

液氢贮罐内过热蒸气不同质量流量泄放过程模拟

郭梁^{1,2}, 陈焯^{1,2}, 贾启明¹, 谢秀娟^{1*}

(1. 中国科学院理化技术研究所 低温科学与技术重点实验室, 北京 100190;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 以液氢工厂中贮存液氢的液氢贮罐为研究对象, 选择液氢、气液相界面、蒸气三个区域合适的控制方程, 建立了可模拟从自增压到泄放后回到初始压力过程的三区模型。模拟了充液率为 50% 的 10 m³ 液氢贮罐从自增压-泄放后回到初始压力的周期过程。在特定泄放时间, 不同泄放质量流量条件下, 对比了液氢贮罐内贮罐压力、饱和液氢和过热蒸气的质量流量和温度以及液氢体积随时间的变化特性。结果表明: 泄放过热蒸气质量流量大小随泄放时间增大不断减小; 泄压时间越短, 泄放后过热蒸气温度越接近初始温度; 进入泄放阶段, 蒸发液氢质量流量发生了明显激增, 增大幅度随泄放时间增大而减小。

关键词: 液氢贮罐; 过热蒸气; 质量流量; 泄放时间; 三区模型

中图分类号: TB657.9

文献标志码: A

文章编号: 1006-7086(2024)04-0392-06

DOI: 10.12446/j.issn.1006-7086.2024.04.007

Simulation of the Venting Process with Different Mass Flow Rates of Superheated Vapor in a Liquid Hydrogen Storage Tank

GUO Liang^{1,2}, CHEN Ye^{1,2}, JIA Qiming¹, XIE Xiujuan^{1*}

(1. Key Laboratory of Cryogenic Science and Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The liquid hydrogen storage tank in a liquid hydrogen plant is taken as the object of study, and a three-zone model is established for calculations by choosing suitable control equations for three zones: liquid hydrogen, gas-liquid phase interface and superheated flash vapor. The simulation of a 10 m³ liquid hydrogen storage tank with a 50% filling rate is carried out from the self-pressurization process to the first venting to the initial pressure. The characteristics of the tank pressure, the mass flow rates of saturated liquid hydrogen and superheated flash vapor, the temperature, and the volume of the liquid hydrogen storage tank are compared with each other for different venting mass flow rates at a specific venting time. The results show that the mass flow rate of superheated flash vapor decreases with the increase of the venting time, the shorter the pressure venting time is, the closer the superheated flash vapor temperature is to the initial temperature after the venting, the mass flow rate of the boiled liquid hydrogen undergoes a significant surge during the venting stage, and the magnitude of the increase decreases with the increase of the venting time.

Key words: liquid hydrogen storage tank; superheated flash vapor; mass flow rate; venting time; three-zone model

0 引言

随着 21 世纪全球变暖, 环境问题日益凸显, 为

实现“双碳”目标, 选择清洁能源成为其中可实现的方法之一。氢能具有清洁性、可再生和热值高

收稿日期: 2024-03-19

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFB1506201); 中国长江三峡集团有限公司科研项目(202103391)

作者简介: 郭梁, 博士研究生, 主要从事大型液氢/液氮贮罐储存机理研究。E-mail: guoliang21@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 谢秀娟, 研究员, 博士生导师, 主要从事液氢/液氮低温装备及其工程应用研究。E-mail: xiexiujuan@mail.ipc.ac.cn

引用信息: 郭梁, 陈焯, 贾启明, 等. 液氢贮罐内过热蒸气不同质量流量泄放过程模拟[J]. 真空与低温, 2024, 30(4): 392-397.

GUO L, CHEN Y, JIA Q M, et al. Simulation of the venting process with different mass flow rates of superheated vapor in a liquid hydrogen storage tank[J]. Vacuum and Cryogenics, 2024, 30(4): 392-397.

