

# 无损贮存及涨罐饱和相热力学模型研究

陈喜海<sup>1</sup> 苏晨光<sup>2</sup>

(1. 驻 711 所军事代表室, 上海 201108; 2. 上海船用柴油机研究所, 上海 201203)

**摘要:** 在低温液体无损贮存及涨罐研究方面, 经常采用一种假设容器内气、液相均为饱和相的热力学模型。这种模型比较符合实际, 并能够大大简化容器内的热力学状态, 是一种比较常用的热力学模型。文中利用一个 5m<sup>3</sup> 低温贮罐进行的液氮无损贮存及涨罐试验, 对该热力学模型进行了对比研究, 讨论了饱和相热力学模型误差产生的原因, 对于无损贮存和涨罐研究具有指导意义。

**关键词:** 无损贮存; 涨罐; 热力学模型

## Saturation phase thermodynamics model research of no-loss storage and rising tank

Chen Xihai<sup>1</sup>, Su Chenguang<sup>2</sup>

(1. Military Representative Office in Shanghai Marine Diesel Engine Research Institute, Shanghai 201108, China;

2. Shanghai Marine Diesel Engine Research Institute, Shanghai 201203, China)

**Abstract:** In the research of no-loss storage of cryogenic fluid and rising tank, the thermodynamics model was usually adopted to assume that the gas and fluid phases were saturated. The model agreed with the fact well and greatly simplify the thermodynamics state of the tank, so it is commonly used. In this paper, an experiment of no-loss storage and rising tank was conducted in a 5m<sup>3</sup> cryogenic tank. The model was comparably studied and the cause of error was discussed. The results are valuable for the research of no-loss storage and rising tank.

**Keywords:** No-loss storage, Rising tank, Thermodynamics model

## 1 引言

低温液体, 特别是贵重、高纯和有害气体, 为避免损耗和泄漏, 经常采用无损贮存方式。由于漏热, 在无损贮存期间容器内低温液体的温度升高、体积膨胀, 不断压缩气相空间, 使容器压力上升。如果贮存时间较长, 容器内的气相空间逐渐耗尽, 最终完全充满液体, 出现压力迅速上升现象, 即涨罐。

现在已经进行了很多关于无损贮存和涨罐方面的研究, 这些研究所采用的热力学模型中, 比较常用的是饱和相热力学模型, 其主要特点是假设容器内气、液相等温, 且均为饱和相。一般认为无损贮存周期较长, 容器内低温介质的传热速度远大于热力学状态的变化速度, 因此采用这种假设比较合理。本文结合计算精度较高的 GSPAK 物性计算软件, 利用饱和相热力学模型进行了无损贮存和涨罐过程模拟, 并利用一台 5m<sup>3</sup> 低温液

体贮罐进行的液氮无损贮存和涨罐试验结果与之进行对比, 深入研究了饱和相热力学模型的特点和误差产生的原因, 提出了饱和相热力学模型的应用建议和改进方向。

## 2 饱和相热力学模型

### 2.1 无损贮存能量方程

根据热力学第一定律可以得到  $d\tau$  时间内低温容器漏热  $dQ$  与其液体介质和气体介质内能变化之间的关系:

$$dQ = d(m_l u_l + m_g u_g)$$

式中, 下标  $l$  代表液体, 下标  $g$  代表气体。

### 2.2 漏热量计算

文献 [1] 给出了  $dQ$  的计算方法:

$$dQ = KS \frac{T_w - T}{\delta} d\tau$$

式中,  $T_w$  为环境温度,  $T$  为容器内温度。由

收稿日期: 2011-04-25

作者简介: 陈喜海 (1976-) 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向: 低温绝热。

于表观导热系数  $K$ 、表面积  $S$ 、绝热层平均厚度  $\delta$  均为常数,因此本文进一步简化为:

$$dQ = K_s(T_w - T) d\tau$$

根据日蒸发率可计算得到标准状态下每日蒸发质量,再利用汽化潜热可计算得到系数  $K_s$ 。

### 2.3 无损贮存过程计算模型

由于容器密闭,两相间质量的变化大小相等,符号相反,即  $dm_l + dm_g = 0$ ,因此可以整理得到:

$$(u_l - u_g) dm_l + m_l du_l + m_g du_g = K_s(T_w - T) d\tau \quad (1)$$

由  $m = V\rho$  得到  $dm = Vd\rho + \rho dV$ ,且  $dm_l + dm_g = 0$ ,因此得到:

$$V_g d\rho_g + \rho_g dV_g + V_l d\rho_l + \rho_l dV_l = 0$$

这里  $\rho_g, \rho_l$  分别代表气相、液相介质的密度。由于液相与气相之间的容积变化大小相等、符号相反,即  $dV_g + dV_l = 0$ ,所以:

$$dV_l = \frac{V_g d\rho_l + V_l d\rho_l}{(\rho_g - \rho_l)}$$

因此得到:

$$dm_l = V_l d\rho_l + \rho_l dV_l = \frac{\rho_g V_l d\rho_l + \rho_l V_g d\rho_g}{(\rho_g - \rho_l)} \quad (2)$$

