

М.М. ЗІПУННІКОВ, канд. техн. наук, Н.А. ЧОРНА, канд. техн. наук

Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України, м. Харків

ПІДВИЩЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕПЛОМАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ У ВОДНЕВИХ МЕТАЛОГІДРИДНИХ СИСТЕМАХ

Розглянуто особливості тепломасообмінних процесів у системі «водень-метал», що протікають у металогідридних установках. Розроблено методику створення удосконаленої математичної моделі тепломасообмінних процесів у водневих металогідридних системах, що враховує кінетику процесу й дозволяє більш повно в порівнянні з існуючими моделями відобразити особливості розглянутого процесу. Застосування даної методики дає можливість провести розрахунки роботи металогідридної системи та визначити комплекс конструктивних і режимних параметрів, що характеризують її загальну термодинамічну ефективність.

Ключові слова: водень, металогідрид, тепломасообмінні процеси.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок з важливими науковими і практичними завданнями

Водень як екологічно чистий енергоносіє знаходить усе більш широке застосування в різних сферах економіки індустріально розвинених країн, у першу чергу, з метою поліпшення екологічної ситуації. Важливою складовою інфраструктури водневої енергетики є металогідридні технології енерготехнологічної переробки водню, які базуються на термохімічному принципі стиску водню.

У зв'язку з цим актуальним є застосування металогідридної технології для здійснення безпосереднього перетворення теплоти в енергію стислого водню за допомогою термосорбційного компресора, принцип дії якого базується на властивості зворотних металогідридів поглинати водень і виділяти його під підвищеним тиском при тепловому впливі [1, 2]. Тому при створенні таких пристроїв важливе значення має вивчення складних тепломасообмінних процесів, які мають місце при взаємодії металогідриду з воднем.

Аналіз останніх досліджень і публікацій, в яких започатковано розв'язання даної проблеми та на які спирається автор

Розробка та реалізація методів моделювання роботи металогідридних систем пов'язана зі значними труднощами, що викликані, насамперед, необхідністю врахування переносу теплоти, фазового переходу водню з хімічно зв'язаного стану у вільномолекулярний та фільтрації водню через пористу матрицю гідриду. Це вимагає розробки ефективного обчислювального алгоритму, створення на його основі програм для моделювання роботи окремих елементів металогідридних систем і дослідження їхніх параметричних характеристик. Реалізація цієї задачі дозволить з незначними витратами та оперативно вирішувати питання розробки таких систем і вибору ефективних режимів їхньої роботи.

Математична модель процесів, що відбувається в системі «метал – водень», складається з комплексу фундаментальних рівнянь, які включають рівняння нерозривності, теплопровідності та рівняння стану газоподібного водню. Але в термосорбційних установках, поряд з переносом тепла і маси, йде ще й хімічна реакція, в результаті якої відбувається виділення-поглинання водню інтерметалічними сполуками. Тому при розробці математичної моделі процесу тепломасообміну необхідно враховувати також кінетику термосорбційних процесів [3, 4]. Оскільки до цього часу не встановлено детального механізму опису кінетики реакції взаємодії металогідриду з воднем, у роботах різних авторів використовується рівняння, яке якісно описує основні закономірності процесу.

Виділення невіршених раніше частин загальної проблеми, яким присвячується дана стаття

Для визначення швидкості топохімічних реакцій, до яких належить реакція взаємодії водню з гідридами, була використана залежність [3, 5]

$$\frac{d\chi}{d\tau} = \pm k \exp\left(-\frac{E}{R_{H_2} T}\right) \left[\frac{p - p_D(T, \chi)}{p_D(T, \chi)} \right] (\chi_{\max} - \chi), \quad (1)$$

де $k = f(p, T)$ – константа швидкості реакції; E – енергія активації; T – температура процесу; R_{H_2} – універсальна газова стала; p_D – тиск десорбції водню; χ – поточна масова концентрація водню в металогідриді.

Константа швидкості різних хімічних реакцій визначається, як правило, експериментальним шляхом. На жаль, дані про величину константи швидкості топохімічної реакції процесу сорбції-десорбції водню визначені тільки для конкретних матеріалів, які отримані за певних умов. Слід зазначити, що величина тиску й температури для різних реакцій у кожен момент часу мають різну величину, про що свідчить нахил плато в РСТ-діаграмі системи «метал-водень», тому в розрахунках для визначення константи швидкості використовується її усереднене значення.