等优点。氢的制取与贮存是当前的研究热点之一。低温液态储氢在储氢密度、远距离储运等方面具有明显的优势^[1]。液氢贮罐是液氢工厂和液氢加氢站中储存液氢的关键设备,在储存液氢静置过程中罐内会存在自增压和温度分层现象,为了保持饱和液氢的状态以及长时储存安全,当贮罐内压力达到预定压力时,需要主动泄放过热蒸气来保持罐内低压状态。因此,对液氢贮罐内过热蒸气不同质量流量泄放过程模拟有利于明晰泄放时间和泄放流量等关键参数,以及保证液氢贮存时的品质、安全性和稳定性。

当前液氢贮罐自增压相关研究的实验以及数据有限,Hasan等^[2]对4.89 m³的83%~84%充液率的椭球形液氢贮罐在热通量为0.35 W/m²、2.0 W/m²、3.5 W/m²工况下进行了自增压实验,发现在最低热通量下,增压速率与饱和均值模型压力上升速率相当,而在最高热通量下,压力上升速率是饱和均值模型的速率的三倍以上。Vandresar等^[3]则进一步对4.89 m³的29%和49%充液率椭球形液氢贮罐做了热通量为2.0 W/m²、3.5 W/m²工况下的自增压实验,发现充液率为29%和49%时的准稳态压力上升率不到饱和均质模型下的增压率的两倍。Hastings等^[4]搭建了18.09 m³的立式液氢贮罐平台,测试了25%、50%、90%充液率下,压力增长至压力上限,TVS系统(热力学排气系统)能否在零重力下保持液氢贮罐压力控制,同时最大限度地减少蒸发损失。

由于进行液氢自增压实验的风险和成本较高,因此部分研究将重心放在理论模型上^[5]。其中三区模型通过将贮罐区域划分气相区、气液相界面和液相区进行计算,并允许三个区域温度有所不同。与传统的饱和均质模型相比,三区模型计算结果更加准确,在计算速度上明显优于CFD模型。众多研究学者基于三区模型开展了自增压以及相关的模拟计算研究。Wang等^[6-7]选择了合适的热量分布因子、气液相界面的经验公式以及相应的修正因子建立了三区模型,与NASA的压力实验结果对比的最大相对误差为4.67%,而后考虑了正仲氢转换,进一步修正模型。Ghafri等^[8]选用合适的对流换热系数表征气液与相界面之间以及气液与环境之间的换热大小,建立了三区模型,开发了软件Boilfast来计算不同几何形状贮罐中液氢的自增压和蒸发损失,与实验结果吻合较好。Jiang等^[9]在

三区模型的基础上,进一步耦合了MLI(多层绝热)和VCS(蒸气冷却屏),发现与单独MLI结构相比,增加VCS可以降低约60%的热通量。Wang等^[10]则将三区模型应用于对比圆柱形和球形液氢贮罐热性能的差异,在相同工况以及容量大小条件下,立式圆柱增压速率最大,其次是卧式圆柱,球形最小。Petitpas^[11]将三区模型进一步运用到了液氢在两个低温容器之间的转移过程,对从液氢罐车到液氢贮罐的转移进行了模拟,发现当仅使用底部填充时,传输损失很大程度上取决于接收容器中的初始压力,在0.138~0.552 MPa之间为传输质量的2%~10%。Wang等^[12]基于三区模型进一步耦合了气相壁面、液相壁面,模拟了液氢的无排气充注过程,发现正常重力环境下压力持续上升,在微重力条件下剧烈的液壁传热导致显著的液体蒸发,最大压力出现在开始阶段。Bolshinskiy等^[13]考虑了TVS系统喷杆运行期间喷射的液滴、液氢区在壁面因沸腾产生的气泡等条件,在三区模型的基础上进行了模拟验证,并开发了软件TankSIM。

上述对液氢贮罐的相关条件已经有多种模型可以采用,结合航空航天的应用场景,液氢贮罐在储存液氢静置过程中,存在主动泄放过热蒸气以保证液氢品质和安全性的工况,而关于研究这种工程实施中液氢贮罐以不同质量流量条件的动态泄放变化较少。因此,本文建立了一种可模拟从自增压到泄放后回到初始压力过程三区模型,对比了特定泄放时间在不同泄放质量流量下,液氢贮罐内胆容器压力、饱和液氢和过热蒸气的质量流量、温度以及液氢体积随时间的变化特性,并探究多次泄放下液氢贮罐能稳定储存时间的变化。

1 模型建立

本文以液氢工厂的卧式液氢贮罐作为研究对象,简化卧式液氢贮罐复杂管路结构,选取液氢内胆容器进行模型建立。卧式液氢贮罐内胆容器通常由一段卧式圆柱外加两端封头组成,这里选择将两端封头简化为平面圆封头。卧式液氢贮罐内胆容器体积为10 m³,直径为2 m。

