National Conference with International Participation
ENGINEERING MECHANICS 2003
Svratka, Czech Republic, May 12 – 15, 2003
paper no. 207

REPLACEMENT OF PRESSURE VESSEL GASEOUS CONTENT BY SUCCESSIVE FILLING AND DISCHARGING

J. Maxa*, V. Horák*

Summary: *The paper describes the mathematical model of the thermodynamic process connected with the replacement of two different gaseous contents in a storage pressure vessel. The content replacement is realised by successive periodical filling and discharging of the reservoir. Observed problem is associated with a defined requirement for a gaseous impurity content.*

There are derived the differential equations of the thermodynamic system state quantities quasi-stationary solution involving heat transfer influence. Further is determined the gas mixture composition in the vessel and the gaseous filling charge consumption during successive „scavenging" of the reservoir. The system of four the first-order differential equations is solved by the Runge-Kutta 4th order method. Presented solution is concretised for the gaseous content replacement of 100 m^3 volume pressure vessel predestined for hydrogen storage which is in-process of manufacturing filled by nitrogen.

1. Úvod

Záměna dvou různých plynných náplní ve skladovací tlakové nádobě nepatří mezi běžné úlohy procesního inženýrství. S takovým problémem se setkáváme např. při prvním plnění tlakové nádoby nebo při změnách výrobní či skladovací technologie.

Protože velké tlakové nádoby většinou není dovoleno zatěžovat podtlakem, lze požadovanou čistotu skladovaného plynu v zásobníku dosáhnout cyklickým plněním a vyprazdňováním, až po dosažení patřičného obsahu nežádoucí příměsi. Takové postupné „vyplachování" je často spojené s určitými náklady na spotřebovanou plynnou náplň a případnou likvidaci nežádoucí směsi. Jistě má tedy praktický význam se uvedeným problémem podrobněji zabývat.

Předmětem prezentované úlohy je popis stavových změn a složení směsi plynů v tlakové nádobě při jejím plnění a vyprazdňování s cílem predikovat při různých plnicích tlacích spotřebu plynné náplně při postupném „vyplachování" až po dosažení patřičné čistoty obsahu v zásobníku.

* Doc. Ing. Jiří Maxa, CSc., Doc. Ing. Vladimír Horák, CSc.: Katedra letadel a motorů, Fakulta letectva a PVO, Vojenská akademie v Brně, Kounicova 65, 612 00 Brno; tel.: +420.541182749; e-mail: jiri.maxa@vabo.cz, vladimir.horak@vabo.cz.

2. Základní východiska řešení

Při řešení úlohy je třeba vycházet z obecných termodynamických zákonitostí. Energetickou bilanci při plnění a vyprazdňování nádoby obecně popisuje první zákon termodynamiky, který má pro časově neustálený děj v otevřené soustavě diferenciální tvar [1]

$$\frac{dQ}{d\tau}+i\cdot\frac{dm}{d\tau}=\frac{d}{d\tau}\cdot(m\cdot u)+p\cdot\frac{dV}{d\tau}, \quad (1)$$

kde tepelný tok a tok entalpie látky kontrolní plochou způsobuje časovou změnu vnitřní energie uvnitř soustavy a vykonání objemové práce.

Tepelný tok přiváděný do soustavy je dán přestupem tepla mezi stěnou nádoby o teplotě T_s mající teplosměnnou plochu A a plynem v nádobě o teplotě T prostřednictvím vztahu

$$\frac{dQ}{d\tau}=\alpha_2\cdot A\cdot(T_s-T), \qquad (2)$$

kde α_2 je součinitel přestupu tepla konvekcí uvnitř tlakové nádoby.

