

*Кривцова В.И., д-р техн. наук, проректор, УГЗУ,
Ключка Ю.П., канд. техн. наук, науч. сотр., УГЗУ,
Грушко А.И., ад'юнкт, УГЗУ*

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВС-РЕАКЦИЙ

Проведено имитационное моделирование процессов генерации водорода из смеси AlH_3 и LiAlH_4 с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза интерметаллидов. Получены регрессионные модели массового содержания водорода и адиабатической температуры процесса выделения водорода данным способом

Постановка проблемы. Эффективность использования систем хранения и подачи (СХП) водорода на основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) интерметаллидов определяется не только свойствами исходных компонентов, которые используются для формирования водородсодержащей смеси, но и технологическими параметрами процесса, а также уровнем пожаровзрывоопасности (ПВО) таких систем. Безусловным преимуществом такого способа хранения и подачи (СХП) водорода является тот факт, что данная система в режиме хранения разгружена от давления и, как следствие, представляет меньшую угрозу по сравнению с другими методами. Однако процесс генерации водорода в таких системах сопровождается значительным повышением температуры и давления, что может повлечь за собой возникновение пожаровзрывоопасной ситуации. Основными характеристиками данного процесса являются массовое содержание водорода и адиабатическая температура, которые служат одними из определяющих параметров при выборе той или иной СХП. В то время, как для большинства СХП данные параметры известны, для СХП на основе СВС они остаются малоизученными.

Анализ последних исследований и публикаций. На сегодняшний день известны работы, которые посвящены получению водорода из гидридов при синтезе интерметаллидов методом СВС, который протекает за счет использования внутренней энергии исходных реагентов [1,2]. При этом водородсодержащий состав формируют из гидрида металла и металла или из двух различных ги-

дридів, метали яких мають значительне хімічне сродство, і здатні утворювати між собою хімічні сполуки – інтерметаліди, в результаті чого виділяється кількість теплоти, достаточна для розриву зв'язу метал-водород і виділення останнього з гідриду.

Однак з публікацій не ясно, які вихідні компоненти забезпечують найбільший масовий вихід водороду при мінімальних енергетичних витратах. Також залишаються не роз'ясненими питання, пов'язані з ПВО таких систем, обумовленої термодинамічними параметрами процесу виділення водороду.

Постановка задачі і її рішення. З метою практичного застосування даного методу необхідно з'ясувати, які вихідні компоненти повинні використовуватися при формуванні водородоносною суміші для організації найбільш прийнятної реакції отримання водороду, як за критерієм мінімуму спожитої енергії, так і за критерієм мінімальної пожежонебезпеки всієї СХП. Як показав попередньо виконаний термодинамічний аналіз [2], як одним з вихідних компонентів доцільно використовувати AlH_3 . Іншим вихідним компонентом може виступати сполука LiAlH_4 , яку за результатами термодинамічного розрахунку дозволяє організувати реакцію СВС при нормальних початкових умовах. Проведемо імітаційне моделювання процесу виділення водороду з використанням такого гідриду, що протікає згідно реакції



Імітаційне моделювання процесу отримання водороду на основі СВС інтерметалідів виконувалося з допомогою багатоцільового програмного комплексу «АСТРА-4», призначеного для визначення характеристик рівноваги, а також фазового і хімічного складу довільних систем і розробленого Трусовим Б.Г. в Московському державному технічному університеті ім. Н.Е. Баумана [3].

Для отримання аналітичних залежностей, що описують, зокрема, температуру процесу генерування і кількість виділяемого водороду в залежності від фізико-хімічних властивостей використовуваних компонентів, доцільно разом з комплексом «АСТРА-4» використовувати теорію планування експе-

римента [4-6]. Аналізуючи попередньо проведені розрахунки і отримані експериментальні дані, що характеризують процес утворення інтерметалічних сполук, можна відзначити, що визначальними характеристиками, що впливають на процес генерації водню, можуть бути: початкова температура процесу $T_n=X_1=(300\div 600)$ К, тиск в системі $P=X_2=(1\div 5)$ МПа, співвідношення компонентів, що беруть участь в реакції генерації, зокрема, співвідношення гідридів металів, що беруть участь в процесі СВС, $n=AlH_3/LiAlH_4=X_3=0,5\div 5$.

Інтервал варіювання X_1 вибрано, виходячи з умов протікання відповідних реакцій утворення інтерметалідів методом СВС і допустимих енерговитрат на процес генерації водню [7].

Інтервал варіювання X_2 вибрано, виходячи з вимог і можливих умов роботи генератора водню.