式(1)、(2)构成了描述无损贮存过程中容器内状态变化规律的方程组,由于这两个方程是根据热力学第一定律和无损贮存过程中气液相质量和容积的实际变化特点得到的,具有一定普遍性。这个方程组中共有 6 个未知量,其中 5 个是热力学参数,如果按一般情况考虑,还需补充 4 个方程才能求解,由于饱和相热力学假设气、液相等温且处于饱和状态,因此 5 个热力学参数中只要得到其中 1 个,便可求解其他 4 个热力学参数,方程组可解。本文通过 GASPAK 物性参数计算软件计算这 5 个热力学参数。

### 2.4 涨罐过程计算模型

当低温容器内完全充满液体后,液相介质的密度变成了常量,气相介质的质量、体积变化为零,因此根据(1)式得到:

$$m_l du_l = K_s(T_w - T) d\tau \quad (3)$$

可以看到,式中有两个未知的热力学参数,但此时低温容器内液相密度不变,热力学过程按等容过程考虑,根据这个条件利用 GASPAK 进行物性参数计算,等同于补充了一个方程。

## 3 GASPAK 物性参数计算程序简介及应用

GASPAK 是美国 Cryodata 公司出品的可用于计算多种流体物性参数的程序。Cryodata 公司由一些在 NIST(美国国家标准技术研究院,前美国国家标准局 NBS) 长期工作的退休专家创办,他们选取的数据来源于美国 NIST 和国际上公认的权威杂志,经过认真筛选,数据可靠、精确度高。

GASPAK 是由在 NBS 编制低温流体物性软件的专家 R. D. McCarty、V. Arp 和 B. A. Hands 等人编制,是对物性计算软件 NBS Tech. Note1097 (1986) 的延续和发展,两者的数据精度完全一致。

GASPAK 计算范围广,从三相点到熔化线,通过饱和线、气液两相区,直到高温高压区。在跨越汽液饱和线时,能够保持物性参数的连续性,这一点极大方便了液相计算,本文正是利用了这一特点。GASPAK 可提供的物性参数包括压力、温度、密度、焓、熵、内能、比热、声速、压缩率、膨胀率、节流效应,以及一些物性参数之间的导数关系,还包括粘度、热导率、热扩散率、普朗特数等输运物性参数。计算的输入参数为两个已知条件的组合,已知条件包括压力、温度、密度、焓、熵、内能、干度、熔化线、饱和气态、饱和液态和两相状态。

## 4 计算方法

计算无损贮存过程时,求解(1)、(2)式;这些方程均为常微分方程,可离散化为差分方程:

$$\Delta u_l = [K_s(T_w - T) \Delta\tau - (u_l - u_g) \Delta m_l - m_g \Delta u_g] / m_l$$

$$\Delta m_l = (\rho_g V_l \Delta\rho_l + \rho_l V_g \Delta\rho_g) / (\rho_g - \rho_l)$$

求解差分方程时,将 GASPAK 看作是一个能够提供求解物性参数的隐式方程,利用迭代法求解每个未知量的差分。求解时,首先将所有未知量的差分为零,然后根据(5)、(6)式求解液相内能的差分  $\Delta u_l$ ,然后得到  $u_l^{i+1} = u_l^i + \Delta u_l$ ,作为一个条件输入 GASPAK,另一条件设为饱和气态或饱和液态,GASPAK 可以给出下一步长的其他物性参数  $\rho_l^{i+1}, \rho_g^{i+1}, u_g^{i+1}$ ,再计算得到差分  $\Delta\rho_l, \Delta\rho_g,$

$\Delta u_g$  重新代入 (5)、(6) 式反复迭代, 收敛后进行下一时间步长的计算。每一步计算过程中, 都要检查气相质量  $m_g$  是否小于零, 小于零则无损贮存过程计算结束, 当前步长的计算结果作为涨罐过程的初始条件。