Pro měrné tepelné kapacity plynu - definované prostřednictvím měrné vnitřní energie a měrné entalpie - platí známé vztahy [1]:

$$c_v=\frac{du}{dT}, \qquad c_p=\frac{di}{dT}, \qquad \frac{c_p}{c_v}=\kappa \quad \text{a} \quad c_p-c_v=r. \quad (3)$$

Pokud je dále možné látku v soustavě považovat za ideální plyn o stavové rovnici

$$p\cdot v=r\cdot T \qquad (4)$$

platí pro závislost mezi měrnou vnitřní energií a měrnou entalpií vztah

$$i=u+p\cdot v=u+r\cdot T. \qquad (5)$$

Změna vnitřní energie uvnitř tlakové nádoby nastává v důsledku změny hmotnosti, změny teploty a změny měrné tepelné kapacity dané změnou složení plynu v nádobě v průběhu plnění, což lze vyjádřit vztahem

$$d(m\cdot u)=d(m\cdot c_v\cdot T)=c_v\cdot T\cdot dm+m\cdot c_v\cdot dT+m\cdot T\cdot dc_v. \qquad (6)$$

Při vyprazdňování nádoby je poslední člen v rovnici (6) nulový, protože tehdy nedochází ke změně složení plynu v soustavě.

Poněvadž celkový objem nádoby zůstává konstantní je při $V=konst.$ vykonaná objemová práce nulová a využitím vztahů (2) až (6) je možné rovnici (1) prvního zákona termodynamiky zjednodušit na tvar

$$\alpha_2\cdot A\cdot(T_s-T)+c_{pz}\cdot T_{0z}\cdot\frac{dm}{d\tau}=c_v\cdot T\cdot\frac{dm}{d\tau}+c_v\cdot m\cdot\frac{dT}{d\tau}+m\cdot T\cdot\frac{dc_v}{d\tau}, \quad (7)$$

kde c_{pz} a T_{0z} jsou měrná tepelná kapacita a teplota plynu procházejícího kontrolní plochou soustavy. Tedy v průběhu plnění nádoby se jedná o okamžitou parametry vstupující plynné náplně při „vyplachování“, resp. při vyprazdňování jde o měrnou tepelnou kapacitu a teplotu směsi plynu uvnitř zásobníku. Podle znaménkové konvence prvního zákona termodynamiky je hmotnostní tok při plnění nádoby kladný a při vyprazdňování záporný. Podobné je to u tepelného toku. Vzhledem k hodnotám teplot stěny T_s a plynu T je přiváděné teplo kladné a odváděné záporné.

V průběhu plnění dochází ke změně složení směsi plynů v tlakové nádobě míšením jejího aktuálního obsahu a vstupující plynné náplně. Složení směsi plynů je dáno hmotnostními díly σ_i, které jsou pro i-tou složku definované vztahem

$$\sigma_i = \frac{m_i}{m} . \qquad (8)$$

Časová změna hmotnostního složení směsi je v průběhu plnění nádoby dána hmotnostním tokem vstupující náplně. Pro i-tou složku platí

$$\frac{d\sigma_i}{d\tau} = \frac{\frac{dm_i}{d\tau}}{m} . \qquad (9)$$

Pokud lze plyn v nádobě považovat za směs ideálních plynů je hodnota měrné plynové konstanty směsi r jako důsledek Avogadrova [1] zákona dána součtem součinu hmotnostního dílu σ_i a měrných plynových konstant r_i všech složek směsi

$$r = \sum_i \sigma_i \cdot r_i \qquad (10)$$

a časová změna měrné plynové konstanty směsi je tedy

$$\frac{d\,r}{d\tau} = \sum_i \frac{d\sigma_i}{d\tau} \cdot r_i . \qquad (11)$$

Vzhledem ke změně složení směsi a tím dané změně měrné plynové konstanty směsi lze stavovou rovnici ideálního plynu (4) vyjádřit v diferenciálním tvaru

$$\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} - \frac{dT}{T} - \frac{dr}{r} = 0 . \qquad (12)$$

Při určování měrné entalpie i a měrné vnitřní energie u směsi ideálních plynů se na základě Amagatova zákona [1] vychází z aditivnosti termodynamických vlastností jednotlivých složek

$$h = \sum_i \sigma_i \cdot h_i \quad \text{resp.} \quad u = \sum_i \sigma_i \cdot u_i \qquad (13)$$

a jejich derivace (3) jsou měrné tepelné kapacity směsi

$$c_p = \sum_i \sigma_i \cdot c_{pi} \qquad \text{resp.} \quad c_v = \sum_i \sigma_i \cdot c_{vi} . \qquad (14)$$