Мета та постановка задачі дослідження

Для підвищення ступеня адекватності математичної моделі процесу тепломасообміну в металогідридах доцільно в рівняння для визначення швидкості хімічної реакції (1) ввести константи рівноваги, що є сталими величинами для конкретних умов протікання реакції, що дозволить більш точно описати процес сорбції-десорбції водню.

Через те що реакція взаємодії металогідриду з воднем є гетерогенною, розрахунок процесу тепломасообміну повинен базуватися на основних положеннях термодинаміки гетерогенних процесів. У хімічних процесах одночасно діють два протилежних фактори – ентропійний та ентальпійний, сумарний ефект яких і визначає зміну енергії Гіббса ΔG .

Виклад основного матеріалу досліджень з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів

Для ряду гідридоутворюючих металів стандартні ентальпія ΔH та ентропія ΔS гідридоутворення знаходяться із співвідношення Вант-Гоффа. Ентальпія приймається приблизно рівною тепловому ефекту реакції зі зворотним знаком. Значення ентропії для всіх метал-водневих систем приблизно відповідають зміні ентропії при зникненні одного моля газоподібного водню в результаті його переходу у тверду фазу ($\sim 120 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

Використовуючи ентропійний метод розрахунку для гідридів відповідного класу, можливо визначити зміну енергії Гіббса

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \Delta c_p \frac{dT}{T},$$

де c_p – масова теплоємність гідридоутворюючого металу.

Ґрунтуючись на даних, отриманих експериментальним шляхом, можна скористатися таким співвідношенням для визначення теплоємності гідридоутворюючого матеріалу [6]

$$c_p = 3,56 \cdot T^{0,8} + 6680 \chi.$$

Далі визначаються константи рівноваги, після чого кінетичні дані можуть бути зображені через хімічний потенціал μ .

Швидкість топохімічної реакції має прямий зв'язок з хімічним потенціалом i , як

наслідок, зі зміною енергії Гіббса. В свою чергу, швидкість хімічної реакції є функцією масової концентрації водню і часу, про що свідчить рівняння (1).

З урахуванням того, що ступінь перетворення водню (α) можна визначити як відношення виділеного об'єму водню до максимального об'єму, а також як

$$\alpha = \frac{p(T, \chi)}{p_d(T, \chi)}, \text{ рівняння (1) набуває вигляду}$$

$$\frac{d\chi}{d\tau} = A \cdot \frac{p(T, \chi)}{p_d(T, \chi) \cdot f_{\text{пит.}} \cdot \Delta\tau \cdot \Delta\mu}, \quad (2)$$

де $A = \Delta G_0 + RT \ln p$.

Таким чином, за допомогою рівняння (2) визнається швидкість топохімічної реакції при відсутності даних про константу швидкості, що дозволить проводити розрахунки для реакцій у широкому діапазоні зміни температури та тиску. Це дає можливість на етапі моделювання процесу тепломасообміну в системі «метал-водень» враховувати кінетику термосорбційних процесів, минаючи стадію складних експериментальних досліджень.

З урахуванням раніше прийнятих припущень та рівняння (2) математична модель процесу тепломасообміну в металогідридах набуває такого вигляду:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{\beta c_{H_2}}{c_p} J \frac{\partial T}{\partial r}; \quad (3)$$

$$q_s \rho_z \frac{\partial \chi}{\partial \tau} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \beta c_{H_2} J \frac{\partial T}{\partial r}; \quad (4)$$

$$\chi(\Theta) = 2 \ln \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) + \frac{H_1(\Theta)}{RT}; \quad (5)$$

$$\frac{1}{\xi R_{H_2}} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{Pp}{T} \right) = \frac{Jp}{r} + p \frac{\partial J}{\partial r} + J \frac{\partial p}{\partial r} - \rho_z \frac{\partial \chi}{\partial \tau}; \quad (6)$$

$$J = h \frac{\Pi^3}{\mu' \xi R_{H_2} T} \frac{p}{(1 - \Pi)^2} \frac{d_{cp}^2}{\partial r}; \quad (7)$$

$$\frac{d\chi}{d\tau} = A \cdot \frac{p(T, \chi)}{p_d(T, \chi) \cdot f_{\text{пит.}} \cdot \Delta\tau \cdot \Delta\mu}; \quad (8)$$