如图1所示,将卧式液氢贮罐内胆内部空间划分为三个区域:液氢区、气液相界面和蒸气区。采用集总参数法,三个区域均由单一参数来定义。传统的三区模型将液氢区域划为过冷流体,蒸气区划为过热流体,利用二者与相界面的换热来计算蒸发的液氢质量流量,而液氢温区在饱和状态可以视为

过冷度为零的情况。由于相界面的换热公式难以确定,常采用水平板热面向下(冷面向上)的无量纲关联式计算,但关联式要求水平板上方、下方是无限大的空间,这与实际的贮罐有明显差异^[13],且在实际储存液氢的应用场景中,液相通常为饱和液氢状态。因此,本文模型将液氢区视为饱和和流体,则减少了原本能够封闭求解的方程组的一个未知数,将蒸发的液氢质量流量作为一个新的未知数加入到方程组中,这样就无须确定与相界面的换热公式。

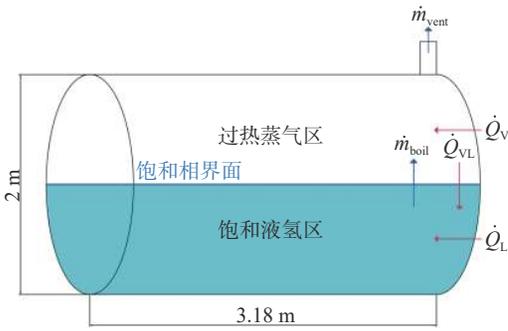


图1 液氢贮罐三区模型

Fig. 1 The three-zone model of liquid hydrogen storage tank

该模型假设如下:

(1) 液氢、气液相界面始终处于饱和状态,蒸气则处于过热状态。饱和气液相界面只作为区分饱和液氢区、过热蒸气区的区域,视为一无厚度的薄膜。同时忽略过热蒸气区的压力梯度,即压力等于饱和压力。

(2) 初始状态下液氢贮罐内胆内部空间处于封闭状态,当压力到达所设定压力阈值时,泄放阀打开,过热蒸气排放可与液氢工厂的氢气泄放系统连通,泄放过热蒸气。

(3) 仲氢含量大于98%,忽略正-仲氢之间的转换。

饱和液氢区和过热蒸气区在任意时刻遵循以下控制方程:

(a) 过热蒸气区质量守恒方程

$$\frac{\partial(\rho_V V_V)}{\partial t} = \dot{m}_{\text{boil}} - \dot{m}_{\text{vent}} \quad (1)$$

式中: ρ_V 为过热蒸气密度; V_V 为过热蒸气体积; \dot{m}_{boil} 和 \dot{m}_{vent} 分别为蒸发液氢以及泄放过热蒸气的质量流量,为了便于计算, \dot{m}_{vent} 用泄放过程中的平均值计算,始终保持不变; t 为时间。

(b) 过热蒸气区能量守恒方程

$$\frac{\partial(\rho_V V_V h_V)}{\partial t} = \dot{Q}_V - \dot{Q}_{VL} + \dot{m}_{\text{boil}} h_{\text{boil}} - \dot{m}_{\text{vent}} h_V \quad (2)$$

式中: h_V 为过热蒸气比焓; \dot{Q}_V 为过热蒸气与外界环

境之间传递的热流量; \dot{Q}_{VL} 为过热蒸气与饱和液氢之间传递的热流量; h_{boil} 为饱和氢气比焓。

\dot{Q}_V 、 \dot{Q}_{VL} 通过相应的换热系数 U_V 、 U_{VL} 来进行计算。

$$\dot{Q}_V = U_V A_V (T_{\text{amb}} - T_V) \quad (3)$$

式中: U_V 为过热蒸气与外界环境之间的换热系数; A_V 为过热蒸气与外界环境的换热面积; T_{amb} 为外界环境的温度; T_V 为过热蒸气的温度。

$$\dot{Q}_{VL} = U_{VL} A_{VL} (T_V - T_L) \quad (4)$$

式中: U_{VL} 为过热蒸气与饱和液氢之间的换热系数; A_{VL} 为过热蒸气与饱和液氢的换热面积; T_L 为饱和液氢的温度。

(c) 饱和液氢区质量守恒方程

$$\frac{\partial(\rho_L V_L)}{\partial t} = -\dot{m}_{\text{boil}} \quad (5)$$

式中: ρ_L 为饱和液氢密度; V_L 为饱和液氢体积。

(d) 饱和液氢区能量守恒方程

$$\frac{\partial(\rho_L V_L h_L)}{\partial t} = \dot{Q}_L + \dot{Q}_{VL} - \dot{m}_{\text{boil}} h_{\text{boil}} \quad (6)$$

