

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССООБМЕНА В СОРБЕРЕ С ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМ ГАЗОМ И ТЕПЛОВОЙ ТРУБОЙ

Л. Е. Канончик

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Прогресс в массовом использовании водорода и метана как универсальных энергоносителей зависит от решения проблемы доступного и дешевого способа их хранения и транспортировки. В настоящее время в качестве наиболее компактного и безопасного метода рассматривается хранение газа в связанном состоянии с использованием специальных материалов с высокой удельной поверхностью, способных к обратимой сорбции и имеющих высокие показатели по удельной емкости на единицу объема и массы. Успешная разработка сорбционной технологии хранения водорода и метана предполагает наличие активного терморегулирования и организацию эффективного теплообмена.

К основным критериям, с помощью которых можно сделать предварительный отбор пористых материалов, потенциально перспективных для систем связанного хранения газов, можно отнести величину и теплоту сорбции, циклическую стабильность, кинетику взаимодействия, которые определяют такие рабочие параметры, как запас газа, время зарядки и разрядки. Модификация существующих углеродных сорбентов направлена на улучшение их функциональных характеристик. Теплопроводность – одно из теплофизических свойств, которое оказывает заметное влияние на динамику нагрева слоя в процессе физической адсорбции газа. Анализ информационных потоков, касающихся исследования сорбентов, показывает, что усилия многих разработчиков направлены на увеличение их теплопроводности. В работе [1] сообщается о создании высокотеплопроводного угольного материала с показателем $32 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. В качестве сорбентов для хранения газа часто предпочтение отдается активированным углям, полученным в результате термообработки сырья (древесины, древесных опилок, целлюлозы, соломы, торфа и т. д.) после пропитки. В Беларуси промышленно выпускается таким способом (продукт пиролиза пропитанной целлюлозы) углеродный волокнистый материал «Бусофит». Разогрев сорбента, заполняющего объем, происходит, главным образом, из-за весьма низкой теплопроводности, равной $0.1 - 0.4 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, и выделения теплоты сорбции. В результате температура сорбента существенно увеличивается, что значительно ограничивает массу адсорбированного и сжатого газа, запасенную в объеме, по сравнению с ожидаемым количеством. Тепловые режимы процессов адсорбции/десорбции тесно связаны также с внешним теплообменом сорбера и теплофизическими свойствами сорбента. Достаточно условно все материалы, способные хранить связанный водород, можно разделить по энергии связи атома или молекулы водорода с этим материалом [2]. Важным преимуществом углеродных сорбентов является снижение затрат энергии, необходимой для проведения десорбции газовых молекул, до $2 - 50 \text{ кДж/моль}$, по сравнению с гидридами металлов ($50 - 100 \text{ кДж/моль}$).

Ключевым элементом системы связанного хранения газа является сорбер, предназначенный для осуществления адсорбционного цикла. Он представляет собой резервуар под давлением, заполненный пористым сорбентом, в котором происходит поглощение/выделение газа. В связи с этим задача исследования терморегулируемой системы хранения и использования водородсодержащего газа, предусматривает комплексный подход к анализу сложных процессов теплообмена в сорбере с учетом его конструкции и свойств сорбентов – наполнителей. В данной работе выполнен численный анализ влияния эффективной теплопроводности и организации активного объема сорбента

(применение различного оребрения тепловой трубы) на закономерности аккумулирования водорода в разработанном сорбционном баллоне цилиндрической формы.

