

В.И. Артемов, О.В. Боровских, Д.О. Лазарев, Г.Г. Яньков

Московский энергетический институт (технический университет), Россия

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СРЕДАХ ПРИ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА¹

АННОТАЦИЯ

Выполнена серия методических расчетов процессов сорбции-десорбции водорода, включая сорбцию водорода из газовой смеси, в низкотемпературном реакторе на основе порошкообразного интерметаллического сплава с характерными диаметрами частиц 2 мкм и 10 нм. Проанализированы основные факторы, оказывающие существенное влияние на скорость зарядки-разрядки аккумулятора. Оценена эффективность некоторых способов интенсификации процессов теплообмена в аккумуляющей среде.

1. ВВЕДЕНИЕ

Водород как универсальный, возобновляемый и экологически чистый энергоноситель является в настоящее время основной альтернативой традиционным видам топлива. В последние годы особый интерес к водородной энергетике обусловлен интенсивным развитием топливных элементов, позволяющих с высоким КПД преобразовать химическую энергию в электрическую. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по созданию эффективных систем хранения водорода, в том числе в твердофазном связанном состоянии с использованием сплавов-накопителей водорода (СНВ), а также углеродных и металл-углеродных наноматериалов. При конструировании водородных аккумуляторов на основе микро- и наноструктурированных материалов разработчики сталкиваются со следующими особенностями процессов, протекающих в этих устройствах:

- большим тепловым эффектом реакции гидрирования/дегидрирования;
- низкой эффективной теплопроводностью аккумуляющей среды, препятствующей интенсивному отводу (подводу) тепла при сорбции (десорбции) водорода;
- существенной зависимостью равновесного давления водорода над твердой фазой от температуры частиц сорбента;
- наличием примесей в исходном газе.

Перечисленные факторы существенным образом влияют на скорость сорбции-десорбции водорода в аккумуляторе. Следует отметить, что исследования накопителей водорода на основе наноматериалов (углерода и металл-углеродных композитов) находят-

ся в начальной стадии развития. Однако, очевидно, что организация надлежащего теплового режима макрообъема среды из наночастиц с большими внутренними тепловыми эффектами представляет собой гораздо более сложную задачу по сравнению с созданием требуемых тепловых условий в засыпках из микро-частиц.

Для оценки рабочих характеристик разнообразных аккумуляторов, оптимизации их конструкций и режимных параметров необходимо иметь возможность детально анализировать процессы, протекающие внутри указанных устройств. Учитывая, что проведение многовариантных экспериментальных исследований сопряжено с большими материальными и временными затратами, особая роль при проектировании систем аккумуляции водорода отводится методам математического моделирования. Поэтому изучение процессов теплообмена в рассматриваемых средах и создание надежной математической модели для их описания приобретают первостепенное значение при создании эффективных систем очистки и аккумуляции водорода.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Схематично модельный аккумулятор водорода изображен на рис. 1. Реактор состоит из четырех секций. Внешняя цилиндрическая стенка секции непроницаема и снаружи интенсивно охлаждается (на боковой поверхности и торцах модуля с внешней стороны задаются коэффициент теплоотдачи α_f и температура охлаждающей жидкости T_f). Внутренняя стенка секции проницаема для газа. Один из торцов модуля выполнен глухим, в другом торце имеется отверстие для подвода/отвода газа. Порошкообразный сорбент заключен в пространстве между внешней и внутренней цилиндрическими стенками.

В качестве сплава-накопителя водорода использовался интерметаллид $Mm_{0,8}La_{0,2}(Ni_{4,1}Fe_{0,8}Al_{0,1})_{4,9}$, полученный на химическом факультете МГУ. Основные свойства этого сплава приведены в табл. 1. Средний размер частиц сплава $\bar{d}_p = 2$ мкм, пористость засыпки $\varepsilon = 0,43$. Распределение частиц сплава и пор между ними по размерам приводится в [1]. В качестве гипотетического сорбента рассматривался тот же сплав со средним диаметром частиц 10 нм.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-08326-офи_a)