式中: h_L 为饱和液氢比焓; \dot{Q}_L 为饱和液氢与外界环境之间传递的热流量。

\dot{Q}_L 通过换热系数 U_L 来进行计算。

$$\dot{Q}_L = U_L A_L (T_{\text{amb}} - T_L) \quad (7)$$

式中: U_L 为饱和液氢与外界环境之间的换热系数; A_L 为饱和液氢与外界环境之间的换热面积。

(e) 刚性容器体积守恒

$$V = V_L + V_V \quad (8)$$

式中: V 为液氢贮罐的体积。

(f) 状态参数计算

$$\begin{cases} p_V = p_L = \text{pressure}(T_L, x = 0) \\ h_L = \text{enthalpy}(p_L, T_L) \\ h_V = \text{enthalpy}(p_V, T_V) \\ h_{\text{boil}} = \text{enthalpy}(p_L, x = 1) \\ \rho_L = \text{density}(p_L, T_L) \\ \rho_V = \text{density}(p_V, T_V) \end{cases} \quad (9)$$

式中: p_L 为饱和液氢的压力; p_V 为过热蒸气的压力; x 为干度; h_{boil} 为饱和氢气比焓。

对上述方程进行离散化处理,并设置初始条件:

$$\begin{cases} \varphi(t)|_{t=0} = \frac{V_L(0)}{V} = \varphi_0 \\ p_L(t)|_{t=0} = p_V(t)|_{t=0} = p_0 \\ p_{\text{vent}} = p_{\text{vent}0} \\ T_L(t)|_{t=0} = T_V(t)|_{t=0} = T_0 \\ T_{\text{amb}} = T_{\text{amb}0} \\ U_L = U_{L0}, U_V = U_{V0}, U_{VL} = U_{VL0} \end{cases} \quad (10)$$

式中: φ 为充液率; p_{vent} 为压力。

给定式(10)中的初始充液率 φ_0 , 初始压力 p_0 , 初始温度 T_0 由 p_0 确定, 初始环境温度 $T_{\text{amb}0}$, 三个换热系数 U_{L0} 、 U_{V0} 、 U_{VL0} , 设定压力主动泄放阈值 $p_{\text{vent}0}$ 后, 并提供计算总时间 t_{tot} , 划分为整数个时间步长 Δt 后, 则可以开始计算。

在计算过程中初始条件设置为: 环境温度为 294 K, 充液率为 50%, 初始压力为 0.101 325 MPa, 饱和液氢和过热蒸气的初始温度均为初始压力所对应的饱和温度 20.27 K, 压力主动泄放阈值为 0.2 MPa, 该值可根据用户实际需求调整。饱和液氢区、过热蒸气区与环境的换热系数的确定需要考虑包括贮罐内胆材料、绝热层、真空层和贮罐外壳在内的整体结构, 通过导热、对流、辐射三种形式的换热方式, 综合考虑后获得。本文选用 Ghafri 等^[8] 在漏热量为 2.0 W/m² 时, 并已经与 NASA 测试的 4.89 m³ 液氢椭球罐自增压实验验证后的工况条件, 选定饱和液氢区、过热蒸气区与环境的换热系数均为 0.024 5 W/(m²·K), 饱和液氢区、过热蒸气区之间的换热系数为 1.04 W/(m²·K)。

计算分为两个阶段: 第一个阶段是贮罐内压力达到压力主动泄放阈值之前, 为自增压阶段, 即 $\dot{m}_{\text{vent}}=0$, 此时, $p_v(t) < p_{\text{vent}}$ 且贮罐内压力不断增加; 第二个阶段是当 $p_v(t)=p_{\text{vent}}$ 即贮罐内压力达到压力主动泄放阈值后, 为过热蒸气泄放阶段, 开始泄放过热蒸气, 此时 $\dot{m}_{\text{vent}} \neq 0$ 。

