

РАСЧЕТ ДИНАМИКИ ТЕПЛОВОЙ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ СЛОЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА

Владимир Станек^а, Петр Выходил^а, Геннадий Александрович Фатеев^б,
Вадим Львович Тарасевич^б

^а *Институт теоретических основ химических процессов,
Чехословацкая Академия наук, 165 02 Прага 6 - Сухдол,*

^б *Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова,
Академия наук БССР, 220 728 Минск*

Поступило в редакцию 9 января 1984

Разработан метод расчета динамики температурных и концентрационных полей в слое интерметаллида, заполняющего рабочий объем аккумулятора водорода, продолжительности стадий зарядки и разрядку аккумулятора водородом. Метод может быть эффективно использован как для определения переносных свойств слоя интерметаллида на основе решения обратных задач тепло- и массообмена, так и при разработке оптимальной конструкции аппарата конкретного назначения.

Экономическая и сырьевая проблемы, стоящие перед энергетикой, химической, металлургической промышленностью и т. д., открывают перспективу для широкого применения водорода в качестве энергоносителя, компонента для синтеза водородсодержащих веществ, создания защитных атмосфер при термической обработке металла. При этом возникает задача создания компактных устройств для накопления водорода (обратимых аккумуляторов водорода).

Разрабатываемый в настоящее время метод связанного хранения водорода на интерметаллидах выгодно отличается от компримированного и криогенного тем, что позволяет при нормальных условиях (температура окружающей среды, давление — единицы атмосфер) сконцентрировать водород до плотностей, превосходящих плотность жидкого водорода¹. Обратимый аккумулятор водорода представляет собой емкость, содержащую слой интерметаллида с размером частиц 2–10 мкм, снабженную теплообменным устройством для подвода и отвода тепла, необходимого для организации обратимых тепло-сорбционных циклов.

Газообразный водород, поступающий в рабочий объем аккумулятора, десорбируется на поверхности частиц и проникает внутрь их кристаллической решетки интерметаллида, насыщая его гидридные фазы. Молекула одного из наиболее известных интерметаллидов LaNi_5 при почти полном насыщении сорбирует примерно 6 атомов водорода (LaNi_5H_6), что соответствует массовой доле связанного водорода 0,014.

Равновесные свойства системы интерметаллид-водород (рис. 1), характеризуются потерей термодинамической степени свободы вследствие сосуществования двух гидридных фаз, что позволяет для ее описания использовать соотношение вида Ван-дер-Ваальса, которое связывает давление, температуру и количество атомов водорода в молекуле металлгидрида² LaNi_5H_x

$$p = 4,086 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{3615}{T}\right) \frac{G(\Theta)}{G(0,33)}$$

где

$$G(\Theta) = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} - \frac{2557}{T} \Theta\right) \quad \text{и} \quad \Theta = x/7,662 \quad (1)$$

Основной задачей тепло- и массообмена в технике связанного хранения водорода является расчет продолжительности стадий термосорбционного цикла, периодов зарядки и разрядки аккумулятора водорода в зависимости от условий реализации процесса (тепловой режим и геометрия теплообменного устройства, давление водорода).

В настоящей работе эта задача решена методом численного интегрирования уравнений тепло- и массообмена в слое интерметаллида.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Тепловой поток в слое интерметаллида при абсорбции или десорбции водорода выражается уравнением

$$q = (Q_0 D / 2M) \text{grad } x - \lambda \text{grad } T \quad (2)$$

Полный дифференциал энтальпии можно представить в следующем виде

$$dh = c dT - (Q/2M) dx \quad (3)$$

Если оба предыдущие соотношения подставить в уравнение энергии

$$\rho(dh/dt) = -\text{div } q \quad (4)$$

после преобразований получим следующее уравнение

$$c \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\lambda}{\rho} \text{divgrad } T = \frac{Q}{2M} \left(\frac{\partial x}{\partial t} - D \text{divgrad } x \right) \quad (5)$$

Локальная температура T и атомарное массосодержание водорода в гидридных фазах при постоянном давлении, связаны равновесным соотношением

$$x = F(T). \quad (6)$$

Теплоемкость интерметаллида в общем случае зависит от количества абсорбированного водорода. В настоящей работе мы исходим из предположения, что теплоемкость связанного водорода составляет $(2,5 - 3,0) R$. Тогда

$$c = c_0 + 33,2x \quad (7)$$

где c_0 является теплоемкостью сплава, не содержащего водород.