Інтервал варіювання X_3 вибрано, виходячи з результатів термодинамічного аналізу і умов протікання процесу генерації. Нижній межу вибирається з умов необхідності отримання водню в результаті реакції (організувати процес генерації за співвідношеннями нижче стехіометричних, нецелесообразно), а верхній межу обмежується загальним тепловим ефектом, що визначає можливість процесу отримання водню цим методом. Іншими словами, кількість і співвідношення використовуваних в реакції гідридів обмежується кількістю теплоти, що виділяється в результаті утворення інтерметаліду і достатньою для організації процесу розкладання гідридів.

Кодовані змінні x_1, x_2, x_3 визначаються відповідно

$$x_1 = \frac{T - T_{cp}}{\Delta T}; x_2 = \frac{P - P_{cp}}{\Delta P}; x_3 = \frac{n - n_{cp}}{\Delta n}, \quad (2)$$

де

$$T_{cp} = \frac{T_{max} + T_{min}}{2}; P_{cp} = \frac{P_{max} + P_{min}}{2}; n_{cp} = \frac{n_{max} + n_{min}}{2}; \quad (3)$$

$$\Delta T = \frac{T_{max} - T_{min}}{2}; \Delta P = \frac{P_{max} - P_{min}}{2}; \Delta n = \frac{n_{max} - n_{min}}{2}. \quad (4)$$

В общем случае в качестве математической модели целесообразно использовать зависимость вида

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1 \\ i \neq j}}^k a_{ij} x_i x_j, \quad (5)$$

где a_i , a_{ii} , a_{ij} – параметры (коэффициенты) модели.

Определение коэффициентов регрессионной модели (5) осуществляется в соответствии с выражениями [4-6]

$$a_0 = \frac{A}{N} \left(2\lambda_1^2 (k+2) \sum_{j=1}^N y_j - 2\lambda_1 \lambda_2 \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^N x_{ij}^2 y_j \right); a_i = \frac{\lambda_2}{N} \sum_{j=1}^N x_{ij} y_j; \quad (6)$$

$$a_{ii} = \frac{A}{N} \left(\lambda_2^2 ((k+2)\lambda_1 - k) \sum_{j=1}^N x_{ij}^2 y_j + \lambda_2^2 (1 - \lambda_1) \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^N x_{ij}^2 y_j - 2\lambda_1 \lambda_2 \sum_{j=1}^N y_j \right); \quad (7)$$

$$a_{ij} = \frac{\lambda_2^2}{N\lambda_1} \sum_{u=1}^N x_{ui} x_{uj} y_u, \quad (8)$$

где приняты обозначения

$$\lambda_1 = \frac{2^k N}{(2^k + 2\alpha^2)^2}; \lambda_2 = \frac{N}{2^k + 2\alpha^2}; A = \frac{1}{2\lambda_1 ((k+2)\lambda_1 - k)}. \quad (9)$$

В этих выражениях N – число вычислительных экспериментов; α – звездное плечо; k – число факторов.

Для построения математической модели процесса использовался ротатабельный центрально-композиционный план, матрица которого представлена в табл. 1-2. В этой же таблице приведены значения функций отклика y_{p1}, y_{p2} , полученные путем имитационного моделирования. Здесь y_{p1} – содержание водорода, моль/кг; y_{p2} – адиабатическая температура реакции, К.

Таблиця 1 – Ядро плана матриці ротатабельного центрально-композиційного плану

	Ядро плану							
x_1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
x_2	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
x_3	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
y_{p1}	43,1	48,2	44,56	48,2	42,9	48,2	43,08	47,7
y_{m1}	47,71	43,39	48,19	44,54	48,33	43,02	48,02	43,37
y_{p2}	732	937	708	600	469	860	469	853
y_{m2}	816,91	886,61	689,52	599,22	467,66	876,36	517,27	765,97

Таблиця 2 – Центр плану і зв'язні точки матриці ротатабельного центрально-композиційного плану

	Центр плану	Зв'язні точки						
x_1	0	α	$-\alpha$	0	0	0	0	α
x_2	0	0	0	α	$-\alpha$	0	0	0
x_3	0	0	0	0	0	α	$-\alpha$	0
y_{p1}	47,79	47,7	47,79	48,07	48,19	43,5	42,5	47,7
y_{m1}	48,18	47,75	47,42	47,52	48,03	48,41	42,97	47,75
y_{p2}	450	756	613	683	450	450	450	756
y_{m2}	441,26	742,82	631,92	641,62	497,12	356,12	549,62	742,82

Примечание: α – зв'язне плечо, $\alpha=1,2154$

Статистическа значимість параметрів моделі визначається наступним образом. Параметр, наприклад, a_i – вважається статистически значимим, якщо виконується умова

$$a_i > a_{кр} = \sigma_{a \max}^2 z_{0,95}, \quad (10)$$

де $\sigma_{a \max}^2$ – максимальне значення дисперсії параметрів моделі (10); $z_{0,95}$ – 95%-на точка нормального розподілення ($z_{0,95}=1,46$) [6].