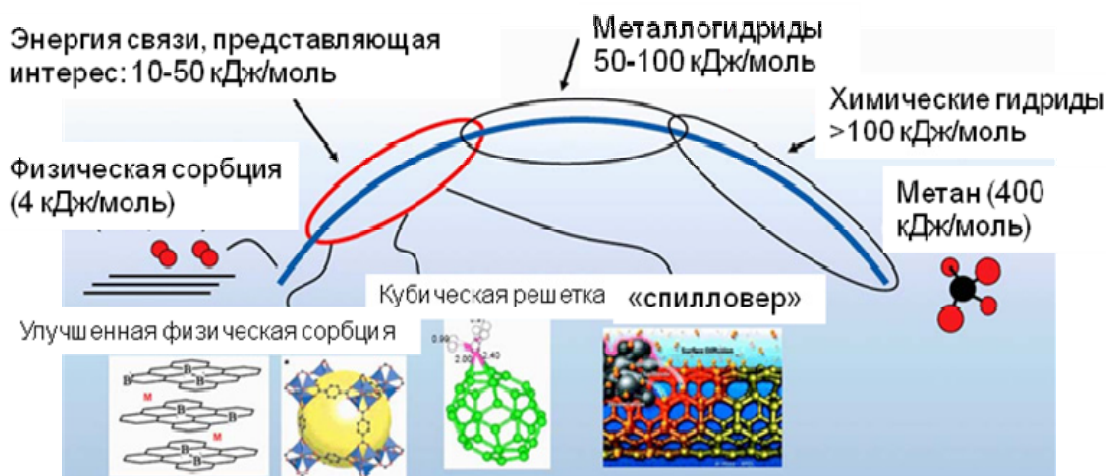


Рис. 1. Энергия образования различных материалов, используемых в качестве наполнителей систем хранения водорода в связанном сорбентами состоянии [2].

Основу численной модели процессов тепломассообмена в сорбционной системе хранения и использования водородсодержащего газа составляет система двумерных дифференциальных уравнений в частных производных переноса массы, импульса и энергии для гомогенной пористой среды с источниковыми членами, которые обусловлены вязкостными и инерционными потерями и объемным выделением тепла [3]:

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial \tau} + \nabla(\rho_g \mathbf{u}) = -\rho_s \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial a}{\partial \tau}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho_g \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_{st} - \left(\frac{\mu}{K} \mathbf{u} + C_2 |\mathbf{u}| \mathbf{u} \right), \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\varepsilon \rho_g E_g + (1-\varepsilon) \rho_s^* E_s) + \nabla(\mathbf{u}(\rho_g E_g + P)) = \nabla(\lambda_{ef} \nabla T) + q_{st} (1-\varepsilon) \rho_s \frac{\partial a}{\partial \tau}, \quad (3)$$

где тензор напряжений $\boldsymbol{\tau}_{st}$ и вектор скорости \mathbf{u} .

Общая энергия газовой и твердой фазы, соответственно, равны:

$$E_g = C_g T - P / \rho_g, \quad (4)$$

$$E_s = C_s T. \quad (5)$$

При анализе теплопереноса в сорбере используется однотемпературное приближение, так как температуры газовой и твердых фаз совпадают из-за высокого значения коэффициента объемного теплообмена между ними. В уравнении (3) вязкой диссипацией также можно пренебречь. В нем учитывается, что полная теплоемкость единицы объема слоя сорбента включает не только теплоемкость газовой и твердой фаз, но и теплоемкость адсорбированного водородсодержащего газа [4]:

$$\varepsilon \rho_g C_g + (1-\varepsilon) \rho_s^* C_s = \varepsilon \rho_g C_g + (1-\varepsilon) \rho_s (1 + a C_a / C_s) C_s, \quad (6)$$

Заметим, что теплоемкость адсорбата C_a считалась равной теплоемкости газа при давлении 60 МПа, которое имеет место в адсорбционном пространстве [5].

Изостерическая теплота фазового перехода рассчитывается из соотношения

$$q_{st} = R_{\mu} T \left[\partial \ln P / \partial \ln T \right] \Big|_{a=\text{const}}. \quad (7)$$

Эффективный коэффициент теплопроводности слоя сорбента определяется по формуле

$$\lambda_{ef} = \varepsilon \lambda_g + (1 - \varepsilon) \lambda_s, \quad (8)$$

где λ_g – теплопроводность газовой фазы, λ_s – теплопроводность твердой фазы.

Численная модель дополнена уравнением переноса специально определенного скаляра, включающего расчет приближения текущей адсорбции к ее равновесному состоянию:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = (a_{eq} - a) \cdot K_{s0} \exp\left(-\frac{E}{R_{\mu} T}\right), \quad (9)$$

$$a_{eq} = \frac{W_0}{v_a} \exp\left\{-\left[\frac{R_{\mu} T}{E} \ln\left(\frac{P_{cr}}{P} \cdot \left(\frac{T}{T_{cr}}\right)^2\right)\right]^2\right\}. \quad (10)$$

Для свободного газа в пустом пространстве внутри сорбера, в газовом канале, где пористость равна единице, решаются уравнения баланса энергии и массы совместно с уравнениями Навье-Стокса. Термодинамические свойства газовой фазы задаются уравнением состояния идеального газа. В металлических элементах конструкции с нулевой пористостью рассматривается уравнение теплопроводности. Заметим, что все уравнения использовались в осесимметричной нестационарной формулировке. Численное моделирование процессов тепломассопереноса осуществлялось с помощью итерационного алгоритма поочередного решения системы уравнений методом конечных элементов с взаимным уточнением.