计算涨罐过程时, 也采用类似的方法, 不同之处在于要把密度作为一个已知条件输入 GSPAK 来计算温度。

### 5 试验与计算结果的对比和分析

试验装置为小型立式高真空多层绝热低温贮罐, 冷态容积为  $5.26\text{m}^3$ , 试验介质使用液氮, 进行了两次试验。两次试验期间贮罐夹层的真空度不同, 所以日蒸发率不同。第一次试验时贮罐日蒸发率为  $0.469\%$ , 起始充满率为  $94.93\%$ , 第二次试验时贮罐日蒸发率为  $0.42\%$ , 起始充满率为  $88.88\%$ 。两次试验得到的压力曲线和相应的计算结果见图 1。

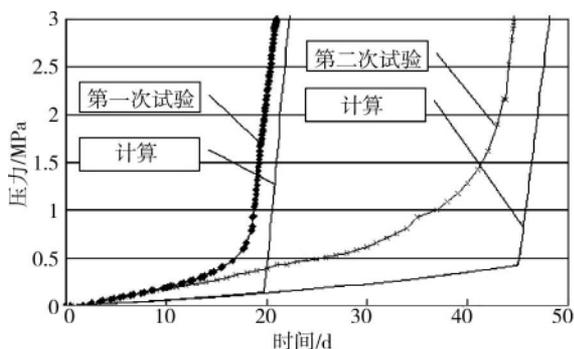


图 1 压力变化对比

Fig. 1 Comparison of pressure variation

从两次试验得到的压力曲线可以明显看到曲线有一个转折点, 说明发生了涨罐, 计算也成功模拟了从无损贮存到涨罐过程的压力突升, 涨罐发生的时间、涨罐后压力上升的速率基本与实际情况一致。但从图中可以看到, 无损贮存过程中压力的实际上升速度比计算得到的快大约一倍以上, 另外, 实际涨罐过程中压力转折点并非如计算得到的那样突然, 而是一个相对连续、逐渐的过程。

为了研究漏热造成的影响, 在计算模型中有意将  $K_s$  乘以一个系数, 结果发现系数取值为 1.07 时, 两次计算得到的涨罐过程压力曲线与试验曲线重合 (见图 2), 但无损贮存过程中的压力曲

线与试验曲线差别仍然较大。通过上述试验和计算结果的对比来看, 饱和相热力学模型能够较好地预测涨罐发生的时间, 但用于预测无损贮存过程中的压力变化则误差较大。

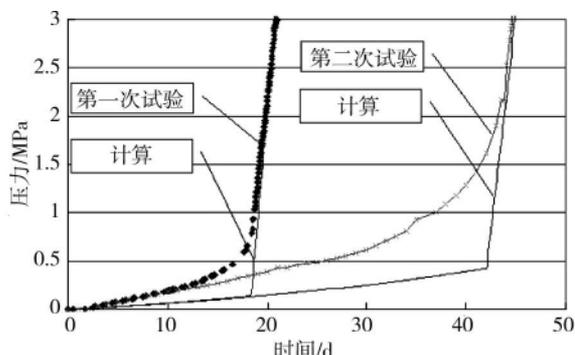


图 2 修正漏热后的压力变化对比

Fig. 2 Comparison of pressure variation after modified heat leak

实际上, 涨罐何时发生主要取决于液相介质的膨胀速度, 容器内液相介质的质量比例较大, 大部分漏热都作用于液相介质的受热、膨胀, 而压力对此过程的影响很小, 因此饱和相热力学模型虽然简单, 也能够比较真实地模拟液相介质的受热、膨胀过程, 涨罐时间的计算结果也比较符合实际。

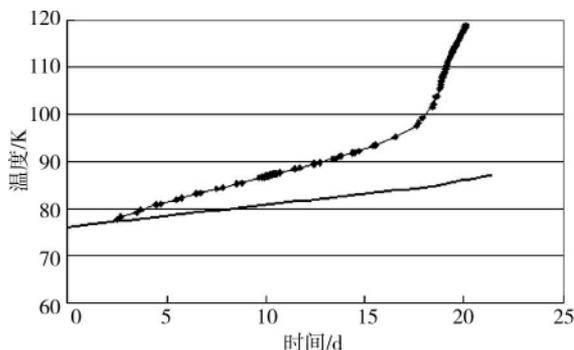


图 3 95% 起始充满率无损贮存过程中液相温度计算值与气相饱和温度的对比

Fig. 3 Comparison of fluid temperature calculated values and gas phase saturated temperature during no-loss storage for initial fullness rate of 95%