Časová změna měrné tepelné kapacity směsi plynů v nádobě v průběhu plnění je tedy

$$\frac{d\,c_v}{d\tau} = \sum_i \frac{d\sigma_i}{d\tau} \cdot c_{vi} . \qquad (15)$$

V průběhu vyprazdňování se složení směsi plynů v tlakové nádobě nemění. Hodnoty měrné plynové konstanty a měrné tepelné kapacity směsi proto zůstávají v průběhu výtoku plynu konstantní. Příslušné časové změny měrné plynové konstanty (11) a měrné tepelné kapacity (15) jsou pak nulové.

3. Úprava základních rovnic pro numerické řešení úlohy

Ze zákona zachování energie (7) lze - pro potřebu numerického integrace kvazistacionárního řešení - vyjádřit časovou změnu teploty plynu uvnitř soustavy ve tvaru

$$\frac{dT}{d\tau}=\frac{T}{m}\left[\left(\frac{c_{pz}}{c_v}\frac{T_{0z}}{T}-1\right)\cdot\frac{dm}{d\tau}+\frac{\alpha_2\cdot A\cdot\left(T_s-T\right)}{c_v\cdot T}-\frac{m}{c_v}\cdot\frac{dc_v}{d\tau}\right]. \qquad (16)$$

Časová změna měrného objemu v plynu v nádobě o objemu $V=konst.$ - jako vyjádření zákona zachování hmotnosti - je

$$\frac{dv}{d\tau}=\frac{d}{d\tau}\left(\frac{V}{m}\right)=-\frac{V}{m^2}\frac{dm}{d\tau}=-\frac{v}{m}\frac{dm}{d\tau} \qquad (17)$$

a časová změna hmotnosti plynu v nádobě je dána rychlostí plnění, resp. vyprazdňování nádoby, tj. okamžitým hmotnostním tokem plynu

$$\frac{dm}{d\tau}=Q_m. \qquad (18)$$

S pomocí stavové rovnice (12) a časové změny měrného objemu (17) lze z časové změny teploty (16) vyjádřit analogickou časovou změnu tlaku plynu v nádobě ve tvaru

$$\frac{dp}{d\tau}=\frac{p}{m}\left[\frac{c_{pz}}{c_v}\frac{T_{0z}}{T}\frac{dm}{d\tau}+\frac{m}{r}\frac{dr}{d\tau}+\frac{\alpha_2\cdot A\cdot\left(T_s-T\right)}{c_v\cdot T}-\frac{m}{c_{v\cdot}}\cdot\frac{dc_v}{d\tau}\right]. \qquad (19)$$