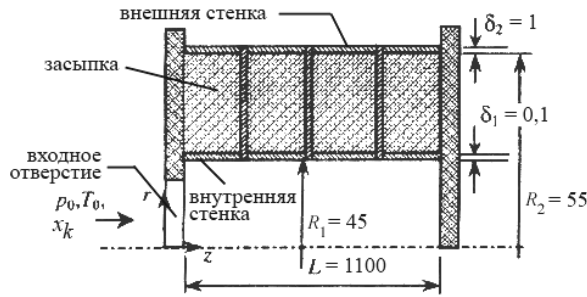


Рис. 1. Схема реактора, использованная в расчетах (размеры указаны в мм)

Таблица 1. Свойства сплава $Mm_{0,8}La_{0,2}(Ni_{4,1}Fe_{0,8}Al_{0,1})_{4,9}$

ΔH , кДж/моль H_2	ρ_s^0 , кг/м ³	M_M , кг/моль
26,1	$7,6 \cdot 10^3$	421,5

Изотерма равновесного давления сорбента при температуре $T_0 = 20^\circ C$, использованная для расчетов в данной работе, показана на рис. 2. Зависимость равновесного давления от температуры описывается соотношением, полученным из уравнения Вант-Гоффа

$$p_{eq}(T, x) = p_{eq}(T_0, x) \exp\left(-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right),$$

где ΔH — тепловой эффект; x — массовая концентрация водорода в твердофазном связанном состоянии.

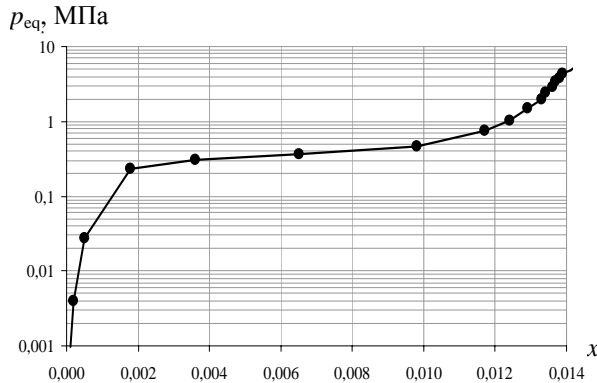


Рис. 2. Изотермы равновесного давления для сплава $Mm_{0,8}La_{0,2}(Ni_{4,1}Fe_{0,8}Al_{0,1})_{4,9}$ при $T = 20^\circ C$

Для описания процессов теплообмена в реакторе используются дифференциальные уравнения механики гетерогенной среды в приближении взаимопроникающих континуумов. Математическая модель включает в себя систему трехмерных нестационарных уравнений сохранения массы и энергии для твердой и газовой фаз, а также уравнение сохранения импульса для газовой фазы. При этом предполагается, что газовая фаза представляет собой гомогенную смесь, состоящую из N компонентов, один из которых водород, а твердая фаза неподвижна и состоит из непроницаемых структур (стенки, охлаждающие трубки и т.п.), проницаемых «пассивных» структур, не поглощающих водород (перфорированные ребра, оболочка), и «активных» структур (слои частиц интерметаллида). Изменение

объема твердой фазы в процессе сорбции/десорбции не учитывается. Для замыкания математической модели используются соотношения, описывающие кинетику сорбции, межфазный теплообмен и проницаемость пористой среды. Авторами предложена оригинальная методика расчета коэффициента эффективной теплопроводности пористой среды, насыщенной газовой смесью, которая учитывает неоднородное распределение пор по размерам, а также наличие эффекта Кнудсена в порах. Подробно математическая модель и замыкающие соотношения описаны в публикациях [1—4].

