): 1653-1662. DOI:10.1016/s0008-6223(00)00288-8.
- [5] BILOE S, GOETZ V, GUILLOT A. Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system [J]. Carbon, 2002, 40(1): 1295-1308.
- [6] 宋燕. 粘结剂添加量及后处理条件对成型活性炭甲烷吸附性能的影响 [J]. 新型炭材料, 2000, 21(15): 6-10.
- [7] LOZANO-CASTELLÓ D, CAZORLA-AMORÓS D, A LINARES-SOLANO, et al. Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder [J]. Carbon, 2002, 40(15): 2817-2825.
- [8] 于振兴, 范雪蕾, 郑伟, 等. 蓄热式天然气吸附存储罐: 中国, 101614318 [P]. 2009-12-30.
- [9] 金哲权, 田波, 王丽伟, 等. 活性炭/膨胀石墨固化混合吸附剂导热和渗透性能测试 [J]. 上海交通大学学报, 2011, 45(6): 866-869.
- [10] BILOE S, GOETZ V, MAURAN S. Dynamic discharge and performance of a new adsorbent for natural gas storage [J]. Aiche Journal, 2001, 47: 2819-2830. DOI:10.1002/aic.690471219.
- [11] 蔡强. 正交试验法对异形弹簧加工工艺参数的改进 [D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- [12] 吴永生. 船舶余热氨吸附式制冷混合吸附剂研制 [D]. 厦门: 集美大学, 2012.
- [13] 王晓华. 天然气复合吸附剂制备储罐设计与实验 [D]. 厦门: 集美大学, 2012.
- [14] 王国栋, 邓先伦, 刘晓敏, 等. 天然气吸附存储用高比表面积活性炭研究进展 [J]. 生物质化学工程, 2012, 03: 27-32. DOI:10.3969/j.issn.1673-5854.2012.03.006.
- [15] 郑青榕, 王振庭, 蔡振雄, 等. 活性炭储氢系统充放气过程试验研究 [J]. 集美大学学报(自然科学版), 2011, 16(1): 50-55.
- [16] 郑青榕, 解晨. 家用天然气活性炭吸附存储的实验研究 [J]. 天然气工业, 2012, 32(2): 98-102.

(责任编辑 陈 敏 英文审校 郑青榕)