Для подтверждения достоверности численного моделирования результаты расчета сравнивались с экспериментальными данными, полученными в лаборатории пористых сред Института тепло-и массообмена имени А. В. Лыкова [6]. Испытывался сорбер объемом 2.8 л в условиях заполнения водородом с массовым расходом 0.003 г/с. Режим зарядки выполнялся в два этапа. На первом этапе при температуре 293 К водород поступал в сорбер до достижения давления 4 МПа, на втором – сорбер охлаждался до температуры 238 К и дозарядка до достижения давления 3.5 МПа. Рабочая жидкость с температурой 233 К прокачивалась термостатом через теплообменник труба в трубе, который имитировал работу тепловой трубы. Количество поглощенного газа измерялось с помощью калибровочного баллона, датчика давления и расходомера. Рисунок 2 иллюстрирует удовлетворительное согласование с экспериментом характера изменения давления в сорбере и средней температуры сорбента в процессе зарядки, которые взаимосвязаны с закономерностью изменения количества запасенного водорода.

Предложенная численная модель была использована для анализа влияния эффективной теплопроводности и параметров оребрения кольцевого слоя сорбента при заполнении водородом 12-литрового резервуара до среднего уровня давления и азотной температуры. Двумерные распределения температуры, величины сорбции, давления, скорости во времени являются основой для нахождения таких важных показателей, как объемная плотность хранения (отношение объема газа, приведенного к нормальным условиям, к

геометрическому объему сорбента), время зарядки или заполнения. В разработанном 12-литровом сорбере цилиндрической формы [3] кольцевой слой сорбента длиной 1.6 м мог охлаждаться/нагреваться встроенной тепловой трубой (внешний диаметр 0.02 м) с внутренним коэффициентом теплопередачи $\alpha_{HP} = 10^3 - 10^4$ Вт/(м²·К). Этот коэффициент является однородным по поверхности и большим по сравнению с термическим сопротивлением сорбент/тепловая труба. Условия запуска тепловой трубы моделируются линейным изменением ее температуры в течение 120 с от начального значения T_0 до стационарного T_{HP} . Среди преимуществ использования тепловых труб как теплопередающих устройств можно выделить способность транспортировать большие тепловые потоки при малых температурных напорах и высокую изотермичность поверхности. Тепловые трубы не имеют подвижных деталей, обладают надежностью и небольшим весом.

Рассматривались две цилиндрические конструкции: активный объем сорбента без металлических радиальных включений и с регулярным расположением металлических круглых ребер. Между перфорированной трубкой, окружающей снаружи слой сорбента, и внутренней поверхностью корпуса находился канал толщиной 3 мм, по которому газ перемещался вдоль сорбера до редуктора. В одном из торцов располагалось отверстие для подвода/отвода газа, а второй торец сделан глухим.

Расчеты проводились для углеродного материала с кажущейся плотностью 500 кг/м³, теплоемкостью 840 кДж/(кг·К) и пористостью 0.78. Эмпирические коэффициенты в уравнении равновесного состояния (5), полученные в результате обобщения экспериментальных данных по методу наименьших квадратов, имели значения: $a_0 = 0.0424$, $E/R_\mu = 411.35$ К. Свойства сорбента соответствовали дополнительно активированному в газовой среде промышленно выпускаемому в Беларуси углеволокну «Бусофит» – продукту пиролиза пропитанной целлюлозы [7].