Все расчеты были выполнены с помощью пакета прикладных программ «ANES», разработанного на кафедре инженерной теплофизики МЭИ (ТУ) [5, 6].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

3.1. Влияние теплового состояния засыпки на скорость сорбции-десорбции водорода

Для анализа влияния температуры засыпки на скорость сорбции водорода были проведены расчеты сорбции чистого водорода для идеализированных изотермических условий работы реактора. Расчеты проводились для двух постоянных значений температуры засыпки $20^\circ C$ и $40^\circ C$ ($p = 0,8$ МПа), а также для обычных условий охлаждения, при которых теплота реакции абсорбции отводится за счет охлаждения внешней стенки реактора ($T_f = 15^\circ C$, $\alpha_f = 2000$ Вт/(м²·К)). Рассматривались засыпки со средними размерами частиц 2 мкм и 10 нм. Эффективная теплопроводность газовой фазы при $\bar{d}_p = 2$ мкм составляла 0,98 Вт/(м·К), при $\bar{d}_p = 10$ нм — 0,01 Вт/(м·К).

Кроме того, был проведен расчет для повышенного давления ($p = 1,5$ МПа) водорода на входе в реактор.

Изменение среднеинтегральной массовой концентрации связанного водорода для всех вариантов показано на рис. 3. В режимах с внешним охлаждением при давлении газа в реакторе 0,8 МПа максимальная температура в засыпке достигала $70^\circ C$ для сплава из микрочастиц и $46^\circ C$ для сплава из наночастиц. Перепады давления по толщине засыпки при максимальной скорости сорбции в начальные моменты времени составляли $\sim 0,15$ МПа для частиц микронного размера и 0,4...0,6 МПа для наночастиц. Значительное гидравлическое сопротивление и низкая теплопроводность слоя из наночастиц обуславливает чрезвычайно малые скорости сорбции водорода. Представленные на рис. 3 кривые наглядно демонстрируют зависимость скорости сорбции от тепловых условий и давления в реакторе. Следует признать, что использование в качестве сорбента неподвижного слоя из наночастиц не обладает реальной перспективой. Результаты расчетов применительно к частицам микронных размеров свидетельствуют о том, что разогрев засыпки существенно ограничивает скорость сорбции чистого водорода, а

внешнее охлаждение реактора оказывается малоэффективным вследствие низкой теплопроводности аккумулирующей среды.

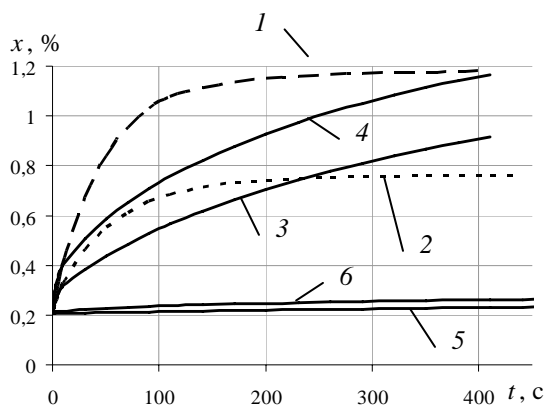


Рис. 3. Изменение среднеинтегральной массовой концентрации связанного водорода:

изотермические условия, $p = 0,8$ МПа:

1 — $T = 20$ °C, 2 — $T = 40$ °C;

внешнее охлаждение:

3, 5 — $T_f = 15$ °C, $\alpha_f = 2000$ Вт/(м²·К), $p = 0,8$ МПа,

4, 6 — $T_f = 15$ °C, $\alpha_f = 2000$ Вт/(м²·К), $p = 1,5$ МПа

(3, 4 — $\bar{d}_p = 2$ мкм; 5, 6 — $\bar{d}_p = 10$ нм)

Для оценки эффективности различных методов интенсификации охлаждения засыпки была проведена серия расчетов процесса сорбции в модельной постановке. Рассматривалась двумерная задача сорбции чистого водорода сплавом из микрочастиц, находящемся в кольцевом слое сорбента, охлаждаемом по внешней образующей. На внутренней образующей задавались постоянные значения давления и температуры водорода. На рис. 4 представлены схемы рассмотренных вариантов реактора: *a* — начальный вариант; *b* — вариант с ребрами охлаждения; *в* — вариант с охлаждающим трубным пучком; *г* — тонкий слой сорбента. Серым цветом на рисунках отмечен сорбирующий слой, черным — металлические элементы: стенка реактора, ребра и трубки охлаждения. Количество сорбента во всех вариантах расчета было одинаковым. Для расчета температуры в ребрах (вариант *b*) решалась сопряженная задача теплообмена, температура же трубок (вариант *в*) полагалась постоянной и равной температуре охлаждающей жидкости $T_f = 15$ °C.