为了便于计算, \dot{m}_{vent} 用泄放过程中的平均值计算, 始终保持不变。通过迭代计算可以确定平均泄放质量流量 \dot{m}_{vent} 大小, 而后代回式中完成计算。当贮罐内压力恢复到初始压力 p_0 时, 重新进入自增压阶段, 重复上述计算直至时间达到计算总时间 t_{tot} 。

计算总时间为自增压到泄放至初始压力的一个周期过程的时间, 时间步长经过无关性检验后确定为 60 s。最后泄放时间选择 20 min、40 min、60 min 和 80 min 四种工况来对比贮罐内压力、饱和液氢和过热蒸气的质量流量、温度以及液氢体积的动态过程。

2 结果与讨论

图 2 为液氢贮罐压力随时间的增长曲线。在自增压阶段, 泄放阀关闭, 饱和液氢、过热蒸气不断吸收来自环境的热量, 此时饱和液氢不断蒸发, 过热蒸气质量增加, 同时饱和液氢受热密度减小体积膨胀, 二者共同促使压力不断增加。整体呈现出

接近线性增加的趋势, 从 0.101 325 MPa 到 0.2 MPa 需要 1 064 min (17.73 h), 平均增压速率为 5.56 kPa/h。图 3 为压力泄放过热蒸气的压力变化曲线, 在泄放阶段, 四种工况的压力减小过程均是先快后慢的过程。

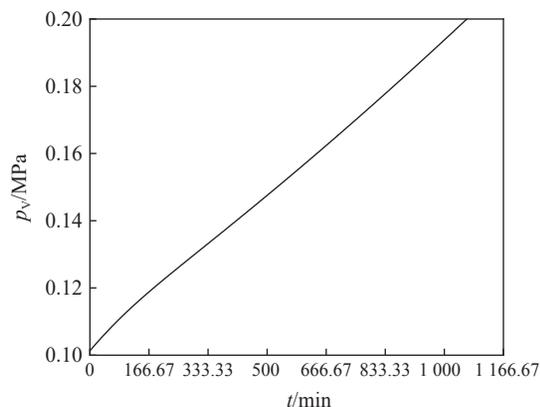


图 2 液氢贮罐压力随时间变化曲线

Fig. 2 The pressure variations of the liquid hydrogen storage tank

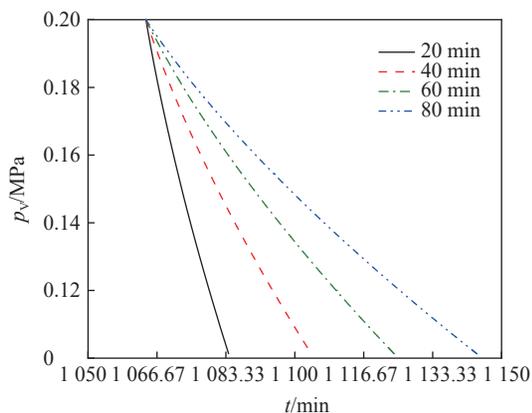


图 3 液氢贮罐压力在泄放阶段随时间变化曲线

Fig. 3 The pressure variations of the liquid hydrogen storage tank at venting stage

图 4 为泄放的过热蒸气质量流量变化图。在达到 1 064 min 的时候, 贮罐压力达到压力主动泄放阈值, 开始主动泄放过热蒸气。泄放过热蒸气质量流量随泄放时间的增大而减小。泄放时间为 20 min、40 min、60 min 和 80 min 所对应的泄放过热蒸气质量流量大小分别为 18.76 g/s、9.54 g/s、6.47 g/s 和 4.93 g/s。通过泄放过热蒸气质量流量与泄放时间的变化趋势可以看出: 在短时间迅速降低压力, 需要大量泄放过热蒸气; 当泄放时间增大, 所需泄放过热蒸气质量流量则变化较小。为了满足 20 min 的泄放时间需要, 参照 GB/T 40061-2021 的规定: 氢气排放管路内表面应保持洁净, 氢气排放速度宜低

于 100 m/s。在本文排气管直径不小于 15 mm 情况下,允许的最大排气质量流量均能满足国标要求的排放速率上限要求。

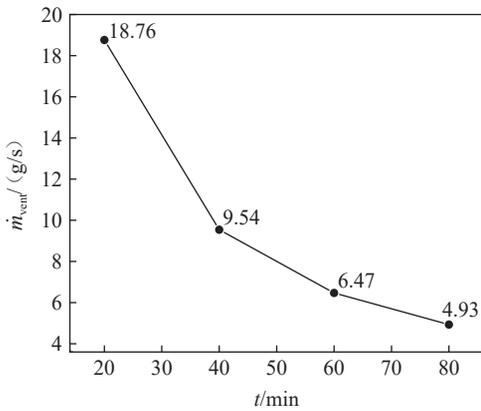


图 4 泄放质量流量变化曲线
Fig. 4 The venting mass flow rate variations of the liquid hydrogen storage tank