Для перевірки адекватності моделі використовувалося умова

$$|\Delta y| = |y_{pi} - y_{mi}| < \sigma_y^2 z_{0,95}, \quad (11)$$

где y_{mi} – значение функции отклика, полученное с помощью регрессионной модели; σ_y^2 – дисперсия воспроизводимости, определяемая по формуле

$$\sigma_y^2 = \sqrt{N} \sigma_{a_0}^2. \quad (12)$$

Здесь $\sigma_{a_0}^2$ – дисперсия параметра a_0 ;

В соответствии с полученными значениями коэффициентов, регрессионная модель, характеризующая выход водорода в зависимости от факторов x_1, x_2, x_3 , будет определяться выражением

$$y_1 = M_{H_2} = 48,16 + 0,14x_1 - 0,21x_2 + 2,24x_3 - 0,39x_1^2 - 0,27x_2^2 - 1,68x_3^2 - 0,19x_1x_2 - 0,25x_1x_3 + 0,17x_2x_3. \quad (13)$$

Анализ выражения (13) показывает, что на выход водорода наиболее существенное влияние оказывает соотношение гидридов, участвующих в процессе СВС. Наименьшее влияние на выход водорода оказывает изменение давления в системе.

Зависимость адиабатической температуры генерации водорода от начальной температуры, давления в системе и соотношения компонентов в виде регрессионной модели, полученной по результатам имитационного моделирования, может быть представлена следующим образом

$$y_2 = T_{ad} = 441,3 + 45,6x_1 + 59,5x_2 + 79,6x_3 + 166,6x_1^2 + 86,7x_2^2 + 7,9x_3^2 + 44,3x_1x_2 + 84,8x_1x_3 - 40x_2x_3. \quad (14)$$

Из анализа зависимости (14) следует, что наибольшее влияние на адиабатическую температуру процесса оказывает начальная температура процесса, а наименьшее – изменение давления в системе.

На рис. 1-4 приведены зависимости количества выделяемого водорода и адиабатической температуры процесса генерации от начальной температуры процесса, давления в системе и соотношения гидридов.

Характер зависимостей, характеризующих процесс выхода водорода и адиабатической температуры процесса, свидетельствует о том, что только для случая зависимости выхода водорода от начальной температуры, давления в системе и соотношения ком-

понентов в ней возможно решение задачи параметрической оптимизации.

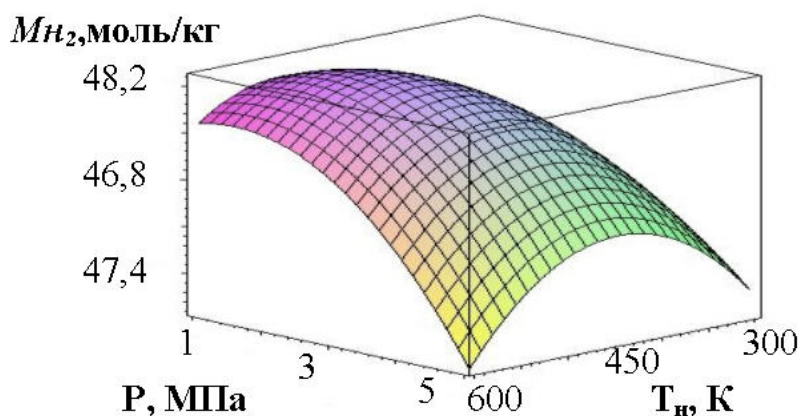


Рис. 1 – Зависимость выхода водорода от начальной температуры и давления в системе

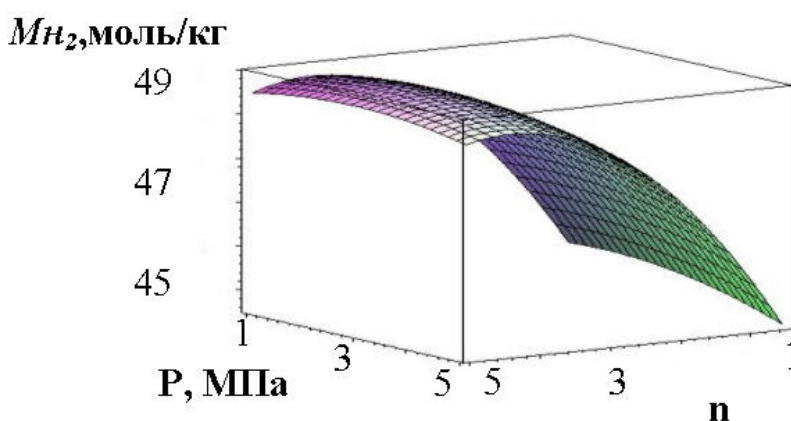


Рис. 2 – Зависимость выхода водорода от соотношения гидридов и давления в системе