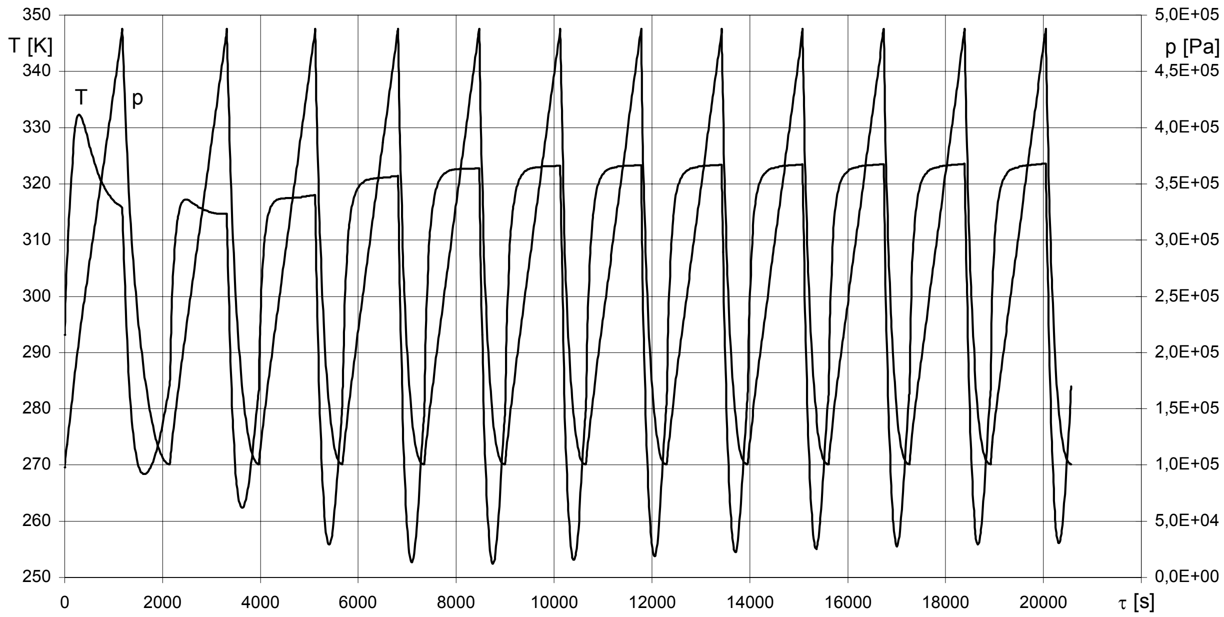
Uvedené rovnice časových změn (16), (17), (18) a (19) představují soustavu čtyř obyčejných diferenciálních rovnic prvního řádu. Jejich řešení se provádí standardní numerickou metodou pro řešení úloh s počátečními podmínkami Runge-Kutta 4. řádu [2].

4. Konkretizace řešené úlohy

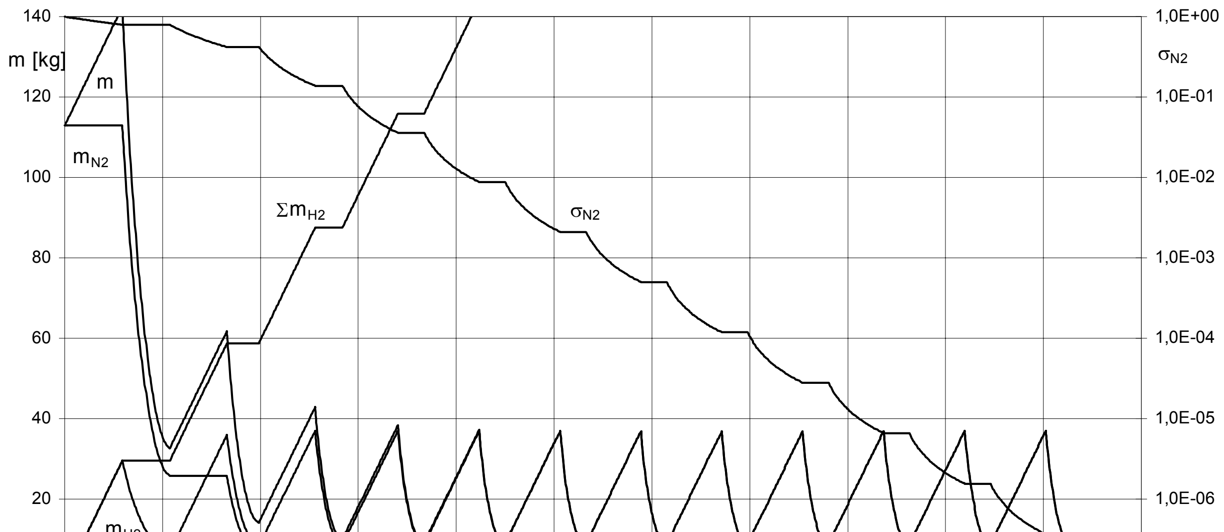
Prezentovaná úloha je konkretizována pro řešení záměny plynné náplně v tlakové nádobě o objemu 100 m^3 určené na skladování vodíku, která je z technologických důvodů při výrobě naplněna dusíkem. Zadavatelem úlohy byl konkretizován požadavek na cílový hmotnostní obsah 5 ppm dusíku ve směsi. Výpočet byl proveden jako podklad pro stanovení způsobu „vyplachování“ a určení příslušné spotřeby vodíku v rámci nabídkového řízení. Pro výpočet úlohy byly zvoleny následující předpoklady řešení:

