

УДК 536.24, 621.576.5

Соловей В.В., Кошельник А.В., Черная Н.А.

Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОМАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ ТЕПЛОИСПОЛЬЗУЮЩИХ УСТАНОВКАХ

Розглянуто особливості процесів тепломасопереносу в системі «водень-метал», що протікають у металогідридних установках. Виділено фактори, що впливають на інтенсивність термосорбційного процесу, проаналізовані існуючі методи розрахунку тепломасопереносу в системі. Запропоновано математичну модель термосорбційної взаємодії металогідриду з воднем з урахуванням кінетичного фактору.

Рассмотрены особенности процессов тепломасопереноса в системе «водород-металл», протекающих в металлогидридных установках. Выделены факторы, влияющие на интенсивность термосорбционного процесса, проанализированы существующие методы расчета тепломасопереноса в системе. Предложена математическая модель термосорбционного взаимодействия металлогидрида с водородом с учетом кинетического фактора.

Features of heat and mass transfer processes in the system "hydrogen-metal", which occur in metal hydride units have been considered. Factors, which influence intensity of thermosorptional process have been determined, existent methods of calculation heat and mass transfer in the system have been analyzed. A mathematical model of thermosorptional interaction of a metal hydride and hydrogen with allowance for kinetic factors has been suggested.

a – коэффициент температуропроводности гидрида;
 c – коэффициент теплоемкости гидрида;
 d – средний эквивалентный диаметр частички гидрида;
 J – плотность потока водорода;
 h – коэффициент фильтрации;
 $H_1(\Theta)$ – концентрационная зависимость парциальной мольной энтальпии взаимодействия между внедренными атомами водорода;
 q_s – тепловой эффект реакции взаимодействия металлогидрида с водородом;
 k – константа скорости реакции;
 R – газовая постоянная;
 T – температура;
 v – объем;

x, y – вириальные коэффициенты;
 β – поправочный коэффициент;
 Θ – степень заполнения межузлий металлогидридной матрицы атомами водорода;
 λ – коэффициент теплопроводности;
 μ – динамический коэффициент вязкости;
 ρ – плотность гидрида;
 τ – время;
 χ – удельное массосодержание водорода в металлогидриде;
 ИМС – интерметаллическое соединение;
 МГ – металлогидрид;
 ТСК – термосорбционный компрессор.
Индексы нижние:
 $г$ – гидрид;
 $ср$ – средний.

Интерес к водороду как эффективному, экологически чистому энергоносителю носит весьма многоплановый характер, охватывающий широкий диапазон от чисто научных до сугубо практических задач [1]. Среди задач, решаемых в рамках концепции широкомаштабного использования водорода, особое место занимают проблемы взаимодействия водорода с металлами. Предельная простота электронных свойств и малая масса атомов водорода, определяющие возможность анализа

явлений на наноразмерном уровне, с одной стороны, позволяют рассматривать системы «водород-металл» в качестве уникального объекта для изучения фундаментальных свойств вещества, в частности, термодинамики конденсированных состояний, с другой стороны – их использование в технике открывает перспективы создания широкого круга термохимических технологий, способных успешно конкурировать с наиболее эффективными методами трансформации энергии. В дальнейшем

при создании инфраструктуры для водородной экономики металлгидридные термохимические технологии с успехом могут быть использованы при получении, транспортировке, хранении и энерготехнологической переработке водорода.

Применение водорода как одного из наиболее перспективных энергоносителей связано с решением ряда проблем, среди которых важное место занимают вопросы энерготехнологической переработки водорода, включая и его сжатие. В этой связи актуальным является применение металлгидридной технологии для осуществления непосредственного преобразования теплоты в энергию сжатого водорода с помощью ТСК, принцип действия которого базируется на свойстве обратимых МГ поглощать водород и выделять его под повышенным давлением при тепловом воздействии [2]. Поэтому при создании таких устройств важное значение имеет изучение тепломассообменных процессов, имеющих место при взаимодействии металлгидрида с водородом.

Наиболее эффективным средством для решения данной задачи является использование методов математического моделирования. С помощью математической модели, адекватно отображающей тепломассообменные процессы в металлгидридных элементах теплоиспользующих установок, возможно проанализировать процессы сорбции-десорбции, происходящие в системе «металлгидрид-водород», для подбора оптимальных режимов работы термосорбционных устройств.