С целью численного анализа переноса в слое интерметаллида и возможной оптимизации параметров процесса формулировку задачи удобно перевести в безразмерную форму. Последующими уравнениями определяются безразмерные выражения для времени, температуры и безразмерного дифференциального оператора второго порядка:

$$\tau = t\lambda / (Q \cdot c_0 R^2) = ta / R^2 \quad (8)$$

$$T^* = T 2Mc_0 / Q \quad (9)$$

$$\text{divgrad}^* = \text{divgrad} R^2 \quad (10)$$

Уравнение энергии (5) приобретает при этом следующую безразмерную форму

$$\frac{c}{c_0} \frac{\partial T^*}{\partial \tau} - \text{divgrad}^* T^* = \frac{\partial x}{\partial \tau} - \text{Le divgrad}^* x \quad (11)$$

где Le является числом Льюиса и определено соотношением

$$\text{Le} = D/a = DQc_0/\lambda \quad (12)$$

В изобарных условиях изменение состава гидрида во времени можно связать с изменением температуры следующим образом

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right) \frac{Q}{2Mc_0} \frac{\partial T^*}{\partial \tau} = \frac{Q}{2Mc_0} F'(T) \frac{\partial T^*}{\partial \tau} = F^{*'}(T^*) \frac{\partial T^*}{\partial \tau} \quad (13)$$

При этом символы $F'(T)$ и $F^{*'}(T^*)$ обозначают производные от функции (6).

Соответственно имеет место преобразование

$$\operatorname{divgrad}^* x = F^{*'}(T^*) \operatorname{divgrad}^* T^* \quad (14)$$

Уравнение энергии (11) с учетом (13) и (14) примет окончательный вид

$$(c/c_0 - F^{*'}(T^*)) (\partial T^* / \partial \tau) = (1 - F^{*'}(T^*) \operatorname{Le}) \operatorname{divgrad}^* T^* \quad (15)$$

Нелинейность полученного дифференциального уравнения (15) обусловлена концентрационной зависимостью теплоемкости и сложной температурной зависимостью равновесного состава металлгидрида.

Для постановки задачи в замкнутой форме необходимо сформулировать начальные и граничные условия, конкретный вид которых был выбран в соответствии с условиями опытов, проводимых в институте АН БССР по изучению тепло- и массообмена в слое интерметаллида при фазовых переходах водорода.

Изобарная десорбция в цилиндрических координатах

Для случая цилиндрического реактора уравнение (15) принимает следующую форму

$$(c/c_0 - F^{*'}(T^*)) \frac{\partial T^*}{\partial \tau^*} = (1 - F^{*'}(T^*) \operatorname{Le}) \frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \quad (16)$$

где r^* определено как

$$r^* = r/r_2 \quad (17)$$

и обозначает безразмерную координату по радиусу. Поскольку в реальной модели аппарата протяженность слоя в направлении оси превосходит ширину радиального зазора более чем в 30 раз, уравнение (16) является двумерным (координата плюс время). Для соблюдения двумерной постановки задачи граничные условия сохранили осевую симметрию, что реализуется в условиях выполненного эксперимента.

Решение будем искать в интервале между радиусами r_1 и r_2 причем на внешнем радиусе r_2 температура поддерживается постоянной и равной T_2 , соответствующее граничное условие в безразмерной форме имеет вид

$$T^* = T_2 \quad 2Mc_0/Q \quad \text{для} \quad r^* = 1 \quad (18)$$

На внутреннем радиусе r_1 граничное условие задается мощностью W подводимой к единице поверхности нагревателя и выражается в следующей форме

$$\frac{Q_0 D}{2M} \frac{\partial x}{\partial r} - \frac{\partial T}{\partial r} = W \quad \text{для } r = r_1 \quad (19)$$