График изменения среднеинтегральной массовой концентрации связанного водорода в реакторе для всех рассчитанных вариантов приведен на рис. 5. Использование шести ребер, как видно из графика, не оказывает существенного влияния на динамику сорбции.

Как показали наши расчеты (рис. 6), заметно интенсифицировать охлаждение засыпки с помощью ребер или охлаждающих трубок можно только в том случае, если располагать их в засыпке достаточно часто. Даже при использовании идеально проводящих ребер, имеющих по всей длине температуру, равную температуре охлаждающей жидкости, шаг оребрения

не должен превышать 3...4 мм. Если же использовать ребра из материала с коэффициентом теплопроводности около 100 Вт/(м·К) (сплавы на основе алюминия), то желаемого эффекта можно добиться при толщине ребра не менее 0,5—1 мм (рис. 7). Очевидно, что при этом примерно 15—20% активного объема реактора будет приходиться на ребра.

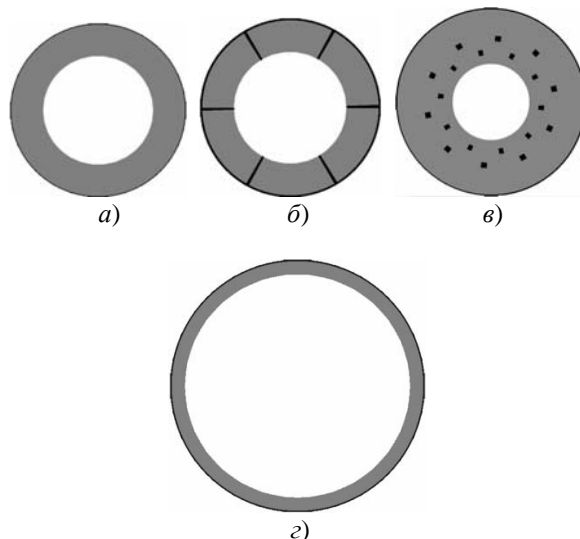


Рис. 4. Варианты интенсификации охлаждения засыпки:

a, б — внутренний радиус $R_1 = 35$ мм, толщина засыпки $\Delta = 20$ мм; *в* — $R_1 = 25$ мм, $\Delta = 30$ мм; *г* — $R_1 = 85$ мм, $\Delta = 10$ мм.

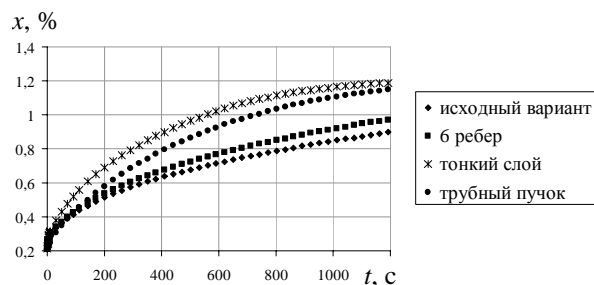


Рис. 5. Изменение среднеинтегральной массовой концентрации связанного водорода в реакторе

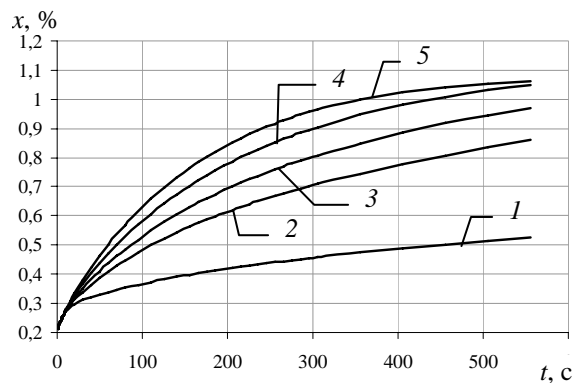


Рис. 6. Изменение среднеинтегральной массовой концентрации водорода в реакторе с идеально-проводящими ребрами и без оребрения ($\bar{d}_p = 2$ мкм): 1 — без оребрения, 2—5 — расстояние между ребрами 10; 7; 5; 4 мм.