В настоящее время известен ряд работ, связанных с созданием фронтальных и зонных математических моделей процесса тепломассопереноса в металлгидридах с использованием различных численных методов [3]. Общими для всех известных моделей являются допущения, согласно которым: система «мелкодисперсный металлгидрид-водород» рассматривается как однородная среда с эффективными значениями переносных свойств; лучшей составляющей теплообмена пренебрегают, поскольку сорбционный процесс про-

исходит при невысоких температурах; гидравлическое сопротивление слоя не учитывается (давление по толщине слоя МГ считается одинаковым); не учитывается зависимость теплофизических свойств металлгидридов от температуры и стадии процесса; не учитывается фильтрационный перенос тепла водородом по зазорам между частицами.

Таким образом, в предлагаемых моделях считается, что перенос тепла осуществляется исключительно кондукцией, мерой которой является эффективный коэффициент теплопроводности.

Применение фундаментальных уравнений неразрывности, теплопроводности, уравнения состояния газа, описывающих процессы, происходящие в металлгидридных системах различного рода, использовалось авторами работ [4]. Однако в сложных физико-химических процессах, протекающих в термосорбционных устройствах, наряду с переносом тепла и массы проходит также химическая реакция с выделением водорода из ИМС.

Взаимодействие твердого тела с газом включает несколько стадий различной физико-химической природы, конечным итогом которых является образование (диссоциация) гидрида интерметаллидного соединения. Протекание такой химической реакции сопровождается поглощением (выделением) фазового перехода. Вследствие этого происходит охлаждение (разогрев) элементов системы, в которых локализована термохимическая реакция, возникает градиент температур и устанавливаются потоки тепла между этими элементами и другими частями системы. Основным элементом, в котором протекает процесс тепломассообмена, является слой мелкодисперсного гидрида, через который проходит поток газа. В результате термосорбционного процесса происходит поглощение (выделение) тепла в объеме гидрида (рис. 1).

Экспериментальные данные кинетики взаимодействия ИМС с водородом носят скорее качественный характер, чем количественный, так как скорости гидрирования и диссоциации гидридов зависят от многих контролируемых

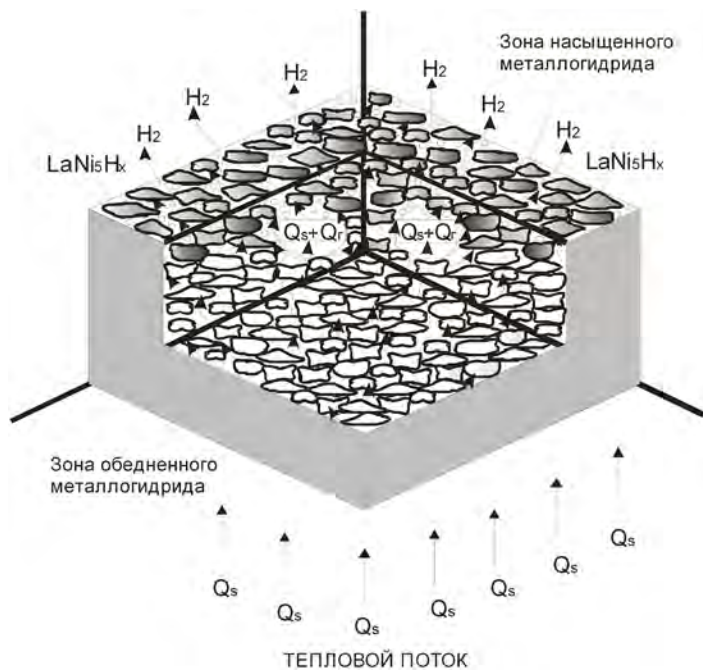


Рис. 1. Схема взаимодействия металлгидрида с водородом.

факторов: состояния поверхности ИМС, примесей в водороде, неомогенности материала, размеров частицы интерметаллидного соединения, внутренних напряжений, возникающих при сорбции-десорбции водорода. К тому же реакции сорбции-десорбции водорода иногда занимают несколько секунд, а регистрация скорости протекания столь быстрых процессов связана со значительными экспериментальными трудностями. Следует заметить, что давление плато зачастую не является горизонтальным. Это означает, что разным давлениям соответствует разное количество прореагировавшего водорода. Естественно, чем больше разница давления в системе и равновесного давления, тем больше скорости реакций, протекающих при взаимодействии интерметаллидного соединения с водородом. В связи с вышесказанным, экспериментальные данные кинетики взаимодействия ИМС с водородом, полученные разными авторами, сильно различаются.

