

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Национальный исследовательский университет «МЭИ»

На правах рукописи

МИНКО КОНСТАНТИН БОРИСОВИЧ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
СОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В ТВЕРДОФАЗНЫХ  
СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА**

Специальность 01.04.14 — Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник  
Артемов Валерий Иванович

Москва — 2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОБМЕНА В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА .....	11
1.1. Основные уравнения математической модели .....	11
1.2. Пакет прикладных программ ANES .....	14
ГЛАВА 2. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ВОДОРОДОПОГЛОЩАЮЩИХ СРЕДАХ .....	16
2.1. Общие закономерности взаимодействия СНВ с водородом .....	16
2.2. Эффективная теплопроводность пористых сред .....	22
2.3. Гидравлическое сопротивление в пористых средах при малых числах Рейнольдса .....	35
2.4. Теплообмен в пористых средах при малых числах Рейнольдса .....	46
2.5. Выводы .....	58
ГЛАВА 3. ГИДРОДИНАМИКА И ТЕПЛОМАССОБМЕН В ЗАСЫПКАХ ИЗ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ .....	60
3.1. Моделирование свободно насыпанного слоя частиц .....	60
3.2. Расчет эффективной теплопроводности засыпок из сферических частиц .....	65
3.3. Расчет гидродинамических полей в слоях сферических частиц .....	69
3.3.1. Тестовый расчет .....	69
3.3.2. Гидравлическое сопротивление упорядоченных упаковок и свободно насыпанных слоев из сфер одинакового диаметра .....	72
3.3.3. Гидравлическое сопротивление в свободно насыпанных слоях из сфер с заданной функцией распределения частиц по диаметрам .....	83
3.3.4. Выбор расчетной сетки и определение требуемого количества узлов для расчета гидравлического сопротивления слоев из сферических частиц .....	86
3.4. Расчет температурных полей в упаковках из сферических частиц .....	88
3.4.1. Тестовый расчет и определение требуемого количества узлов для расчета температурных полей .....	88
3.4.2. Выбор расчетной сетки и определение требуемого количества узлов для расчета теплообмена в упаковках из сферических частиц .....	90
3.4.3. Теплообмен в упаковках из сфер одинакового диаметра .....	91
3.5. Расчет массоотдачи в упаковках из сферических частиц .....	99
3.6. Выводы .....	105

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ (ДЕСОРБЦИИ) ВОДОРОДА В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА.....	107
4.1. Замыкающие соотношения математической модели.....	107
4.2. Результаты моделирования десорбции водорода в аккумуляторе РХО-1 ОИВТ РАН .....	111
4.2.1. Описание конструкции реактора РХО-1 .....	111
4.2.3. Результаты численного моделирования процессов десорбции водорода в аккумуляторе РХО-1 .....	113
4.3. Результаты моделирования десорбции водорода в аккумуляторе РХО-3 ОИВТ РАН .....	115
4.3.1. Описание конструкции реактора РХО-3 и экспериментальных данных ОИВТ РАН.....	115
4.3.2. Результаты численного моделирования процессов десорбции водорода в аккумуляторе РХО-3 .....	120
4.4. Результаты моделирования десорбции водорода в аккумуляторе РХ-1 ОИВТ РАН при различных схемах подвода греющего теплоносителя.....	134
4.4.1. Описание конструкции реактора РХ-1 и экспериментальных данных ОИВТ РАН.....	134
4.4.2. Результаты численного моделирования процессов десорбции водорода в аккумуляторе РХ-1 .....	138
4.4.3. Анализ энергозатрат для обеспечения заданного режима десорбции водорода.....	144
4.4.4. Подогрев картриджей смесью пропиленгликоль-вода .....	147
4.5. Результаты моделирования сорбции водорода из смеси газов в аккумуляторе РХОП-1 ОИВТ РАН.....	154
4.5.1. Описание конструкции реактора РХОП-1 и экспериментальных данных ОИВТ РАН.....	154
4.5.2. Результаты численного моделирования процессов сорбции водорода в аккумуляторе РХОП-1 ОИВТ РАН.....	158
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	166
Список литературы. ....	169