- stav a hmotnostní tok náplně (vodíku) vstupující do tlakové nádoby jsou konstantní (T_{0z} = 293 K, Q_m = 0,025 kg.s^{-1});
- při vyprazdňování nádoby se předpokládá výtok směsi ideálního plynu o stejném složení konvergentní Vitošinského dýzou o výstupním průměru 25 mm do volné atmosféry, jehož řešení je uvedeno v [3];
- sdílení tepla se řeší jako přirozená konvekce mezi plynem v nádobě a její vnitřní stěnou na základě podobnosti a kriteriální rovnice [1], podrobnější rozbor sdílení tepla v tlakové nádobě je uveden v [3].

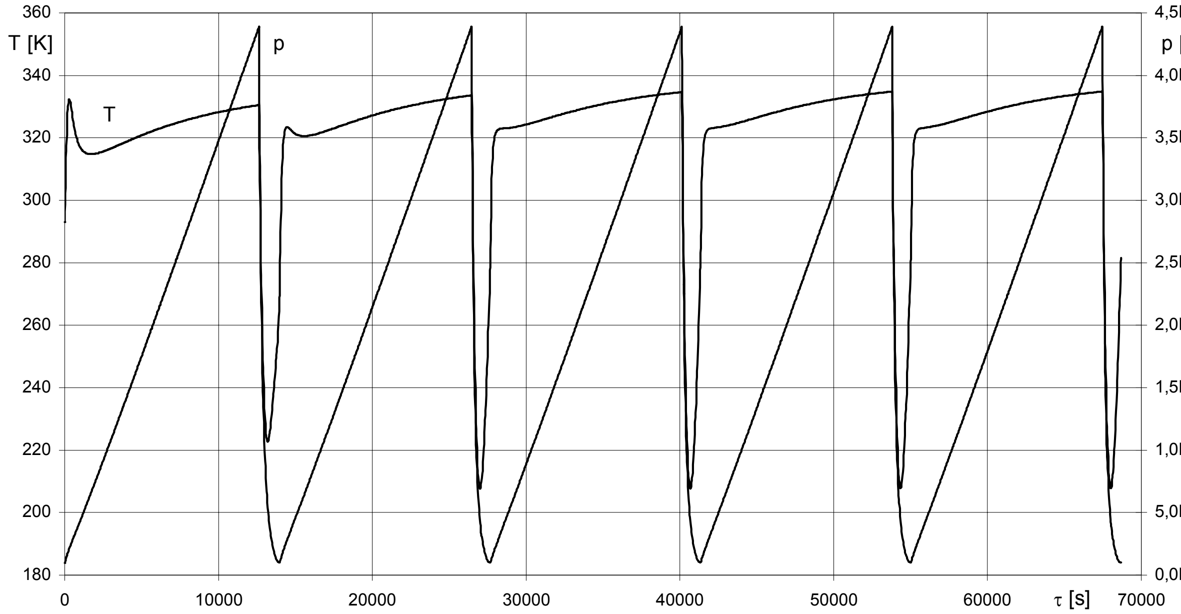
Výpočet byl proveden pro různé úrovně plnicího tlaku v nádobě při „vyplachování“ vodíkem v rozsahu 0,3-4,5 MPa. Výsledky výpočtu pro plnicí tlak 0,488 MPa jsou uvedeny na *obr. 1 a obr. 2*.