То есть, кинетика сорбционных процессов в системе «интерметаллид-водород» исследована значительно меньше, чем термодинамика процессов и решение этого вопроса находится

в недостаточно изученном состоянии. Поэтому включение уравнения химической кинетики в математическую модель, описывающую тепло-массообменные процессы в металлгидридных элементах, позволит более полно отразить физико-химический процесс термосорбционного взаимодействия ИМС с водородом, что дает возможность решать задачи с ярко выраженной термодинамической неравновесностью.

Таким образом, задача создания более точных математических моделей процесса теплопереноса в металлгидридных элементах при взаимодействии их с водородом, в смысле полноты их описания, остается по-прежнему достаточно актуальной.

На основании анализа явлений, происходящих при гидрировании мелкодисперсного интерметаллида, базовыми уравнениями, описывающими процесс взаимодействия водорода с металлгидридами, являются уравнения теплопроводности, теплового баланса, неразрывности, уравнение, описывающее связь между давлением, температурой фазового перехода и массосодержанием водорода.

Ввиду сложности исследуемых процессов при построении математической модели сделаны следующие допущения:

- режим фильтрации водорода – вязкостный;
- механизм переноса тепла обусловлен теплопроводностью, конвекцией, фильтрацией свободного водорода в порах гидрида;
- массоперенос происходит по нормали к греющей поверхности;
- диффузионная составляющая массопереноса отсутствует.

С учетом принятых допущений математическая модель процесса взаимодействия водорода с металлгидридами включала следующие уравнения [5].

Уравнение теплопроводности для рассматриваемого случая имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{\beta c_{H_2}}{c_r \rho_r} J \frac{\partial T}{\partial r}. \quad (1)$$

Уравнение теплопереноса для металлгидридного элемента на границе распределения фаз обедненного и насыщенного водорода

дом МГ:

$$q_s \rho_{\Gamma} \frac{\partial \chi}{\partial \tau} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{\beta c_{H_2}}{c_{\Gamma} \rho_{\Gamma}} J \frac{\partial T}{\partial r}. \quad (2)$$

Уравнение, описывающее связь между давлением, температурой фазового перехода и массосодержанием водорода:

$$\chi(\Theta) = 2 \ln \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) + \frac{H_1(\Theta)}{R_{H_2} T}. \quad (3)$$

Уравнение неразрывности для системы имеет вид

$$\frac{1}{\xi R_{H_2}} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\Pi p}{T} \right) = \frac{J p}{r} + p \frac{\partial J}{\partial r} + J \frac{\partial p}{\partial r} - \rho_{\Gamma} \frac{\partial \chi}{\partial \tau}, \quad (4)$$

где p – давление, Па; Π – пористость МГ; ξ – коэффициент сжимаемости газа.

Поток водорода через слой МГ играет важную роль при тепломассопереносе в термосорбционном процессе. Установлено, что из-за малого характерного размера (средний диаметр частичек МГ составляет 3...30 мкм) и небольшой скорости движения водорода в реальных условиях имеют место режимы течения, для которых $Re < 1$. При этих условиях усреднения давления и скорости потока водорода при вязкостном режиме используется уравнение движения в форме закона Дарси.

Уравнение для плотности потока водорода:

$$J = h \frac{\Pi^3}{\mu} \frac{p}{\xi R_{H_2} T} \frac{d_{cp}^2}{(1 - \Pi)^2} \frac{\partial p}{\partial r}. \quad (5)$$

Уравнение состояния водорода имеет вид

$$\left(p + \frac{x}{v^2} \right) (v - y) = R_{H_2} T. \quad (6)$$

Для повышения степени адекватности математической модели процесса тепломассопереноса в МГ учитывалась кинетика сорбционных процессов, включающая в себя физическую сорбцию на поверхности, диффузионные процессы в кристаллической структуре и макрокинетику взаимодействия единичных атомов и молекул водорода с кристаллической структурой. Поскольку в настоящее время нет единого мнения по поводу истинного механизма реакции взаимодействия МГ с водородом, было

использовано уравнение, которое качественно отображает основные закономерности этого процесса. Однако в процессе имеет место изменение значения константы скорости реакции на протяжении первых нескольких циклов процесса. При этом константа скорости увеличивается с каждым последующим циклом по линейному закону. Далее константа приближается к постоянному значению. Количество необходимых циклов для достижения постоянного значения константы зависит от вида интерметаллидного соединения и условий, при которых происходит процесс гидрирования. Так, для соединений $LaNi_5$ и $LaNi_{4.9}Al_{0.1}$ постоянство значений скорости реакции достигается после 29-го цикла.