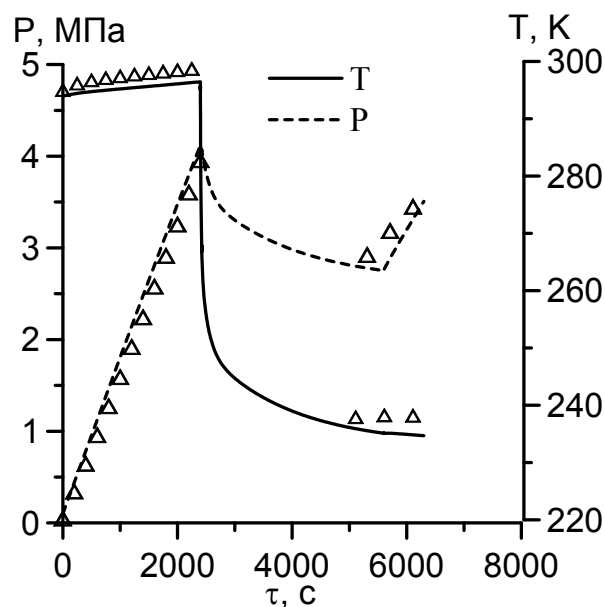


Рис. 2. Сопоставление расчетных (линии) и экспериментальных значений давления и температуры сорбента (Δ) в ходе заполнения водородом сорбера с алюминиевым вставками/ребрами в кольцевом слое сорбента (толщина 0.5 мм, шаг 13 мм).

Охлаждение активного объема сорбента изнутри осуществлялось тепловой трубой с постоянной рабочей температурой 81 К, при этом на внешней стороне сорбера теплообмен отсутствовал. Изначально водород и сорбент находились в равновесном состоянии, которое

характеризовалось давлением $P_0 = 0.1$ МПа и температурой $T_0 = 273$ К, соответствующей средней температуре эксплуатации. Впуск газа происходил с фиксированной массовой скоростью 0.0004 кг/с до момента достижения номинального давления 6 МПа, которое далее не менялось, а массовый поток на входе асимптотически стремился к нулю. Математически это выражается заменой граничного условия постоянства массового потока на условие постоянства давления на входе.

Следует заметить, что изменение теплопроводности сорбента, как правило, связано с изменением пористости. Это не было принято во внимание на данном этапе исследования, направленным, главным образом, на оценку фактического улучшения показателей емкости сорбента при использовании высокотеплопроводного наполнителя. Результаты численных экспериментов, в которых значение теплопроводности сорбента варьировалось от 0.3 до 30 Вт/(м·К), в то время как другие свойства считались неизменными, представлены на рис. 3, 4.

Двумерные поля температуры в металлической оболочке тепловой трубы, корпусе сорбента и в слое сорбента с различной теплопроводностью, установившееся через 900 с после начала поступления водорода с температурой 273 К, показаны на рис. 3 *а, б, в*. Цветовая шкала внизу указывает на соответствующие различным значениям цвета. На диаграммах ярко выражено снижение температуры вблизи холодной стенки тепловой трубы. Во всех вариантах односторонней организации отвода теплового потока наблюдались радиальные и аксиальные градиенты температуры в кольцевом слое сорбента. Из анализа распределений температуры видно, что решающее значение в данном случае имеют градиенты температуры в радиальном направлении. Аксиальный градиент обусловлен односторонней подачей водорода. Большая часть сорбента с низкой теплопроводностью имела температуру, близкую к 225 К (Рис. 3, *а*), и радиальный градиент составлял около 60 К. Высокая теплопроводность сорбента привела к его заметному охлаждению до 150 К и снижению радиального температурного градиента до 20 К. Цветные диаграммы распределения концентрации адсорбированного газа (рис. 3 *г, д, е*) в сорбенте иллюстрируют преимущества высокотеплопроводного сорбента, заполняющего объем, такие как более равномерное и быстрое охлаждение, сопровождавшееся интенсивным поглощением водорода практически по всему объему. Наибольшая концентрация адсорбированного газа (рис. 3, *е*) соответствует холодному сорбенту, что связано с видом изотерм сорбции водорода на активированных углеродных материалах. Фронт сорбции в начале процесса перемещался слева направо, а затем после установления давления и справа налево, следуя за распределением температуры с заметным отставанием. В результате в большей части низкотеплопроводного сорбента расположена область с пониженным содержанием связанного водорода (рис. 3, *г*).

