

УДК 536.24, 621.576.5

**Н. А. Чорна**, канд. тех. наук

Інститут проблем машинобудування ім. А. М. Підгорного НАН України  
(м. Харків, e-mail: chernaya-nata@mail.ru)

## **УДОСКОНАЛЕННЯ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ТЕПЛОМАСООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ У ВОДНЕВИХ МЕТАЛОГІДРИДНИХ СИСТЕМАХ**

*Розглянуті 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 й визначити комплекс конструктивних і режимних параметрів, що характеризують її загальну ефективність.*

*Рассмотрены особенности тепломассообменных процессов в системе «водород-металл», протекающих в металлогидридных установках. Разработана методика создания усовершенствованной математической модели тепломассообменных процессов в водородных металлогидридных системах, учитывающая кинетику процесса и позволяющая более полно в сравнении с существующими моделями отобразить особенности рассматриваемого процесса. Применение данной методики дает возможность провести расчеты работы металлогидридной системы и определить комплекс конструктивных и режимных параметров, характеризующих ее общую эффективность.*

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.

Через це 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.

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 й дослідження їхніх параметричних характеристик. Реалізація цієї задачі дозволить з незначними витратами й оперативно вирішувати питання розробки таких систем і вибору ефективних режимів їхньої роботи.

Математична модель процесів, що відбуваються 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 й маси, протікає ще й хімічна реакція, в результаті якої відбувається виділення – поглинання водню інтерметалічними сполуками. Тому при розробці математич-

ної 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.

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;  $\chi$  – 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.

Таким чином, 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 й ентальпійний, сумарний ефект яких і визначає зміну енергії Гіббса  $\Delta G$ .

Для ряду гідридоутворюючих металів стандартні ентальпії  $\Delta H$  та ентропія  $\Delta S$  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 ( $\sim 120$  Дж·моль $^{-1}$ ·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.

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

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

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

Швидкість топохімічної реакції має прямий зв'язок з хімічним потенціалом  $\mu$ , як наслідок, зі зміною енергії Гіббса. В свою чергу, швидкість хімічної реакції є функцією масової концентрації водню й часу, про що свідчить рівняння (1).

З урахуванням того що ступінь перетворення водню  $\alpha$  можна визначити як відношення виділеного об'єму водню до максимального об'єму, а також як  $\alpha = \frac{p(T, \chi)}{p_d(T, \chi)}$ , рівняння (1) набуває вигляду

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

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 й 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 вигляду