Таким образом, в математической модели на первых циклах расчета используются уравнение скорости реакции взаимодействия МГ с водородом

$$1 - (1 - \chi/\chi_{\infty})^{1/3} = k_i \tau / a_i, \quad (7)$$

где величина $a_i = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{\chi}{\chi_{\infty}} \right)$.

В том случае, когда константа скорости реакции достигает постоянного значения, кривые десорбции могут быть описаны уравнением вида

$$-\lg(1 - \chi/\chi_{\infty})^{1/3} = k\tau. \quad (8)$$

Из уравнения (8) видно, что скорость десорбции водорода пропорциональна количеству насыщенного гидридного материала.

Константа скорости реакции для рассмотренного класса гидридов определялась зависимостью $k = f(p, T)$.

Систему уравнений (1 – 7) замыкают начальные и граничные условия III рода.

Выполнение теплотехнических расчетов металлгидридных систем предполагает заданными не только термосорбционные, но и теплофизические характеристики применяемых материалов. Имеющиеся данные о теплофизических свойствах металлгидридов носят отрывочный характер и не учитывают ряд факторов, существенных для процессов теплопе-

реноса при взаимодействии МГ с водородом. Отсутствие этих данных не позволяют установить зависимости теплофизических характеристик от стадии процесса в реальном диапазоне изменения режимных параметров, что вносит существенную погрешность в результаты расчета конструкции металлгидридных элементов.

Одним из наиболее эффективных путей идентификации теплофизических характеристик является применение инструментария обратных задач теплопроводности, в частности, для определения значений коэффициентов эффективной теплопроводности металлгидридов и его зависимости от параметров процесса взаимодействия с водородом [6]. Математическая модель тепломассопереноса в металлгидриде в нелинейной постановке обусловлена зависимостью теплофизических свойств и структурных характеристик МГ от параметров термосорбционного процесса. Решение описанной системы уравнений отыскивалось методом конечных разностей.

С помощью математической модели тепломассопереноса в металлгидридах возможно определение пространственно-временных полей температур, концентрации водорода, давления и массового расхода водорода в слое металлгидрида, которые не могут быть измерены экспериментальным путем и представляют значительный научный и практический интерес (рис. 2).

Таким образом, с учетом вышеизложенного, математическая модель взаимодействия водорода с металлгидридами является эффективным инструментом для формирования рациональной конструкции металлгидридных элементов теплоиспользующих установок и выбора оптимальных условий их работы.

На рис. 3 представлены экспериментальные и полученные расчетные зависимости приведенного расхода водорода G от $\ln t$.

Для проверки адекватности математической модели процесса тепломассопереноса в слое металлгидрида LaNi_5H_x с учетом кинетического фактора проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными

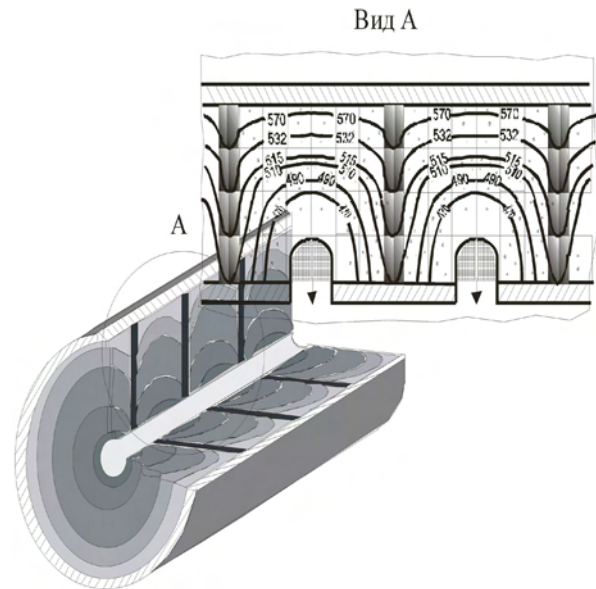


Рис. 2. Пространственно-временные поля температуры в слое металлгидрида.

данными [7]. Для расчета были взяты следующие начальные и граничные условия: давление заправки $p_3 = 0,392$ МПа; начальное давление $p_0 = 2,67$ Па; начальная температура $T_0 = 293,8$ К.

На рис. 3 кривая 1 показывает изменение расхода водорода во времени, полученного в результате расчета процесса тепломассопереноса в металлгидриде без учета кинетического фактора. В зависимости от временной координаты процесса, различие локальных значений расхода водорода достигает 10 %.