Из динамики изменения давления и температуры газа в сорбенте (рис. 4, *а, б, в*) видно, что время достижения номинального давления 6 МПа увеличилось почти в четыре раза, с ростом теплопроводности твердой фазы с 0.3 до 30 Вт/(м·К). Давление в варианте низкой теплопроводности быстро нарастало из-за впуска водорода, поступления его в макропоры и последующего сжатия, так как сорбент медленно охлаждался и плохо адсорбировал газ. Для высокотеплопроводного сорбента кривая давления претерпевала перегиб, связанный с интенсивным поглощением газовых молекул охлажденным сорбентом за счет физической адсорбции, которая приводила к снижению темпа роста давления. Увеличение теплопроводности в сто раз обеспечило падение температуры сорбента со 170 до 82 К. В то же время, объемная плотность запасенного водорода в течение 1500 с, наоборот, возросла с 193 до 388 $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Далее был проведен анализ эффективности использования в сорбенте радиального ребрения тепловой трубы. Шаг расположения алюминиевых или стальных дисков толщиной 0.8 мм в слое сорбента с теплопроводностью 0.3 Вт/(м·К) варьировался от 16 до 1600 мм. Термический контакт ребер с сорбентом и оболочкой тепловой трубы считался

идеальным. Рисунок 5 демонстрирует трансформацию температурного и сорбционного полей в сорбере при наличии алюминиевых вставок в сорбенте (шаг 32 мм).