## ВВЕДЕНИЕ

Аккумуляция, транспортировка и хранение энергии являются важными прикладными проблемами. Одним из перспективных способов их решения является использование водорода в качестве универсального энергоносителя. Данный выбор обусловлен рядом преимуществ, главными из которых являются экологическая безопасность водорода, поскольку продуктом его сгорания является вода, исключительно высокая удельная теплота сгорания (143 МДж/кг), практически неограниченные ресурсы для его производства [1-3]. Однако в настоящее время новые технологии производства водорода, способы его хранения и транспортировки, которые рассматриваются как перспективные для «водородной энергетики», находятся на стадии опытных разработок и лабораторных исследований, что в значительной мере сдерживает масштабное применение водорода в энергетике [4].

В диссертации рассматриваются вопросы, связанные с хранением и очисткой водорода с использованием интерметаллических соединений (ИМС) в качестве сплавов-накопителей водорода (СНВ) [5]. Хотя данный способ является далеко не единственным [6,7], он обладает рядом преимуществ и может найти свою «экономическую нишу». Главными достоинствами твердофазных систем хранения водорода являются их компактность и высокая безопасность. Благодаря последнему их использование в системах топливообеспечения автономных энергоустановок на базе топливных элементов (ТЭ), развитие которых является одним из основных направлений современных разработок по использованию водорода в малой энергетике [3,8,9], предпочтительно по сравнению с другими способами хранения водорода. Способность некоторых ИМС селективно и обратимо поглощать большие объемы водорода с образованием гидридных фаз, сильная зависимость равновесного давления от температуры позволяют

создавать на их основе разнообразные устройства, находящие все более широкое применение в современной и перспективной технике [6,10-22]. Активные исследования и разработки последних десятилетий в этой области привели к созданию эффективных СНВ для широкого диапазона рабочих температур и давлений [5,23].

В технических устройствах металлогидриды находятся в виде порошкообразных засыпок с размерами твердых частиц  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  м. Большие тепловые эффекты процессов сорбции/десорбции, низкая эффективная теплопроводность и проницаемость аккумулирующей среды оказываются в числе важнейших факторов, отрицательно влияющих на динамику процессов массообмена в объеме металлогидридной засыпки. Поэтому задача обеспечения благоприятных условий для интенсификации массообмена в среде аккумулирования является весьма актуальной при создании устройств с заданными характеристиками.

На практике исходный относительно недорогой технический водород всегда загрязнен газообразными неадсорбируемыми примесями, которые могут отравлять поверхность частиц ИМС, ухудшая поглощающие свойства. Даже так называемые пассивные примеси (азот, углекислый газ, инертные газы) хотя и не отравляют сплав, тем не менее, накапливаясь в объеме реактора, подавляют реакцию сорбции водорода. В случае использования металлогидридных систем для очистки водорода воздействие примесей на процессы сорбции становится определяющим [24].

При проектировании металлогидридных устройств особая роль отводится методам математического моделирования, которые позволяют снизить материальные и временные затраты по сравнению с многовариантными экспериментальными исследованиями. На основе результатов численных экспериментов можно лучше понять суть физических процессов, протекающих в устройствах, оптимизировать конструкции и выбрать наилучшие режимные параметры.

Вследствие сложности физико-химических процессов в активном объеме металлгидридного аккумулятора, математические модели, описывающие теплофизические и гидравлические свойства аккумулирующей среды, кинетику реакций сорбции/десорбции водорода, теплообмен между газовой и твердой фазами, пока еще недостаточно надежны. Именно поэтому изучение процессов тепломассопереноса в рассматриваемых средах и создание надежных математических моделей для их описания приобретают первостепенное значение при разработке эффективных систем очистки и аккумулирования водорода. Перечисленные обстоятельства обуславливают актуальность темы диссертации.

Данная работа является продолжением исследований, начатых в [24-37].