Наиболее интенсивное протекание реакции наблюдается на участке от 0 до 60 с. Это связано со свойством гидридов поглощать и выделять начальные порции водорода с повышенными скоростями. Процесс тепломассопереноса в металлгидриде завершился при $\tau = 2980$ с. Полученные расчетные результаты с учетом кинетического фактора (кривая 2) имеют значительное расхождение с экспериментом (кривая 3) только на участке от 0 до 7 с. Отклонение значений массового расхода водорода, которые получены в результате расчета и эксперимента, не превышали 3 %.

Это позволяет сделать вывод о том, что введение кинетического фактора значительно

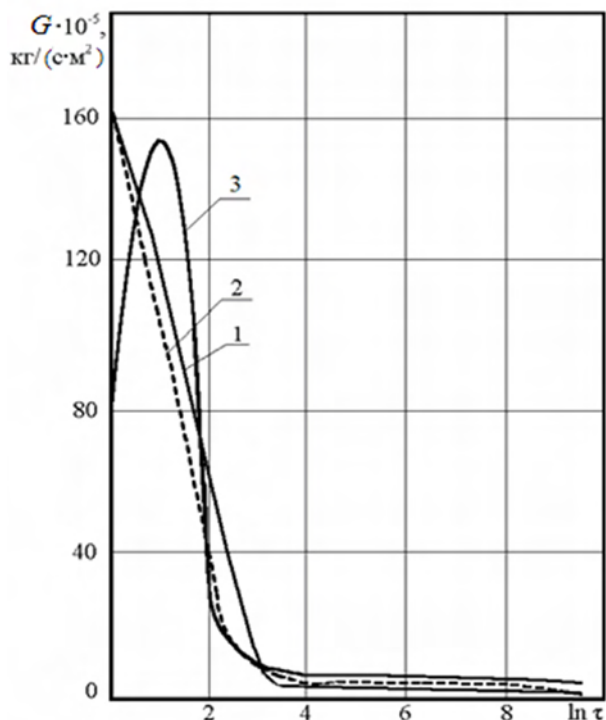


Рис. 3. Зависимость расхода водорода от времени процесса.

уточняет математическую модель термосорбционного взаимодействия МГ с водородом.

Выводы

Рассмотренные особенности процесса тепломассопереноса в системе «водород-металл» позволили выделить основные факторы, влияющие на интенсивность процессов сорбции-десорбции в металлгидридных теплоиспользующих установках. Разработанная математическая модель тепломассопереноса в металлгидридах, учитывающая кинетику процесса, более полно по сравнению с другими моделями отражает особенности исследуемого процесса. Введение переменного значения константы скорости реакции на первоначальной стадии процесса дало возможность значительно повысить точность математической модели. Сравнение результатов расчетно-теоретического и экспериментального исследований подтвердили адекватность разработанной математической модели.

Таким образом, уточненная математическая модель термосорбционного взаимодей-

ствия металлгидрида с водородом, дает возможность смоделировать реальные процессы в металлгидридных установках, что позволяет использовать ее при разработке и создании металлгидридных элементов в системах транспортировки, хранения и энерготехнологической переработки водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловей В.В., Кошельник В.М., Шмалько Ю.Ф., Кошельник А.В. Развитие водородгидридной техники и технологии // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 1. – С. 31-37.
2. Соловей В.В., Кошельник О.В., Чорна Н.А. Розробка науково-технічних принципів створення тепловикористовуючих металогідридних систем // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2011. – № 7(89). – С.67-73.
3. Кузнецов А.В., Ливенцов В.М. Метод приближенного расчета процессов тепло- и массопереноса при аккумулировании водорода в металлгидридах и анализ области его применимости // ИФЖ. – 1992. – Т. 63, № 6. – С. 737-743.
4. Артеменко А.Н. Расчет тепломассопереноса при термосорбционном взаимодействии металлгидрида с водородом // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Атом.-водород. энергетика и технология. – 1987. – № 3. – С. 61-63.
5. Мацевитый Ю.М., Соловей В.В., Черная Н.А. Повышение эффективности металлгидридных элементов теплоиспользующих установок // Проблемы машиностроения. – 2006. – Т. 9. – № 2. – С. 85-93.
6. Мацевитый Ю.М. Обратные задачи теплопроводности. В 2 т. Т. 2. Приложения. – К.: Наукова думка, 2003. – 392 с.
7. Колосов В.И., Соловей В.В., Степанов В.Ю., Дьяченко Е.И. Математическое моделирование рабочих процессов технологических металлгидридных систем с учетом кинетических факторов // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Ядер. техника и технология. – 1991. – № 2. – С. 51-53.

Получено 23.01.2012 г.