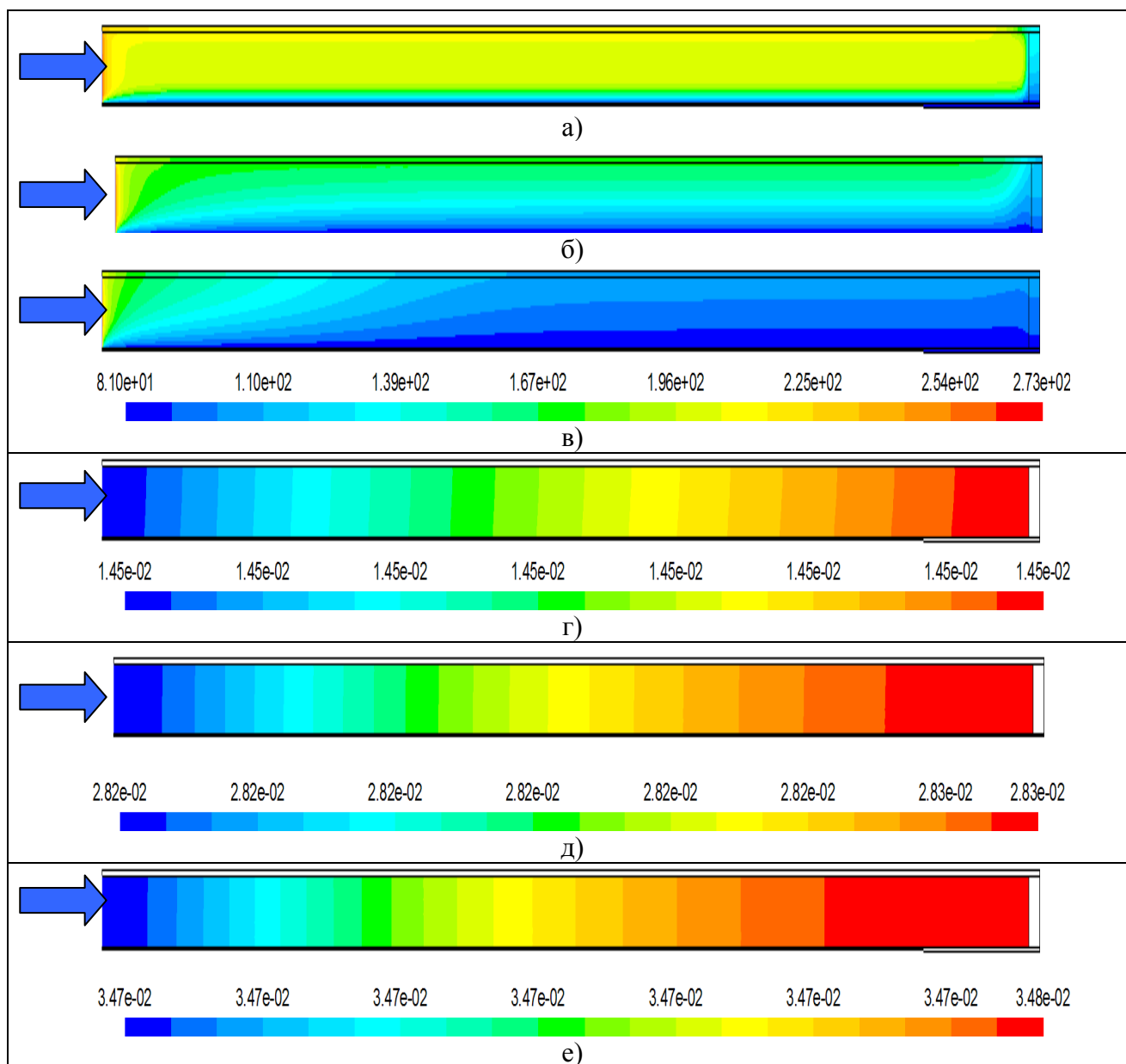


Рис. 3. Двумерные поля температуры (а, б, в) и сорбционной емкости (г, д, е) в процессе впуска водорода в цилиндрический сорбер при охлаждении изнутри тепловой трубой для момента времени 900 с и различных значений теплопроводности сорбента: (а, г) $\lambda_s = 0.3$ Вт/(м·К); (б, д) $\lambda_s = 3$ Вт/(м·К); (в, е) $\lambda_s = 9$ Вт/(м·К)

Из сопоставления характеристик зарядки сорбера в течение 1500 с для стального и алюминиевого оребрения следует, что уменьшение теплопроводности конструкционного материала с 146.3 до 23.8 Вт/(м·К) и увеличение его плотности с 2670 до 7860 кг/м³ заметно ухудшили показатели хранения водорода (рис. 4, з). Для варианта оребрения с шагом 16 мм, средняя температура сорбента в конце зарядки сорбера выросла с 82 до 120 К, объемная плотность запасенного газа снизилась с 394 до 321 нм³/м³. Результаты расчетов показывают преимущества высокотеплопроводного оребрения активного объема сорбента. При одинаковом межреберном расстоянии ребра из нержавеющей стали оказываются менее эффективными: сорбент медленнее охлаждается, что приводит к снижению объемной

емкости хранения водорода. Причем с уменьшением шага оребрения интенсификация охлаждения за счет алюминиевых вставок оказывается заметнее. Установлено, что уменьшение шага в двадцать раз с 320 до 16 мм обеспечило падение температуры сорбента с 151 до 81 К и увеличение объемной плотности хранения с 240 до 394 $\text{нм}^3/\text{м}^3$.