С учетом равновесного соотношения (6) и выражения (13), граничное условие (19) принимает следующую безразмерную форму

$$- \frac{\partial T^*}{\partial r^*} (1 - F^*(T^*)) \text{Le} = W \frac{2Mr_2 c_0}{Q\lambda} = W^* \quad \text{для } r^* = r_1/r_2 = r_1^* \quad (20)$$

Предполагается, что в начале процесса весь слой интерметаллида имеет постоянную температуру T_n , так что начальное условие в безразмерной форме имеет следующий вид

$$T^* = T_n (2Mc_0/Q) \quad \text{для } r_1^* \leq r^* \leq r_2^* \quad \text{и } \tau = 0 \quad (21)$$

Численный метод решения

Уравнение (16) для заданных условий решалось численным методом. Дифференциальное уравнение (16) было аппроксимировано следующим конечно-разностным соотношением, где для упрощения записи у безразмерных величин (T , r , r_1 , F') пропущены звездочки:

$$\begin{aligned} ((c(T_{i,j+1})/c_0 - F'(T_{i,j+1})) [(T_{i,j+1} - T_{i,j})/\Delta\tau] = (1 - F'(T_{i,j+1})) \text{Le} \cdot \\ \cdot (T_{i+1,j+1} - 2T_{i,j+1} + T_{i-1,j+1})/\Delta r^2 + [1/(r_1 + (i-1)\Delta r)] \cdot \\ \cdot [(T_{i+1,j+1} - T_{i-1,j+1})/\Delta r] \end{aligned} \quad (22)$$

Величины $\Delta\tau$ и Δr обозначают шаги по времени и радиусу. Граничное условие на внутреннем радиусе ($r = r_1$ и $i = 1$) имеет вид

$$(T_{2,j+1} - T_{1,j+1})/\Delta r = -W(1 - F'(T_{1,j+1})) \text{Le} \quad (23)$$

Записанные конечноразностные соотношения соответствуют неявной схеме, для которой система алгебраических уравнений с неизвестными температурами $T_{i,j+1}$, где $i = 1, \dots, I$ представляется тридиагональной матрицей³. Вследствии нелинейности задачи элементы этой матрицы зависят от температуры, что учитывается итерациями в пределах каждого временного шага интегрирования.

Система решалась методом прогонки, причем температурная зависимость коэффициентов оценивалась сначала по температурам предыдущего времен-

ного слоя, а затем по температурам явного слоя, уточняемым в итерациях. Схема является устойчивой при достаточно больших шагах по времени, что делает ее более быстрой в сравнении с явной схемой, несмотря на увеличение числа расчетных операций. Данные по равновесным свойствам интерметаллида вводились в программу матрицей экспериментально измеренных величин. Расчет функций $F'(T)$ осуществлялся методом численного дифференцирования по результатам трехточечной интерполяции табличных значений полиномами Лагранжа.

Поверочные расчеты осуществлялись для конкретной конструкции лабораторной модели аппарата. Параметры процесса соответствовали условиям испытаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Исследование изобарной абсорбции и десорбции водорода в интерметаллиде LaNi_5 проводились в стальном сосуде высокого давления, схема короткого изображена на рис. 2. LaNi_5 в порошкообразной форме был помещен в межцилиндрический зазор, ограниченный радиусами $r_1 < r < r_2$. В средней части

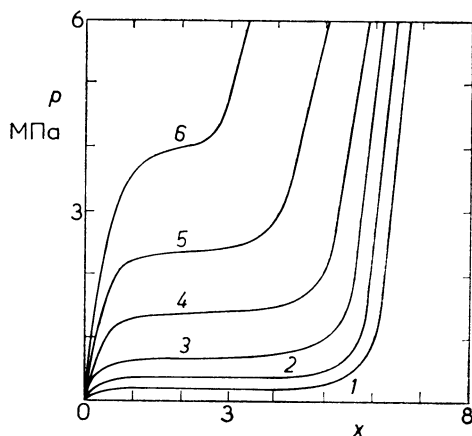


Рис. 1

Равновесные зависимости состава гидрида от температуры и давления; T , °C, кр. 1 20°, 2 40°, 3 60°, 4 80°, 5 100°, 6 120°