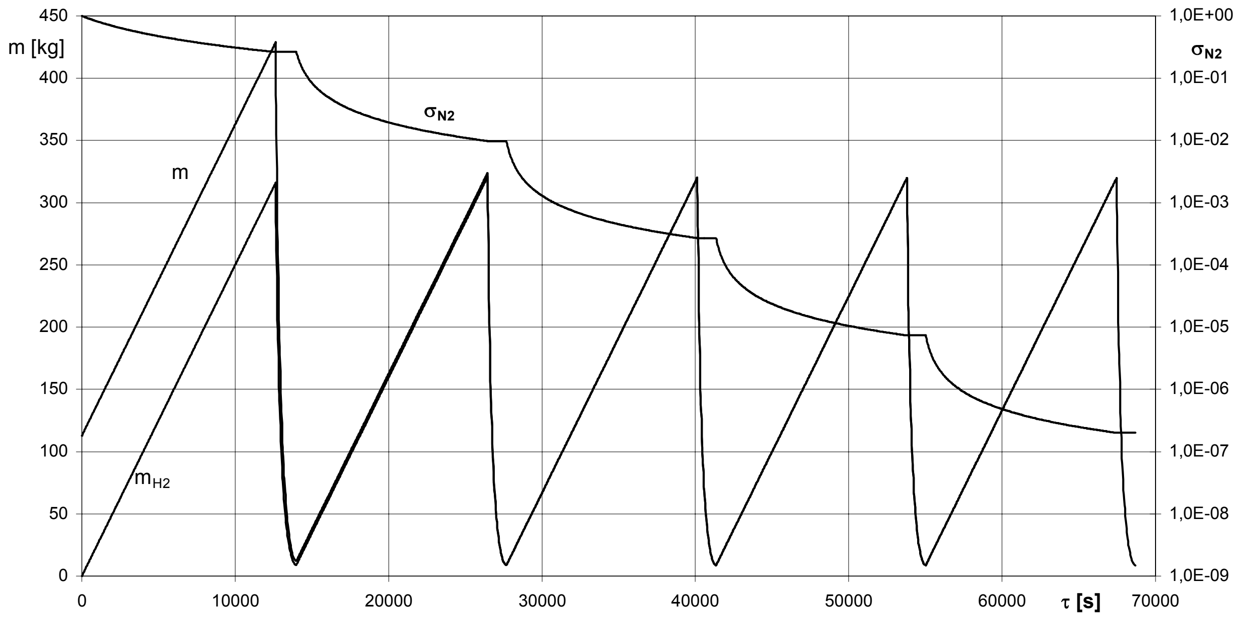
Obr. 1 Časový průběh tlaku p a teploty T plynu v tlakové nádobě při postupném plnění a vyprazdňování pro plnicí tlak 0,488 MPa



Obr. 2 Časový průběh hmotnosti m směsi, hmotností složek (dusíku m_{N2} a vodíku m_{H2}), hmotnostního dílu dusíku σ_{N2} a celkové spotřeby vodíku Σm_{H2} při „vyplachování“ pro plnicí tlak 0,488 MPa



Obr. 3 Časový průběh tlaku p a teploty T plynu v tlakové nádobě při postupném plnění a vyprazdňování pro plnicí tlak 4,4 MPa