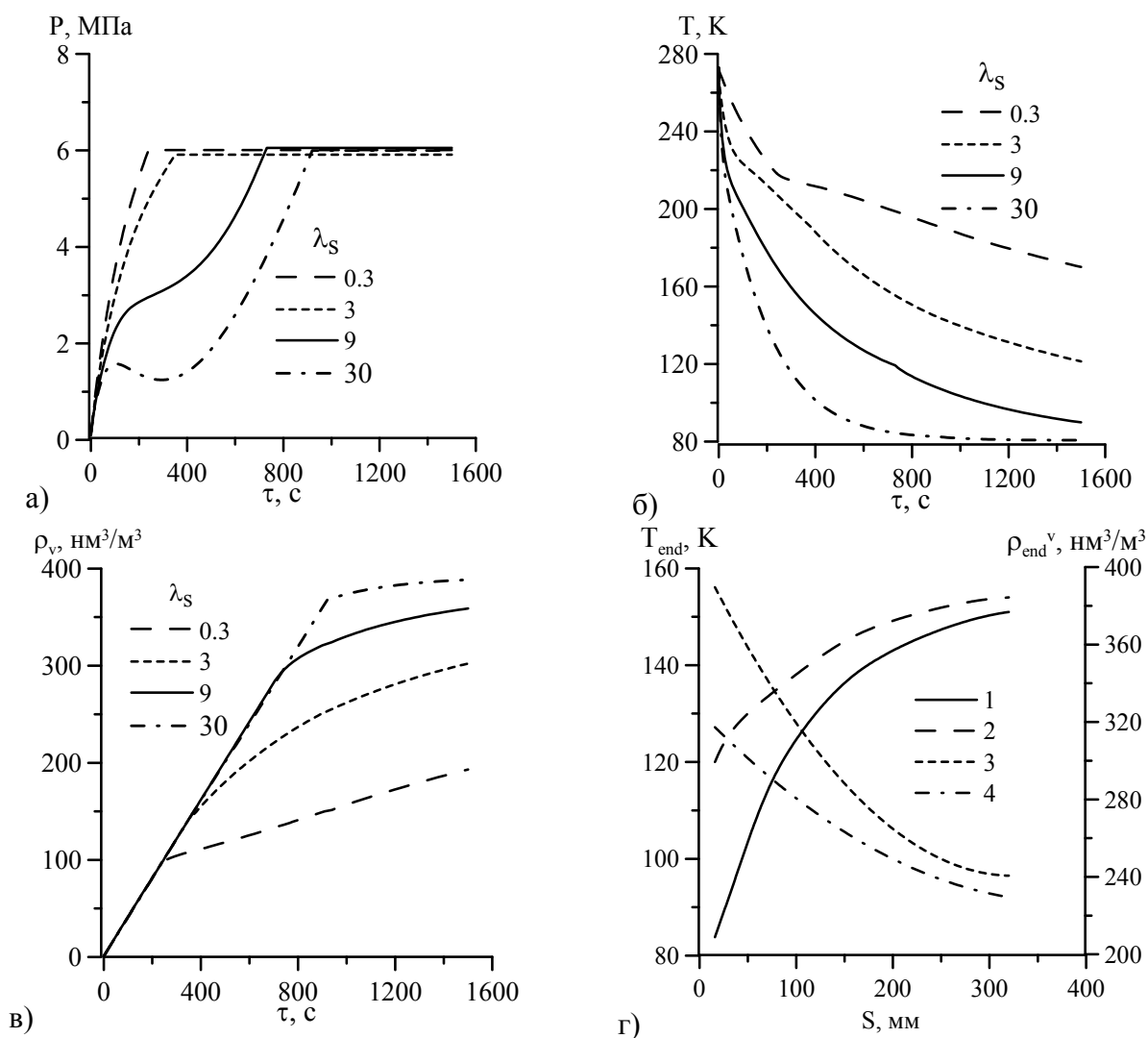


Рис. 4. Характеристики связанного хранения водорода в процессе заполнения сорбера с тепловой трубой без оребрения для различных значений теплопроводности сорбента (а – среднееобъемное значение давления; б – среднееобъемное значение температуры; в – объемная плотность запасенного газа) и с алюминиевым (г, 1, 3) и стальным (г, 2, 4) радиальным оребрением с шагом S , где температура сорбента (1, 2) и объемная плотность запасенного водорода (3, 4) соответствуют моменту времени 1500 с

Таким образом, использование относительно редкого оребрения из низкотеплопроводного материала не оказывает существенного влияния на динамику зарядки сорбера. Оребрение помогает более равномерно охладить слой сорбента в процессе поступления газа, но удорожает конструкцию и отнимает полезное пространство активного объема сорбера, снижая запас газа. Важно поэтому найти разумные параметры оребрения.

Выводы. Предложена двумерная численная модель нестационарного переноса энергии, импульса и массы при заполнении сорбера водородсодержащим газом в условиях влияния осложняющих факторов теплообмена, таких как экзотермическая адсорбция и сложность конструкции. Получены данные о закономерностях теплообмена в системе

связанного хранения водорода, согласно которым интенсифицированный тепломассообмен в сорбере цилиндрической формы может быть организован за счет применения встроенной