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

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

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

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

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

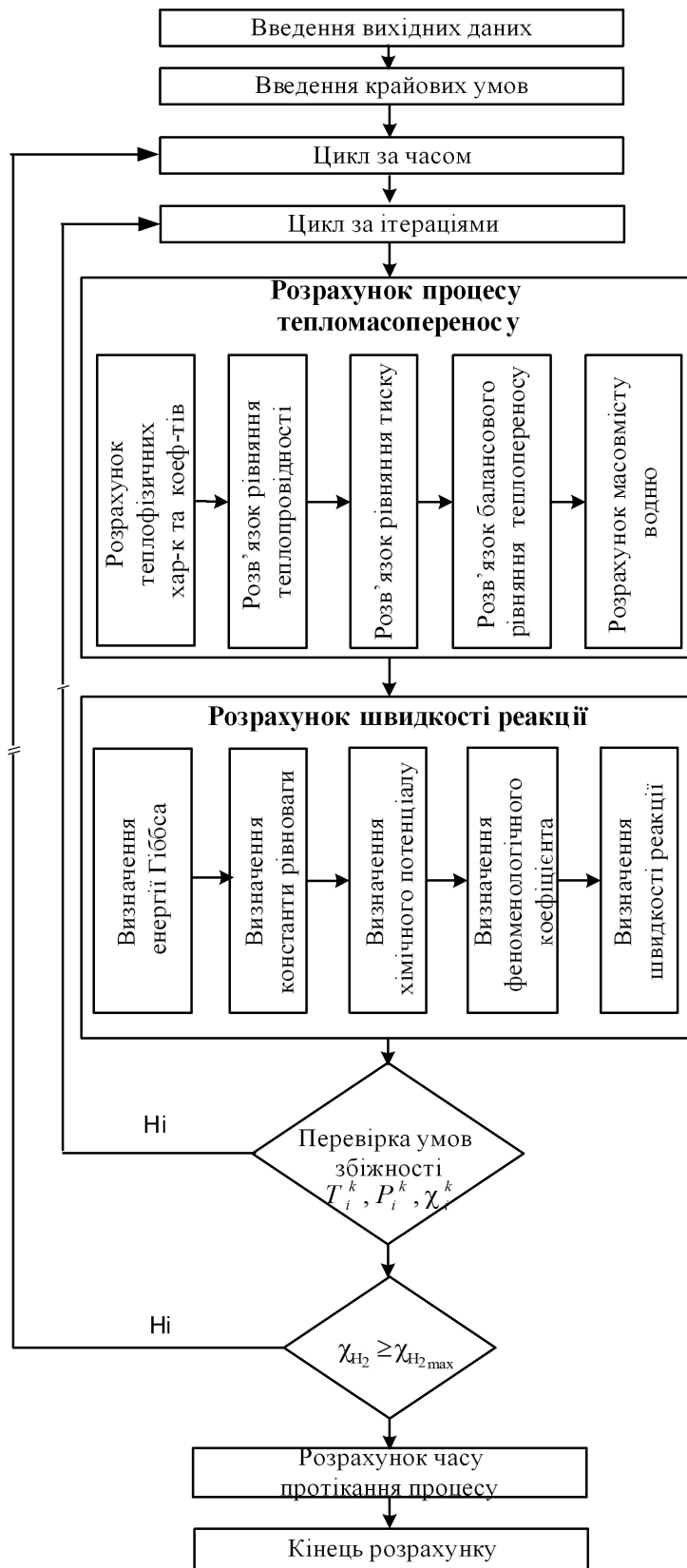
$$\frac{d\chi}{d\tau} = A \cdot \frac{p(T, \chi)}{p_d(T, \chi) \cdot f_{\text{нит.}} \cdot \Delta\tau \cdot \Delta\mu}; \quad (8)$$

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

де  $a_T$  – коефіцієнт температуропровідності гідриду;  $\beta$  – поправковий коефіцієнт;  $c_{H_2}$  – коефіцієнт теплоємності водню;  $c_T$  – коефіцієнт теплоємності гідриду;  $\rho_T$  – густина гідриду;  $J$  – щільність потоку водню;  $q_s$  – тепловий ефект реакції термохімічної взаємодії гідриду з воднем;  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності;  $\Theta$  – ступінь заповнення міжвузлів металогідридної матриці атомами водню;  $H_1(\Theta)$  – концентраційна залежність парціальної мольної ентальпії взаємодії між атомами водню;  $\Pi$  – пористість металогідриду;  $\xi$  – коефіцієнт стисливості газу;  $h$  – коефіцієнт фільтрації;  $d_{cp}$  – середній еквівалентний діаметр частки гідриду;  $\mu'$  – динамічний коефіцієнт в'язкості;  $v$  – об'єм;  $a$ ,  $b$  – віріальні коефіцієнти.

Систему рівнянь (3)–(9) замикають початкові й граничні умови III роду.

На рисунку 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 як вхідні дані.



Блок-схема моделі процесу тепломасообміну в металогідрідній системі

Блок-схема моделі процесу тепломасообміну в металогітридах 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.

У блоках 1, 2 задаються необхідні дані для розрахунку обраного для дослідження об'єкта. Базовими вихідними даними є: тип; властивості; геометричні характеристики металогітриду, 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 й масовмісту 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 масовмісту водню та виведення отриманих даних результатів розрахунків.

Таким чином, була розроблена методика створення удосконаленої математичної моделі тепломасообмінних процесів у водневих металогітридних 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 металогітридної системи й визначити комплекс конструктивних і режимних параметрів, які характеризують її загальну ефективність.

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

### Література

1. Соловей В. В. Применение термосорбционных компрессоров для компримирования водорода / В. В. Соловей, А. И. Ивановский, Н. А. Черная // Сб. тр. 6 международн. симпозиума ВЭБ-МПГ-2009 (5–6 нояб. 2009 г., М., Москов. ин-т радиотехники, электроники и автоматики. – 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.

Надійшла до редакції  
19.06.13