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R_{H_2} T, \quad (9)$$

де a_r – коефіцієнт температуропровідності гідриду; β – поправковий коефіцієнт; c_{H_2} – коефіцієнт теплоємності водню; c_p – коефіцієнт теплоємності гідриду; ρ_r – густина гідриду; J – щільність потоку водню; q_s – тепловий ефект реакції термохімічної взаємодії гідриду з воднем; λ – коефіцієнт теплопровідності; Θ – ступінь заповнення міжвузлів металогідридної

матриці атомами водню; $H_1(\Theta)$ – концентраційна залежність парціальної мольної ентальпії взаємодії між атомами водню; Π – пористість металогідриду; ξ – коефіцієнт стисливості газу; h – коефіцієнт фільтрації; d_{cp} – середній еквівалентний діаметр частки гідриду; μ – динамічний коефіцієнт в'язкості; v – об'єм; a , b – віріальні коефіцієнти.

Систему рівнянь (3–9) замикають початкові й граничні умови III роду. На рис. 1 схематично зображена концепція створення моделі процесу тепломасообміну в металогідридах. Для цього використаний принцип модульного компонування. У кожному окремому модулі вирішувалося конкретне завдання, й результати, які було отримано в них, надалі використовуються в наступних модулях вхідні дані.

Блок-схема (рис. 1) моделі процесу тепломасообміну в металогідридах складається з таких блоків: 1 – вихідних даних; 2 – крайових умов; 3 – у якому реалізується алгоритм розрахунку тепломасообміну; 4 – у якому реалізується алгоритм розрахунку швидкості реакції процесу; 5 – перевірки збіжності балансів у циклах і визначення часу процесу тепломасообміну; 6 – обробки результатів розрахунків.