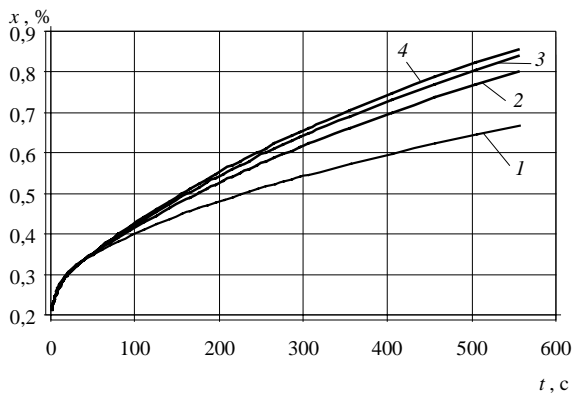


Рис. 7. Изменение среднеинтегральной массовой концентрации водорода в реакторе с «неидеальными» ребрами ($\bar{d}_p = 2$ мкм, коэффициент теплопроводности ребер $100 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$): 1—4 — толщина ребра 0,2; 0,5; 1; 1,2 мм.

Наиболее эффективным для повышения скорости сорбции оказалось уменьшение толщины слоя сорбента. Однако этот способ при неизменной массе сплава, размещенного в реакторе, требует либо увеличения габаритных размеров реактора, либо усложнения его конструкции.

Изменение концентрации связанного водорода в реакторе при десорбции без интенсификаторов теплообмена показано на рис. 8. Видно, что характерные времена процессов сорбции чистого водорода и его десорбции практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что для ускорения процессов десорбции необходимо решить ту же задачу — интенсифицировать перенос тепла в активной зоне реактора.

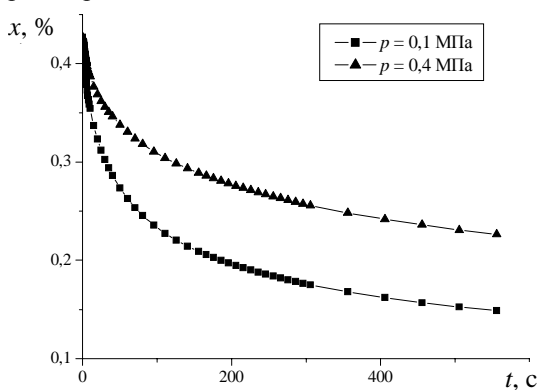


Рис. 8. Изменение среднеинтегральной массовой концентрации связанного водорода в реакторе при десорбции, $T_f = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha_f = 2000 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$

3.2. Влияние неабсорбируемых газовых примесей на скорость сорбции водорода

Неабсорбируемые газовые примеси оказывает существенное влияние на процессы тепломассопереноса и скорость сорбции в металлгидридном реакторе. Ниже рассматривается влияние только пассивных газовых примесей, не взаимодействующих со сплавом-накопителем водорода и не изменяющих его сорбционные свойства. Состав

газовой смеси (мольные концентрации), подаваемой в реактор, был выбран следующим: $\tilde{x}_{\text{H}_2} = 96,6\%$, $\tilde{x}_{\text{N}_2} = 1,5\%$, $\tilde{x}_{\text{CO}_2} = 1,9\%$, что соответствует массовым концентрациям компонент газовой смеси $x_{\text{H}_2} = 60,6\%$, $x_{\text{N}_2} = 17,4\%$, $x_{\text{CO}_2} = 22,0\%$. Расчеты выполнялись для СНВ с $\bar{d}_p = 2$ мкм

Одним из факторов, определяющим скорость сорбции водорода из газовой смеси, является зависимость ее эффективной теплопроводности от концентрации водорода. Как показывают наши расчеты, значение коэффициента эффективной теплопроводности газовой фазы может уменьшаться в процессе сорбции почти в 3 раза.