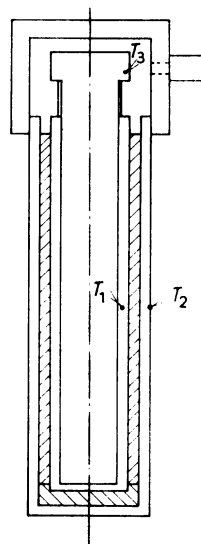


Рис. 2

Схема лабораторной установки

сосуда находился электрический нагреватель, внешняя стенка которого ограничена радиусом r_1 . Для уменьшения тепловых потерь цилиндрическая стенка нагревателя в верхней части имела термическое сопротивление, а на дне сосуда находился изоляционный слой. Аппарат помещался в термостат. Перед началом экспериментов сплав активировался, для чего в рабочем пространстве аппарата пятикратно создавалось и сбрасывалось давление водорода (примерно 6 МПа). Свободный объем рабочего пространства измерялся заполнением его инертным газом (гелием).

В течение опыта в термостате поддерживалась постоянная температура. Измерялись температуры T_1 — температура внешней стенки нагревателя, T_2 — температура внешней стенки сосуда, T_3 — температура в верхней части нагревателя за термическим сопротивлением. Места расположения термопар указаны на схеме аппарата. Расход водорода при десорбции определялся с помощью разового счетчика. Действующая мощность нагревателя с учетом осевых потерь через термическое сопротивление и слой изоляции рассчитывалась по следующей формуле

$$W = W_0 - \lambda_{oc} \frac{T_1 - T_3}{0,01} \pi 0,016 \cdot 0,00035 - \lambda_{iz} \frac{T_1 - T_2}{0,004} \frac{\pi}{4} 0,022^2 \quad (24)$$

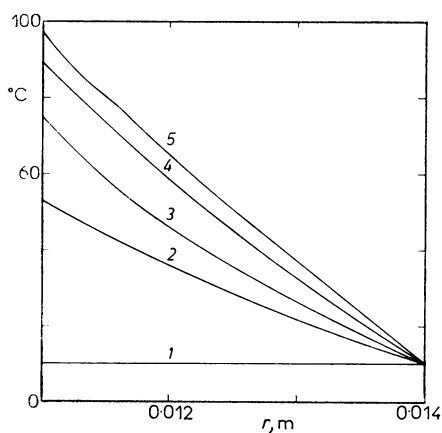


Рис. 3

Радиальные температурные профили в различных моментах времени; t , с, кр. 1 0, 2 50, 3 100, 4 150, 5 ∞

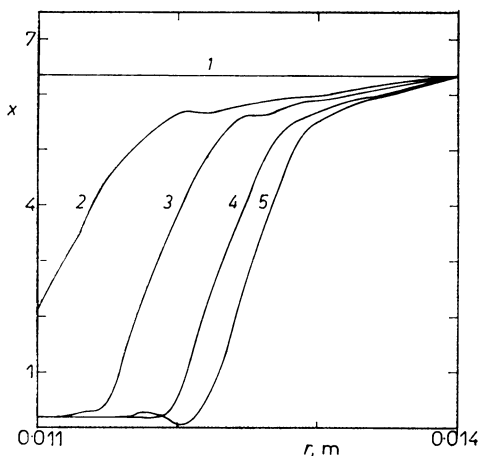


Рис. 4

Профили массосодержания связанного водорода в интерметаллиде в различных моментах времени; t , с, кр. 1 0, 2 50, 3 100, 4 150, 5 ∞

ПРОВЕРОЧНЫЙ РАСЧЕТ

Разностное уравнение (22) решалось описанным итерационным методом на вычислительной машине ЕС-1033. Сходимость итераций на каждом временном слое считали завершенной, когда величины в двух последующих итерациях отличались друг от друга меньше, чем на 0,1%. Требуемая точность счета достигалась, когда шаги по времени и координате не превосходили величин, соответствующих 10 секундам и 0,15 мм.

Проверочный расчет соответствовал следующим параметрам лабораторной модели (рис. 2) и условиям опыта $r_1 = 0,011$ м, $r_2 = 0,014$ м, начальная температура слоя $T_n = T_2$, молекулярная масса 432 кг/кмоль, плотность 4 350 кг/м³, тепло фазового перехода водорода $3 \cdot 10^7$ Дж/кмоль, теплоемкость (c_0) 365 Дж/кг.К, коэффициент теплопроводности (λ) 0,876 Вт/м.К. Число Льюиса было принято равным 0,025.