Целями работы являются:

1. Получение замыкающих соотношений для математической модели пористой среды [24, 26-37] методом прямого численного моделирования процессов гидродинамики и тепломассообмена в модельных пористых средах.
2. Верификация математической модели на основе численных исследований процессов тепломассопереноса в режимах сорбции/десорбции водорода применительно к конструктивно различным типам металлгидридных аккумуляторов (реакторов) и сравнения результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными.
3. Анализ полученных данных; выработка рекомендаций по оптимизации конструкций и режимов работы металлгидридных аккумуляторов.

По теме диссертации опубликовано семь работ [38-44].

Основные результаты работы были представлены на XVII Школе-семинаре молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А. И. Леонтьева (Жуковский, 2009 г.), Восемнадцатой международной

научно-технической конференции студентов и аспирантов НИУ МЭИ (Москва, 2012 г.), Национальной конференции «Повышение эффективности, надежности и безопасности работы энергетического оборудования ТЭС и АЭС» (Москва, 2012 г.).

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем диссертации составляет 176 страниц, включая 128 рисунков, 10 таблиц, и библиографию, содержащую 148 наименований.

В первой главе приведено краткое описание трехмерной математической модели процессов тепломассопереноса в пористых системах хранения и очистки водорода. Подчеркнуто, что для ее «замыкания» требуются дополнительные модельные соотношения, описывающие проницаемость пористой структуры, межфазный теплообмен, удельную межфазную поверхность, кинетику фазовых переходов, термодинамические свойства и эффективные коэффициенты переноса для газовой и твердой фаз.

Во второй главе коротко изложены общие закономерности взаимодействия СНВ с водородом. Приведен обзор работ, посвященных исследованию эффективной теплопроводности, проницаемости и межфазной теплоотдачи в пористых средах. Отмечены существующие противоречия в рекомендуемых соотношениях для расчета этих характеристик. Сформулирован вывод о возможности получения замыкающих соотношений на основе прямого численного моделирования процессов гидродинамики и теплообмена в пористой среде.

Третья глава посвящена прямому численному моделированию процессов гидродинамики и тепломассообмена в слоях сферических частиц. В разделе 3.1 приведено описание разработанного алгоритма формирования свободно насыпанных слоев из сферических частиц. Исследовано влияние функции распределения частиц по размерам на пористость полученных гетерогенных сред. В разделе 3.2 представлены результаты расчетов эффективной теплопроводности в таких системах без учета кнудсеновских

эффектов. На примере засыпки с функцией распределения, характерной для порошков из частиц ИМС, показана правомерность использования формулы Бруггеманна для расчета эффективной теплопроводности пористой среды при большом различии между теплопроводностями образующих систему фаз. Раздел 3.3 содержит результаты моделирования процессов гидродинамики для широкого класса пористых сред от различных упорядоченных структур из сферических частиц до свободно насыпанных слоев из сфер с заданной функцией распределения по размерам. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при одних и тех же значениях пористости и характерных размеров частиц течение в упорядоченных структурах обладает более низким гидравлическим сопротивлением. Полученные данные о гидравлическом сопротивлении засыпок из сфер одного диаметра и сфер с заданной функцией распределения по размерам совпадают с рекомендуемыми в литературе при надлежащем выборе характерного размера. В разделе 3.4 приведены результаты моделирования процессов теплообмена в упорядоченных структурах из сферических частиц. Показано, что при малых числах Рейнольдса вследствие теплопроводности в газе перед фронтом засыпки формируется протяженный неизотермический слой, без учета которого определение числа Нуссельта по данным эксперимента может оказаться некорректным. Получены значения предельных чисел Нуссельта для различных типов упорядоченных структур. Расчеты для условий, реализуемых в системах хранения и очистки водорода, показали, что равенство температур газовой и твердой фаз выполняется с хорошей точностью. В разделе 3.5 приведены результаты моделирования сорбции водорода в упорядоченных структурах. Показано отсутствие диффузионного ограничения при сорбции водорода из газовой смеси. В разделе 3.6 сформулированы основные выводы по данной главе.