Другой важный фактор, ограничивающий скорость сорбции — изменение парциального давления водорода в газовой смеси. Скорость реакций сорбции и десорбции определяется отношением (модель Майера) или разностью (модель Иноматы) значений парциального и равновесного давления водорода [1—3]. В процессе сорбции в порах металлгидридной засыпки накапливаются неабсорбируемые газовые примеси, и парциальное давление водорода уменьшается. Это приводит к замедлению поглощения водорода, причем накопление примесей в порах засыпки и свободном объеме реактора происходит достаточно быстро.

Поля массовой концентрации водорода в объеме модельного реактора показаны на рис. 9. Часть расчетной области, лежащая выше черной линии на рисунке ($0,045 < r < 0,055$), соответствует «активной зоне» реактора, в которой расположен сорбент. С течением времени примеси накапливаются как в пористой засыпке, так и в свободном объеме реактора. Только возле входного отверстия в реактор концентрация водорода близка к начальной. Таким образом, большая часть металлгидридной засыпки находится в области с пониженным содержанием водорода в газовой смеси, то есть с пониженным парциальным давлением водорода, что приводит к замедлению скорости сорбции.

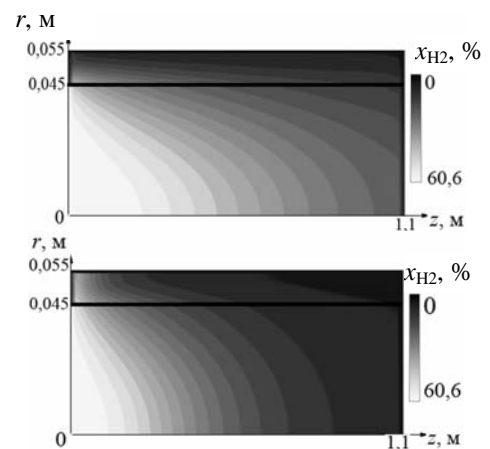


Рис. 9. Поле массовой концентрации водорода в газовой фазе через 300 с (сверху) и 1200 с (снизу) после начала сорбции

Кроме падения парциального давления влияние на скорость зарядки реактора оказывает повышение температуры реактора за счет теплового эффекта реакции сорбции. Из приведенных на рис. 10 полей температуры в реакторе следует, что разогрев аккумулирующей среды происходит очень быстро, в течение первых 5...10 секунд после начала сорбции. Повышение температуры приводит к увеличению равновесного давления и замедлению сорбции водорода. Охлаждение внешних стенок реактора оказывается еще менее эффективным по сравнению со случаем сорбции чистого водорода вследствие уменьшения эффективной теплопроводности пористой засыпки.

Поле концентрации связанного водорода через 20 мин после начала сорбции показано на рис. 11. Рисунок наглядно демонстрирует влияние вышеперечисленных факторов на процесс образования гидридной фазы в засыпке: концентрация гидрида максимальна в зоне, находящейся вблизи от входного отверстия реактора, где высока концентрация водорода в газовой фазе и более интенсивно отводится теплота.

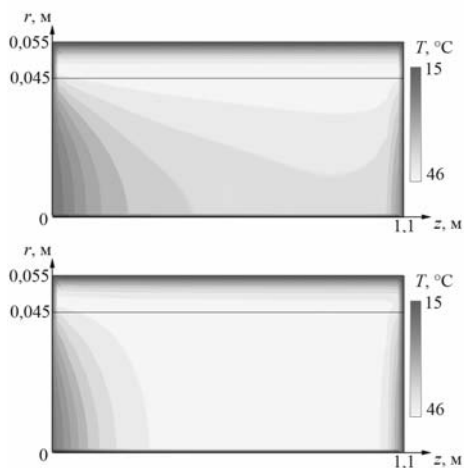


Рис. 10. Поле температуры в реакторе через 10 с (сверху) и 50 с (снизу) после начала сорбции