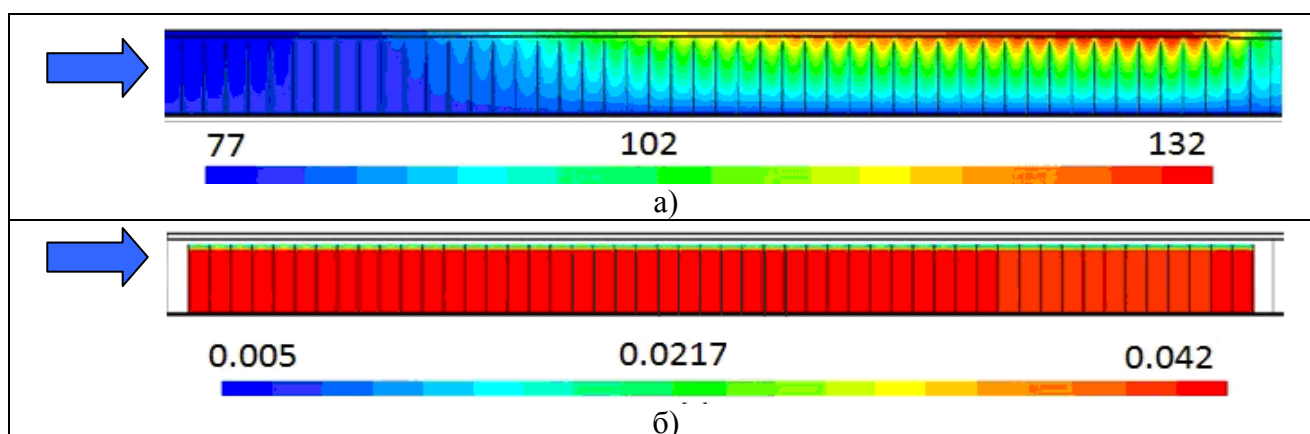


Рис. 5. Двумерные поля температуры (а) и сорбционной емкости (б) в процессе впуска водорода в цилиндрический сорбер при охлаждении изнутри тепловой трубой с алюминиевым оребрением (шаг 32 мм) для момента времени 1500 с

тепловой трубы с эффективным оребрением. Показано, что при температуре, близкой к азотной, и среднем уровне давления возможно достичь показателей хранения водорода, необходимых для практического использования ($\sim 500 - 650 \text{ нм}^3/\text{м}^3$), за счет увеличения теплопроводности углеродного сорбента (примерно в сотни раз) или включения в него металлических вставок. Высокотеплопроводные металлические вставки, размещенные в слое сорбента со сравнительно низкой теплопроводностью, способствуют повышению эффективной теплопроводности слоя и улучшению теплопередачи между источником холода/тепла и корпусом. Вставки могут быть прикреплены с внутренней стороны корпуса или к встроенной в сорбент системе организации подвода и отвода теплового потока.

Обозначения

a – текущая адсорбция, кг/кг; a_{eq} – равновесная адсорбция, кг/кг; C – теплоемкость, Дж/(кг·К); D_{s0} – феноменологическая константа; E – энергия активации, Дж/кг; K – проницаемость, м^2 ; $K_{s0} = 15D_{s0}/R_p^2$; P – давление, МПа; q_{st} – изостерическая теплота адсорбции, Дж/кг; R_{μ} – газовая постоянная, Дж/(кг·К); R_p – средний радиус частицы; T – температура, К; v_a – удельный объем, $\text{м}^3/\text{кг}$; W_0 – максимальный объем микропор, $\text{м}^3/\text{кг}$; ε – пористость слоя сорбента; λ_{ef} – эффективная теплопроводность слоя сорбента, Вт/(м·К); μ – динамическая вязкость, кг/(м·с); ρ_s – плотность сорбента, $\text{кг}/\text{м}^3$; ρ – плотность слоя сорбента, $\text{кг}/\text{м}^3$; ρ_g – плотность газа, $\text{кг}/\text{м}^3$; ρ^v – объемная плотность хранения газа, $\text{нм}^3/\text{м}^3$; τ – время, с.

Литература

1. Menard D., Py X, Mazet N. Activated carbon monolith of high thermal conductivity for adsorption process improvement. Part B. Thermal regeneration // Chem. Eng. Process. 2007. Vol. 46. No 6. P. 565–572.
2. Strobel R., Garche J., Moseley P. T., Jorissen L., Wolf G. Hydrogen storage by carbon materials // J. Power Sources. 2006. Vol. 159. P. 781–801.

3. Vasiliev L.L., Kanonchik L.E., Babenko V.A. Thermal management of the adsorption-based vessel for hydrogenous gas storage // Proc. VIII Minsk International Seminar “Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources”, Minsk, Belarus, 2011. Vol. 1. P. 169–178.
4. Zang L.Z., Wang L. Effects of coupled heat and mass transfers in adsorbent on the performance of a waste heat adsorption cooling unit // Int. J. Applied Thermal Engineering. 1999. Vol. 19. P. 195–215.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1076. 511 стр.
6. Отчет о НИР «Разработка процессов и аппаратов водородной энергетики, используя многофункциональные возможности водородосорбирующих систем» (ГППИ «ВОДОРОД», задание 13, № гос. регистрации 20064194 от 17.11.2006.). 2010 г. 260 с.
7. Vasiliev L. L., Kanonchik L. E., Alyousef Yousef M. Advanced Sorbents for Thermally Regulated Hydrogen Vessel // Int. J. Applied Thermal Engineering. 2010. Vol. 30. P. 908–916.