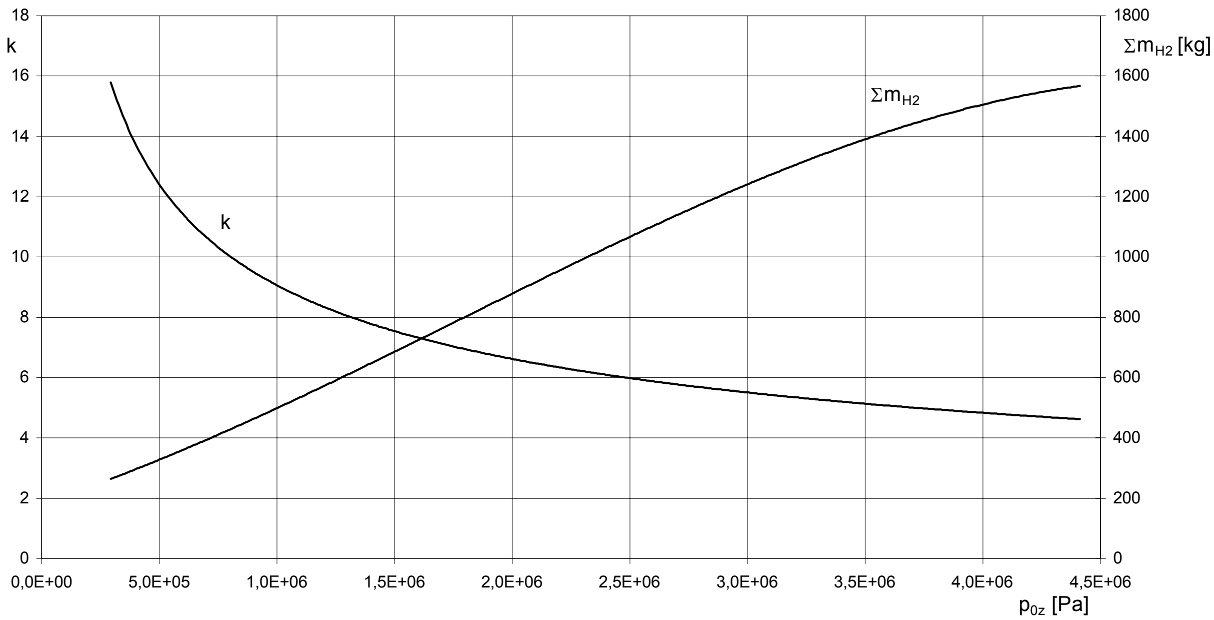


Obr. 4 Časový průběh hmotnosti m směsi, hmotnosti složky vodíku m_{H2} a hmotnostního dílu dusíku σ_{N2} pro plnicí tlak 4,4 MPa

Na *obr. 1* je znázorněn časový průběh tlaku p a teploty T při postupném plnění a vyprazdňování nádoby. Na *obr. 2* je znázorněn časový průběh hmotnosti m směsi v nádobě společně s okamžitými hmotnostmi obou složek: dusíku m_{N2} a vodíku m_{H2} a dále logaritmický průběh hmotnostního dílu dusíku σ_{N2} ve směsi. Navíc je zde znázorněna celková spotřeba náplně vodíku Σm_{H2} při „vyplachování“. Z diagramu na *obr. 2* je zřejmé, že za daných podmínek k dosažení patřičného obsahu dusíku ve směsi je potřeba provést 12 cyklů plnění a vyprázdnění tlakové nádoby.

Pro porovnání výsledků výpočtu a posouzení jednotlivých vlivů jsou na *obr. 3 a obr. 4*. uvedeny analogické závislosti pro plnicí tlak 4,4 MPa, kde je - pro dosažení patřičného obsahu dusíku ve směsi - potřeba realizovat 5 cyklů „vyplachování“ tlakové nádoby.

Závislost počtu cyklů k postupného plnění a vyprazdňování nádoby a odpovídající hmotnostní spotřeba náplně vodíku Σm_{H2} při „vyplachování“ na velikosti tlaku, na který se tlaková nádoba plní je uvedena na *obr. 5.* Z uvedené závislosti vyplývá, že s rostoucí velikostí plnicího tlaku sice klesá počet cyklů plnění a vyprazdňování nádoby, ale výrazně roste celková spotřeba náplně vodíku a současně i doba potřebná na realizaci tohoto „vyplachování“.



Obr. 5 Závislost počtu cyklů k plnění a vyprazdňování tlakové nádoby a odpovídající spotřeby náplně vodíku Σm_{H2} na velikosti plnicího tlaku p_{0z}