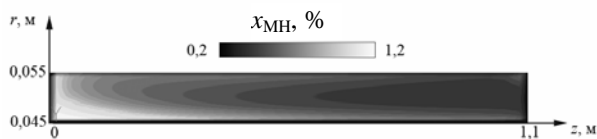


Рис. 11. Поле концентрации связанного водорода через 20 мин

При моделировании сорбции чистого водорода действие массовых сил можно не учитывать, так как термогравитационная конвекция в реакторе мала в силу относительно небольших градиентов температуры. Однако в случае, когда в водороде присутствуют неабсорбируемые газовые примеси, в свободном объеме реактора может иметь место движение газа, вызванное наличием существенного градиента концентраций компонентов газовой смеси (рис. 9). Для оценки влияния концентрационной конвекции в свободном объеме реактора были проведены расчеты процесса сорбции водорода для четырех вариантов: 1) без учета свободной конвекции; 2) горизонтальное расположе-

ние реактора; 3) вертикальное расположение реактора, входное отверстие расположено сверху, 4) вертикальное расположение реактора, входное отверстие расположено снизу.

Изменение массовой концентрации связанного водорода во времени для четырех рассмотренных вариантов показано на рис. 12. Во втором и четвертом вариантах скорость зарядки реактора существенно выше. Для сравнения на рисунке приведена кривая, соответствующая сорбции чистого водорода в той же модели реактора при тех же режимных параметрах. Сравнение кривых показывает, что во втором и четвертом вариантах время зарядки реактора до концентрации 1,2 % чистым и загрязненным примесями водородом практически одинаковы. В случае нижнего расположения отверстия в свободном объеме реактора формируется разнонаправленное движение газа — восходящее в центре и нисходящее на периферии. В этом случае тяжелые примесные газы под воздействием силы тяжести «уходят» из объема реактора в питающий трубопровод. Таким образом происходит самоочистка модуля, и концентрация водорода в газовой смеси остается практически равной своему начальному значению. Реакция сорбции происходит практически по всему объему засыпки с одинаковой скоростью и поле концентрации связанного водорода однородно в течение практически всего времени сорбции.

В случае, когда входное отверстие реактора расположено вверху, в нижней части реактора накапливаются тяжелые примесные газы. В процессе сорбции область повышенной концентрации примесей увеличивается. Увеличение концентрации связанного водорода по сравнению с данными, полученными без учета концентрационной конвекции, обусловлено тем, что вследствие свободно-конвективного движения газа поле концентрации водорода вблизи входного отверстия оказывается более однородным по радиусу, поэтому в области засыпки, расположенной вблизи входного отверстия, поглощение водорода происходит более активно.

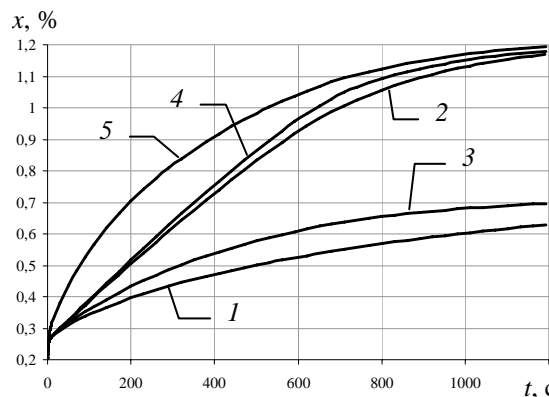


Рис. 11. Изменение массовой концентрации связанного водорода:

1 — без учета свободной конвекции; 2 — горизонтальное расположение реактора; 3 — вертикальное расположение, входное отверстие сверху; 4 — вертикальное расположение, входное отверстие снизу; 5 — чистый водород

В случае горизонтального расположения реактора в свободном объеме наблюдается устойчивая стратификация с разнонаправленным движением «легкого» и «тяжелого» газа, в результате которого тяжелые примеси удаляются из реактора в подводящий трубопровод. При этом поле концентрации связанного водорода в гидриде оказывается неоднородным по углу: наиболее активно реакция сорбции протекает в верхней части реактора, где концентрация газообразного водорода практически равна начальной. С течением времени по мере уменьшения реакции сорбции и удаления примесей из реактора поле концентрации водорода в газовой фазе выравнивается. Подробно полученные результаты изложены в [7].