图 5 为在泄放阶段的饱和液氢温度、过热蒸气温度、饱和液氢体积和蒸发质量流量变化图。如图 5(a)和(b)所示,由于饱和液氢温度与贮罐压力一一对应,所以图 5(a)与图 3 的曲线变化基本一

致,在压力恢复至初始压力时,饱和液氢温度也恢复至初始温度。过热蒸气温度在自增压阶段达到 33.92 K,在泄放过程中不断降低,减小幅度随着泄放过程不断减小。对于泄放时间为 80 min 的情况,过热蒸气温度在 1 116.67 min 过后已变化不大。泄放阶段结束,过热蒸气的最终温度则随着泄放时间的增大而增大,分别降低至 21.70 K、21.94 K、22.20 K 和 22.49 K,这表明泄压时间越短,越有利于过热蒸气温度接近初始温度。图 5(c)为饱和液氢体积的动态变化图。在泄放阶段,此时蒸发液氢质量流量增大,饱和液氢不断蒸发,饱和液氢质量减小,同时饱和液氢温度下降,液氢密度也随之增大,因此饱和液氢体积减小。泄放时间越短,体积下降得越快,最终分别达到了 4.684 m³、4.680 m³、4.676 m³ 和 4.672 m³。图 5(d)为蒸发质量流量动态变化图,当进入泄放阶段时,蒸发液氢质量流量发生了明显激增,增大程度随泄放时间增大而减小,20 min、40 min、60 min 和 80 min 分别达到了 23.61 g/s、12.38 g/s、8.50 g/s 和 6.53 g/s,随后蒸发液氢质量流量开始缓慢减小。