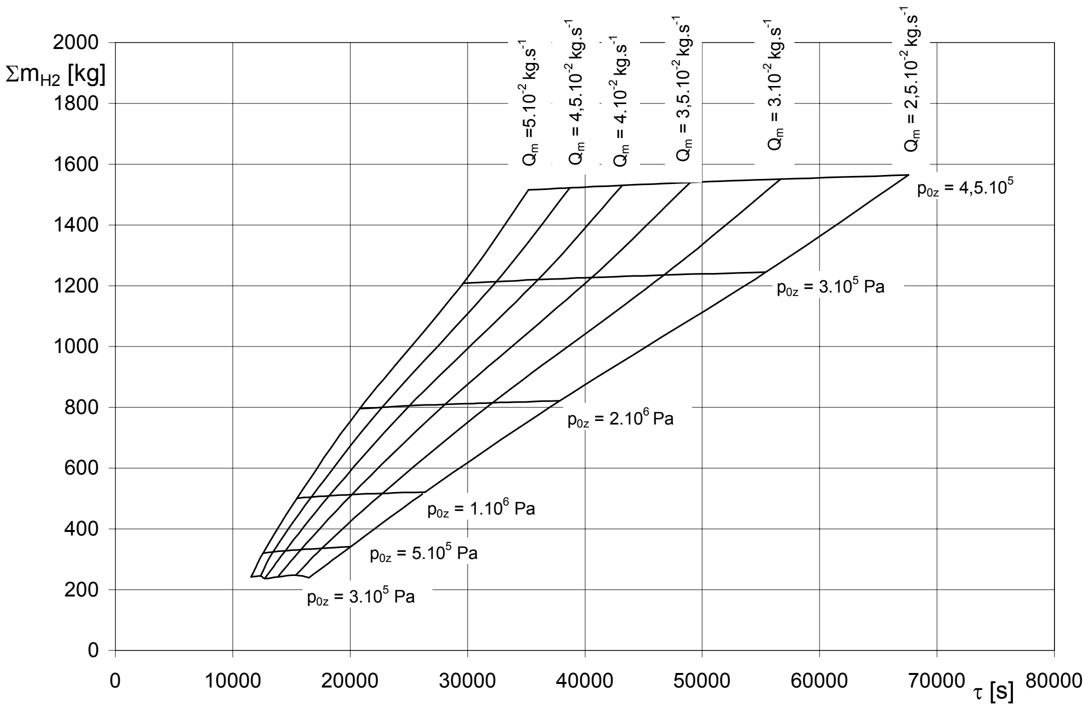
5. Závěry

V příspěvku uvedené řešení poskytuje relativně komplexní popis termodynamických dějů spojených s plněním a vyprazdňováním tlakových nádob. Úloha byla konkretizována pro záměnu plynné náplně z dusíku na vodík s definovaným požadavkem na konečný obsah dusíku ve směsi.

Při posuzování efektivnosti realizace uvedené záměny obsahu tlakové nádoby je rozhodující množství spotřebovaného vodíku. Z tohoto hlediska lze jednoznačně doporučit realizovat „vyplachování“ při menších plnicích tlacích a tedy při větším počtu cyklů plnění a vyprazdňování (viz *obr. 5*). Za těchto podmínek kromě hmotnostní spotřeby náplně vodíku přirozeně klesá i doba potřebná na realizaci „vyplachování“ (viz *obr. 2* a *obr. 4*).

V průběhu výtoku klesá výrazně teplota plynu v nádobě (viz *obr. 1* a *obr. 3*) a mezi její vnitřní stěnou a plynem probíhá intenzívní výměna tepla. Jen částečné snížení spotřeby náplně lze očekávat při prodloužení časové prodlevy mezi jednotlivými cykly vyprazdňování a plnění nádoby, aby došlo k většímu ohřevu plynu v nádobě a tím snížení jeho zbytkové hmotnosti mezi cykly „vyplachování“. Přirozeně se ale bude prodlužovat potřebná doba na realizaci záměny náplně.

Vliv rychlosti plnění tlakové nádoby na spotřebu náplně při „vyplachování“ je malý. Viz *obr. 6*, kde je znázorněn vliv hmotnostního toku náplně (vodíku) vstupující do tlakové nádoby Q_m na celkovou hmotnostní spotřeby náplně vodíku Σm_{H2} a na dobu τ potřebnou na realizaci záměny náplně tlakové nádoby.



Obr. 6 Vliv velikosti plnicího tlaku p_{0z} a rychlosti plnění Q_m tlakové nádoby na spotřebu náplně Σm_{H2} a na dobu τ potřebnou na záměnu náplně.

6. Literatura

[1] KŘÍŽ, R. - VÁVRA, P. a kol.: Strojírenská příručka. Sv. 4, odd. L. SCIENTIA a SNTL, Praha 1994.

[2] PŘIKRYL, P.: Numerické metody matematické analýzy. SNTL, Praha 1985.

[3] MAXA, J.-HORÁK, V.-ROZEHNAL, D.: Stavová změna plynu při vyprazdňování tlakové nádoby. Inženýrská mechanika 2002. Svratka, May 13-16 2002.