Следует отметить, что граничные условия, заданные на входной границе металлгидридного реактора, моделируют ситуацию, когда газовая смесь в модуль поступает из некоторого достаточно большого объема, в котором сохраняется постоянный состав газовой смеси. Поэтому приведенные данные иллюстрируют в некоторой степени идеализированную картину «самоочистки» модуля за счет естественной конвекции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сформулировать следующие выводы:

- 1) определяющее воздействие на динамику процессов сорбции-десорбции водорода оказывает температура аккумулирующей среды и парциальное давление водорода;
- 2) интенсификация теплопереноса для организации теплового режима в водородных реакторах с порошкообразным сорбентом осложнена низкой эффективной теплопроводностью аккумулирующей среды;
- 3) анализ эффективности применения оребрения или трубных пучков показывает, что существенного ускорения процессов сорбции-десорбции можно добиться только при малых (4...5 мм) шагах между ребрами (трубами). При этом активный объем реактора будет сокращен на 15...20 %;
- 4) загрязнение исходного водорода неабсорбируемыми примесями существенно ухудшает динамику сорбции вследствие накопления примесей в реакторе, падения парциального давления водорода и уменьшения эффективной теплопроводности аккумулирующей среды. В этом случае скорость поглощения водорода может зависеть также от ориентации реактора относительно вектора силы тяжести из-за возникающей в свободном объеме аккумулятора концентрационной конвекции.
- 5) уменьшение характерного размера частиц твердой фазы с нескольких микрометров до нескольких десятков нанометров влечет за собой резкое уменьшение эффективной теплопроводности и проницаемости слоя засыпки, что критическим образом снижает скорость процессов сорбции-десорбции;

б) для создания высокоэффективных систем хранения и очистки водорода необходим дальнейший поиск технологически и экономически приемлемых и эффективных конструктивных решений, позволяющих организовать надлежащие условия в активной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Моделирование** теплофизических процессов в металлгидридных системах очистки / Мальшенко С.П., Борзенко В.И., Дуников Д.О. и др. // Тринадцатая Международная конференция по водородной энергетике, Китай, Беджинг, 12—15 июня 2000 г.: Сборник трудов. — Т. 2. — С. 1323—1327. (на англ. яз.)
2. **Численное** моделирование процессов теплообмена в металлгидридных аккумуляторах водорода / Артемов В.И., Яньков Г.Г., Лазарев Д.О. и др. // Третья Российская национальная конференция по теплообмену, 21—25 октября 2002 г.: Сборник трудов. — М.: Издательство МЭИ, 2002. — Т.5 — С. 157-165.
3. **Влияние** неабсорбируемых газовых примесей на процессы теплообмена в металлгидридных устройствах для аккумулирования и очистки водорода / Артемов В.И., Лазарев Д.О., Яньков Г.Г. и др. // Теплофизика высоких температур. — 2004. — Т.42. — №6. — С. 972-989.
4. **Основные** факторы, ограничивающие скорость сорбции водорода в металлгидридных системах хранения / Артемов В.И., Лазарев Д.О., Яньков Г.Г. и др. // Международный симпозиум по водородной энергетике, 1—2 ноября 2005 года: Сборник трудов. — М.: Издательство МЭИ. — 2005. — С. 121-126.
5. **Численное** моделирование процессов теплообмена в системе ANES / Артемов В.И., Макаров М.В., Муров А.Г., Яньков Г.Г. // Теплообмен — ММФ-92. Вычислительный эксперимент в задачах теплообмена и теплопередачи. — 1992. — Т. 9, Ч. 1. — Минск: АНК «ИТМО им. А.В. Лыкова», АНБ.
6. **Численное** моделирование процессов тепло- и массообмена в элементах теплотехнического и энергетического оборудования / Артемов В.И., Яньков Г.Г., Карпов В.Е., Макаров М.В. // Теплоэнергетика. — 2000. — №7. — С. 52–59.
7. **Лазарев Д.О.** Математическое и численное моделирование процессов теплообмена в металлгидридных устройствах хранения и очистки водорода // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2006.