如果预测的目标为无损贮存过程中, 特别是涨罐前的压力变化, 饱和相热力学模型显然误差较大。这是因为饱和相热力学模型简单地假设气、液相温度一致, 并没有考虑气、液相之间存在的热阻和传热。由于饱和相热力学模型计算得到的温度与液相介质比较一致, 而实际压力的产生主要来自气相空间, 因此根据试验得到的压力得

(下转第 20 页)

低温分馏氦气纯化器的总体设计采用杜瓦结构,主要用来吸附氦气中的空气杂质,沸点高于液氮的杂质气体均被其冻结或吸附,图 6 示出了氦纯化器结构图。这种氦纯化器纯化率大于 98%,它由高压林德型换热器、冷却蛇管换热器、液态空气分离器、活性炭吸附器、杜瓦瓶和压力、温度、液面等测量、显示仪表和安全阀等组成,设计工作压力可达 22MPa,设计流量超过 300m<sup>3</sup>/h。

### 5 结束语

氦气是一种稀有气体,在空气中的含量只有 5.24ppm,在天然气中的含量一般在 1% 左右,目前提取工艺流程较为成熟,技术发展也较为迅速。而对于系留气球的内囊氦气在线纯化而言,由于纯化前氦气纯度较高,这种特定的使用条件,可以选择低温分馏与变压吸附相结合的气体分离技

术,在现场对回收的氦空的混合气体进行提纯,提纯合格后的氦气重新投入下一次任务的使用,提高了系统的保障能力,是一项高效且非常经济的氦气提纯技术。

### 参考文献

[1] Khoury G A , Gillett J D. Airship technology [M]. Cambridge: Cambridge University Press , 1999 , 76 - 96.  
 [2] Bruder J A , Grenaker E F , Danckwerth D. Application of Aerostat Radars to Drug Interdiction [C]. Proceedings of Telesystems Conference , 1993 , 181 - 183.  
 [3] Yong E F. Tethered Balloons: Present and Future [A]. AIAA and Aerodynamic Deceleration Systems Conference [C] , 1968 , 1 - 2.  
 [4] Ashford R L , Bata B T , Walsh E D. Measurement of Helium Gas Transmission Through Aerostat Material [C]. AIAA , 1983 , 101 - 107.

(上接第 15 页)

到对应的饱和温度,并与计算得到的温度进行对比,可以初步了解气、液相状态在无损耗过程中的变化,结果如图 3、4 所示。通过温度的对比可以看到,在无损耗期间,气相介质的饱和温度一直高于计算值,尤其是在接近涨罐时,温差已经很大,气、液相之间的热阻和换热对压力产生的影响已经不能忽视。

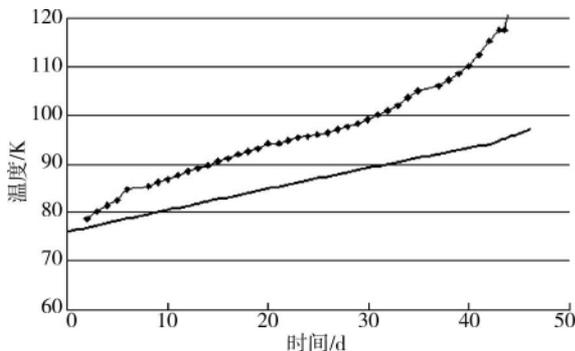


图 4 89% 起始充满率无损贮存过程中液相温度计算值与气相饱和温度的对比

Fig. 4 Comparison of fluid temperature calculated values and gas phase saturated temperature during no-loss storage for initial fullness rate of 89%

### 6 结论

通过计算与试验的对比研究可以看到,饱和相热力学模型是一种比较简单的模型。由于液体的受热、膨胀受压力影响较小,所以用饱和相热力学模型预测涨罐时间可以得到比较准确的结果,但饱和相热力学模型未考虑气、液相之间的热阻和传热,不能准确预测无损贮存和涨罐过程中的压力变化。

### 参考文献

[1] 汪荣顺,高鲁嘉,徐芳. 低温容器无损贮存规律[J]. 低温工程,1999(4): 132 - 135.  
 [2] 徐烈,孙恒,李兆慈. 温度与充满率对低温容器无损贮存性能的影响[J]. 化工学报,2001(10): 891 - 895.  
 [3] 潘俊兴. 低温液化气体容器满液危险研究[J]. 低温工程,1996(3): 42 - 45.