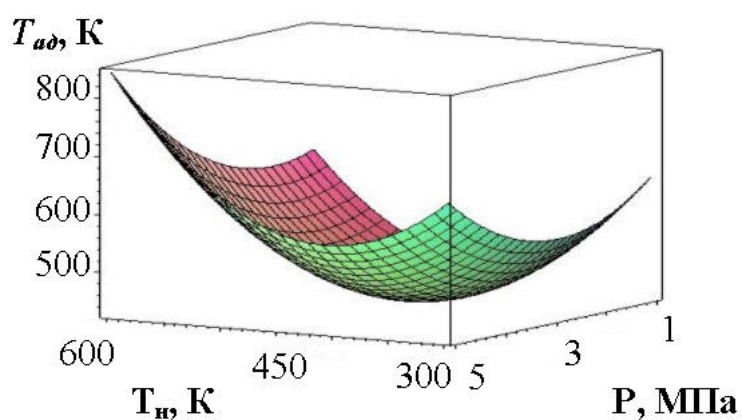


Рис. 3 – Зависимость адиабатической температуры процесса генерации водорода от начальной температуры и давления в системе

Характеристики процесса генерации водорода с использованием СВС-реакций

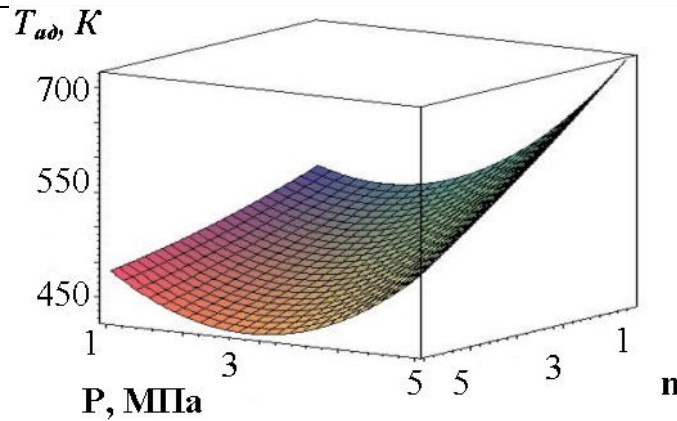


Рис. 4 – Зависимость адиабатической температуры процесса генерации водорода от соотношения гидридов и давления в системе

Решение этой задачи целесообразно осуществлять методом Филлипса, что сводится к нахождению корней системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial y_1(x_1)}{\partial x_1} = 0,14 - 0,78x_1 - 0,19x_2 - 0,25x_3 = 0; \\ \frac{\partial y_1(x_2)}{\partial x_2} = -0,21 - 0,54x_2 - 0,19x_1 + 0,17x_3 = 0; \\ \frac{\partial y_1(x_3)}{\partial x_3} = 2,24 - 3,32x_3 - 0,25x_1 + 0,17x_2 = 0. \end{cases} \quad (15)$$

Корнями системы уравнений (15) являются: $x_1 = 0,02$, $x_2 = -0,19$, $x_3 = 0,67$. Таким образом максимальное значение выхода водорода обеспечивается при следующих значениях параметров системы: $T_n \approx 453$ К, $P \approx 2,62$ МПа, $n \approx 4,26$, при этом $T_{ad} \approx 509$ К.

Выводы. Представлены результаты имитационного моделирования процесса выделения водорода в СХП с использованием СВС интерметаллидов из смеси AlH_3 и LiAlH_4 . Получены регрессионные модели массового содержания водорода и адиабатической температуры реакции при выделении водорода данным способом, а также определены оптимальные значения начальной температуры и давления для получения водорода данным способом. Результаты имитационного моделирования представляют интерес для определения технологических параметров использования СВС в СХП водорода, которые определяют уровень ПВО данных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии. - М.: 1975. - С. 174 - 188.
2. Кривцова В.И., Грушко А.И. термодинамический анализ процессов выделения водорода в системах хранения и подачи на основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза интерметаллидов // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: АГЗУ, 2006. – Вып. 19. – С.83-89.
3. Трусов Б.Г. Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация.- М.:МГТУ, Дисс. докт. техн. наук, 1984. - 292с.
4. Хартман К., Лецкий Э., Шефер В. и др. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов .- М.: Мир,1977.- 552 с.
5. Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1980. – 280 с.
6. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: В 2-х т. /Пер. с англ. – М.: Мир, 1980.- Т.1. – 610 с.
7. Найбороденко Ю.С, Лавренчук Г.В., Филатов В.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез аллюминидов // Порошковая металлургия. - 1982. -№12.-С. 4-7.