Подводимая мощность нагревательного устройства составляла 400 Вт, в проверочном расчете потери тепла не учитывались (уравнение (24)), хотя их учет не представляет трудностей.

На рисунке 3 представлены результаты расчета радиальных температурных профилей для указанных моментов времени. В области регулярного режима теплообмена температурные профили почти линейны вследствие малой толщины радиального зазора слоя интерметаллида.

Соответствующие профили массосодержания связанного водорода в интерметаллиде приведены на рис. 4 для тех же моментов времени. Концентрационные кривые показывают на существование сравнительно узких зон, внутри которых происходит фазовый переход водорода. Перед зоной интерметаллид насыщен, за зоной водород в слое практически отсутствует. Конфигурация

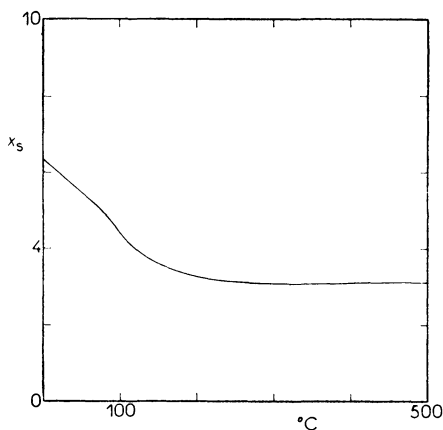


Рис. 5
Среднее массосодержание водорода по времени

кривой 5, соответствующая установившемуся состоянию показывает, что при данных условиях полная десорбция водорода не достигается вследствие того, что на внешней стенке реактора постоянно сохраняются условия для практически полной насыщенности слоя. Малые биения кривых в окрестности зоны фазового перехода вызваны большим шагом таблицы, задающей равновесные свойства системы интерметаллид-водород по температуре (10°C), что не дало возможность осуществить численное дифференцирование с точностью, исключающей малые локальные аномалии концентрационных профилей. Этот недостаток может быть устранен введением более детальной информации о равновесных свойствах системы, либо с помощью более удачного метода аппроксимации измеренных значений.

Рисунок 5 изображает зависимость во времени среднего массосодержания водорода в реакторе, x_s , которое было рассчитано следующим образом

$$x_s = \left(2 \int_{r_1}^{r_2} x r dr \right) / (r_2^2 - r_1^2), \quad (25)$$

Характер этой кривой также выражает неполную десорбцию водорода из аккумулятора при указанных условиях и определяет динамику разрядки аккумулятора при переходе его в установившееся состояние.

Символы

$a = \lambda / (\varrho c_0)$	коэффициент температуропроводности
c_0, c	теплоемкость исходного интерметаллида и интерметаллида частично или полностью насыщенного водородом (0)
D	коэффициент диффузии
h	энтальпия
i, j	индексы численного решения, относящиеся к радиусу (i) и времени (j)
Le	число Льюиса
M	молекулярная масса интерметаллида
q	тепловой поток
Q	температура фазового переноса водорода
r, r_1, r_2	координаты радиуса, внутренний и внешний радиус реактора
R	размер
t	время
T	температура
λ	число атомов водорода на молекуле интерметаллида
λ	коэффициент теплопроводности
ϱ	плотность
τ	время безразмерное
*	обозначает соответствующую безразмерную величину

Литература

1. Смольский Б. М., Пашина Н. М.: *Водород — основные свойства, производство и хранение*. Минск: БИ, 1981, — 53 с. — (Препринт ИТМО АН БССР; № 11).
2. Фатеев Г. А.: *Применение методов решения обратных задач теплопроводности для определения эффективных коэффициентов переноса и термодинамических параметров при фазовых переходах в пористых системах*. — В сб.: *Процессы переноса тепла и массы вещества в капиллярно-пористых телах*. — Минск: ИТМО АН БССР, 1982, с. 48—55.
3. Peaceman D. W., Rachford H. H., jr: *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 3, No 1 (1955).