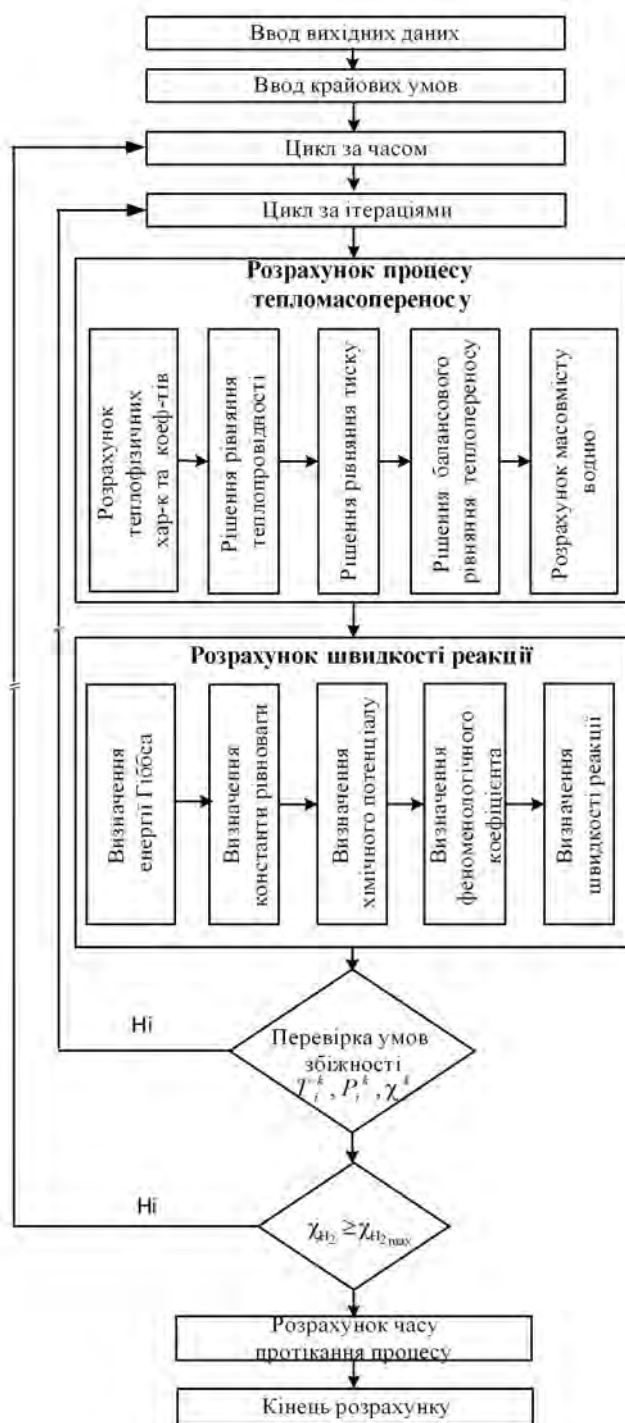


Рисунок 1 – Блок-схема моделі процесу тепломасообміну в металогідрідній системі

У блоках 1, 2 задаються необхідні дані для розрахунку обраного для дослідження об'єкта. Базовими вихідними даними є: тип; властивості; геометричні характеристики металогідриду, а також крайові умови задачі. Крім того, у першому модулі визначаються кількість розрахункових елементів та їх геометричні характеристики. Блок розрахунку процесу тепломасообміну 3 містить п'ять модулів, у яких визначаються: теплофізичні властивості; допоміжні коефіцієнти; коефіцієнти тепломасообміну; температурні поля; поля тисків об'єкта та масового вмісту водню.

Блок 4, що відповідає за розрахунок швидкості реакції, складається з декількох розрахункових модулів визначення: 1 – зміни енергії Гіббса; 2 – константи рівноваги; 3 – хімічного потенціалу; 4 – феноменологічного коефіцієнта; 5 – швидкості реакції. Після закінчення всіх перерахованих вище розрахунків проводиться перевірка збіжності балансових характеристик у циклах, визначення масового вмісту водню та виведення отриманих даних результатів розрахунків.

ВИСНОВКИ

Таким чином, була розроблена методика створення удосконаленої математичної моделі тепломасообмінних процесів у водневих металогідридних системах, що враховує кінетику процесу та дозволяє більш повно в порівнянні з існуючими моделями відобразити особливості процесу, який досліджувався. Застосування даної методики дає можливість провести розрахунки роботи металогідридної системи й визначити комплекс конструктивних і режимних параметрів, які характеризують її загальну термодинамічну ефективність.

Уточнена математична модель термосорбційної взаємодії металогідриду з воднем надає можливість змодельовати реальні процеси в металогідридних установках, що дозволяє використовувати її при розробці і створенні металогідридних елементів у системах транспортування, зберігання та енерготехнологічної переробки водню.

Бібліографічний список

1. Соловей В.В. Применение термосорбционных компрессоров для компримирования водорода / В.В. Соловей, А.И. Ивановский, Н.А. Черная // Сб. тр. VI Междунар. симпозиума ВЭБ-МПГ-2009 (5–6 нояб. 2009 г.). – М.: Москов. ин-т радиотехники, электроники и автоматики, 2009. – С. 79–92.
2. Соловей В.В. Энергосберегающие технологии генерации и энерготехнологической переработки водорода / В.В. Соловей, А.И. Ивановский, Н.А. Черная // Компрессор. и энерг. машиностроение. – 2010. – № 2(20). – С. 21–24.
3. Мацевитый Ю.М. Повышение эффективности металлгидридных элементов теплоиспользующих установок / Ю.М. Мацевитый, В.В. Соловей, Н.А. Черная / Пробл. машиностроения. – 2006. – Т. 9, № 2. – С. 85–93.
4. Соловей В.В. Моделирование тепломассообменных процессов в металлгидридных теплоиспользующих установках / В.В. Соловей, А.В. Кошельник, Н.А. Черная // Пром. теплотехника. – 2012. – Т. 34, № 2. – С. 48–53.
5. Кузнецов А.В. Метод приближенного расчета процессов тепло- и массопереноса при аккумуляции водорода в металлгидридах и анализ области его применимости / А.В. Кузнецов, В.М. Ливенцов // Инж.-физ. журн. – 1992. – Т. 63, № 6. – С. 737–743.
6. Артеменко А.Н. Определение теплофизических свойств металлгидрида методом решения инверсной задачи теплопроводности / А.Н. Артеменко, Е.И. Дьяченко, В.В. Соловей // Пробл. машиностроения. – 1983. – Вып. 20. – С. 80–83.