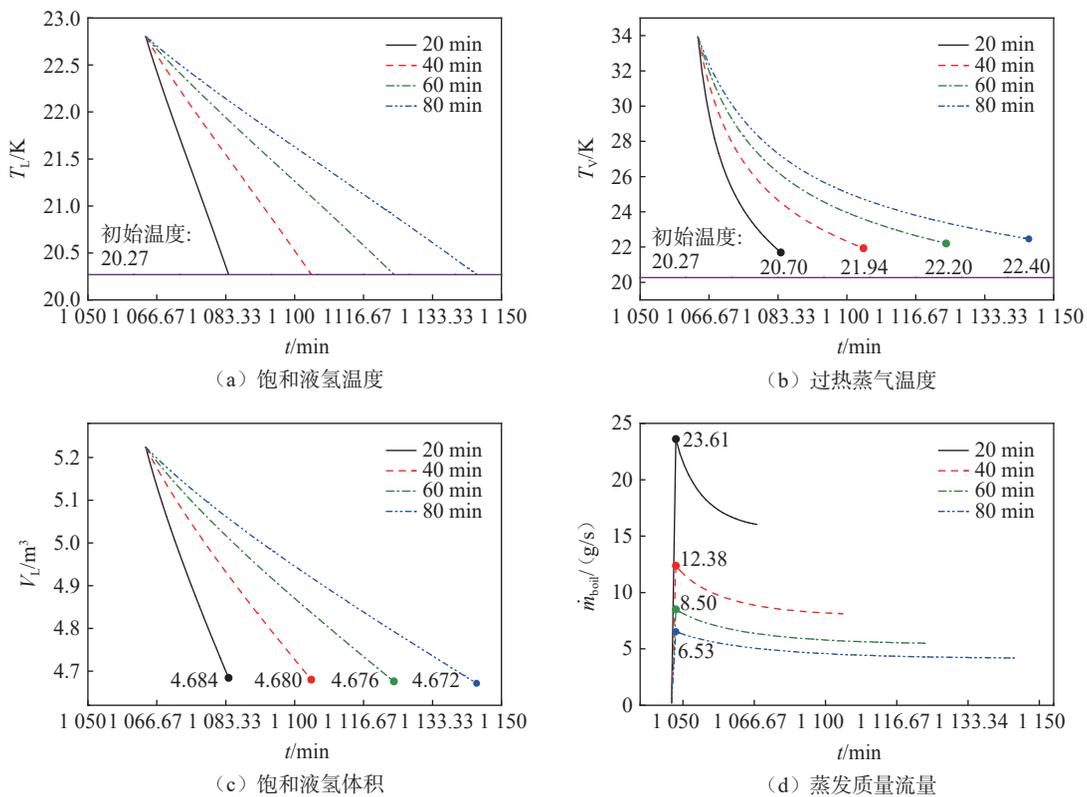


图 5 在泄放阶段的参数变化曲线
Fig. 5 The parameters at venting stage

3 结论

本文选择液氢、气液相界面、蒸气三个区域合适的控制方程,对卧式液氢贮罐建立了可模拟从自增压到泄放后回到初始压力过程的三区模型。在50%充液率条件下,对10 m³的卧式液氢贮罐在特定泄放时间,不同泄放质量流量条件下泄放过热蒸气进行了计算分析。主要结论如下:

(1)过热蒸气泄放质量流量随泄放时间增大而不断减小,存在先快速下降而后缓慢下降的趋势。在短时间迅速降低压力,需要大量泄放过热蒸气。当泄放时间增大,所需泄放过热蒸气质量流量则变化较小。

(2)不同泄放时间工况下,贮罐压力降低至初始压力时,泄压时间越短,泄放后过热蒸气温度越接近初始温度。

(3)进入泄放阶段,蒸发液氢质量流量发生了明显激增,增大幅度随泄放时间增大而减小,随后蒸发液氢质量流量开始缓慢减小。

研究结果对于液氢工厂运行过程中,在液氢贮罐主动泄放阀通径确定的情况下,在合理时间范围内按照指定质量流量安全泄放,具有工程指导意义。

参考文献:

- [1] 郭志钊, 巨永林. 低温液氢储存的现状及其存在问题 [J]. 低温与超导, 2019, 47(6): 21–29.
- [2] HASAN M M, LIN C S, VANDRESAR N T. Self-pressurization of a lightweight liquid hydrogen storage tank subjected to low heat flux [R]. NASA TM-103804, 1991.
- [3] VANDRESAR N T, HASAN M M, LIN C S. Self-pressurization of a lightweight liquid hydrogen tank - Effects of fill level at low wall heat flux [R]. NASA TM-105411, 1992.
- [4] HASTINGS L J, FLACHBART R H, MARTIN J J, et al.

Spray bar zero-gravity vent system for on-orbit liquid hydrogen storage [R]. NASA TM-12926, 2003.

- [5] WANG H R, WANG B, XU T, et al. Thermal models for self-pressurization prediction of liquid hydrogen tanks: formulation, validation, assessment, and prospects[J]. *Fuel*, 2024, 365: 131247.
- [6] WANG H R, WANG B, PAN Q W, et al. Modeling and thermodynamic analysis of thermal performance in self-pressurized liquid hydrogen tanks[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(71): 30530–30545.
- [7] WANG H R, WANG B, LI R Z, et al. Thermodynamic analysis of the effect of initial ortho-hydrogen concentration on thermal behaviors for liquid hydrogen tanks[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 55: 243–260.
- [8] GHAFRI A S Z S, SWANGER A, JUSKO V, et al. Modelling of liquid hydrogen boil-off[J]. *Energies*, 2022, 15(3): 1149.
- [9] JIANG W, SUN P, LI P, et al. Transient thermal behavior of multi-layer insulation coupled with vapor cooled shield used for liquid hydrogen storage tank[J]. *Energy*, 2021, 231: 120859.
- [10] WANG Z, MÉRIDA W. Thermal performance of cylindrical and spherical liquid hydrogen tanks[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 53: 667–683.
- [11] PETITPAS G. Simulation of boil-off losses during transfer at a LH₂ based hydrogen refueling station[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43: 21451–21463.
- [12] WANG L, LI Y, ZHANG F, et al. Performance analysis of no-vent fill process for liquid hydrogen tank in terrestrial and on-orbit environments[J]. *Cryogenics*, 2015, 72: 161–171.
- [13] BOLSHINSKIY L G, HEDAYAT A, HASTINGS L J, et al. Tank system integrated model: a cryogenic tank performance prediction program [R]. NASA TM- 218239, 2017.

(责任编辑:郭 云)