В четвертой главе представлены результаты численных исследований процессов сорбции/десорбции водорода применительно к конструктивно



различным типам металлгидридных реакторов, разработанных в ОИВТ РАН [8,45,46]. В разделе 4.1 представлены замыкающие соотношения математической модели, модифицированные на основании результатов прямого численного моделирования процессов гидродинамики и теплообмена в слоях сферических частиц. В разделах 4.2, 4.3 приводятся результаты моделирования процессов десорбции в металлгидридных реакторах при условии ограничения расхода на выходе. В качестве СНВ использовались сплавы типа  $AB_5$  (А – редкоземельный элемент, В – не образующий гидроида переходный элемент, обычно никель или кобальт) с надежными экспериментально измеренными Р-С-Т диаграммами (диаграмма давление – состав – температура) и подробными экспериментальными данными. Проведенное сравнение с имеющимися опытными данными продемонстрировало хорошее согласие. В разделе 4.4 приведены результаты расчета процессов в реакторе, работающем в системе «металлогидридный аккумулятор – топливный элемент». Между экспериментальными данными о динамике изменения давления в системе и результатами расчета наблюдается значительное рассогласование, возможной причиной которого является недостаточная точность измеренных Р-С-Т диаграмм. Подобрана «опорная» Р-С-Т диаграмма. Ее различие с имеющимися экспериментальными зависимостями не значительно и находится в пределах возможной погрешности измерений. Используя подобранную изотерму равновесного давления, предложены варианты оптимизации конструкции. В разделе 4.5 приведены результаты моделирования реактора проточного типа, предназначенного для очистки водорода. Результаты расчета хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. На основе анализа полученных данных выработаны рекомендации по оптимизации конструкции.

В заключении сформулированы основные результаты работы и выводы.

Автор выражает благодарность сотрудникам каф. ИТФ МЭИ д.т.н. Янькову Г. Г., к.т.н. Лазареву Д. О. за помощь в работе и полезные обсуждения полученных результатов, сотрудникам лаборатории водородных энергетических технологий ОИВТ РАН д.ф.-м.н. проф. Малышенко С. П., к.ф.-м.н. с.н.с. Дуникову Д. О., с.н.с. Борзенко В. И. и асп. Блинову Д. В. за предоставленные экспериментальные данные и полезные обсуждения результатов, а также сотрудникам научной группы д.т.н. проф. Свиридова В. Г. за предоставленную возможность расчета ресурсоемких задач на сорокавосьмиядерном компьютере.

# ГЛАВА 1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССООБМЕНА В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

## 1.1. Основные уравнения математической модели

В качестве основных уравнений математической модели в данной работе используются дифференциальные уравнения механики гетерогенной среды в приближении взаимопроникающих континуумов [47]. Этот подход удобен тем, что позволяет единообразно описать процессы тепломассопереноса внутри твердой, газообразной и пористых зон и достаточно просто реализовать условия сопряжения на поверхностях, ограничивающих указанные зоны. Применительно к различным системам хранения и очистки водорода данный подход активно использовался и развивался на кафедре инженерной теплофизики НИУ МЭИ [24-37]. Данная работа является продолжением ранее выполненных работ. Далее коротко приведем описание модели и принятые допущения.

Математическое описание 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, одним из которых является водород. Твердая фаза неподвижна и состоит из непроницаемых структур (стенки реактора и охлаждающих каналов и т.п.), пористых «пассивных» структур (перфорированные стенки), не поглощающих водород, и «активных» структур (слои частиц интерметаллида). Изменение объема твердой фазы в процессе сорбции не учитывается.

Принято также, что:

- термодинамические свойства каждого компонента газовой фазы отвечают уравнению состояния совершенного газа; смесь газов – идеальная;

- изобарные теплоемкости компонентов газовой смеси являются величинами постоянными;

- работа сжатия, вязкая диссипация в газовой фазе и перенос теплоты излучением пренебрежимо малы.

Ниже приведены дифференциальные уравнения математической модели в декартовой системе координат, записанные для каждой фазы:

Для твердой фазы:

- уравнение сохранения массы

$$(1 - \varepsilon)\rho_s^0 \frac{d\tilde{X}}{dt} = \frac{M_{Me}}{M_H} \dot{m}; \quad (1.1)$$

- уравнение сохранения энергии

$$(1 - \varepsilon)\rho_s^0 c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla \cdot [(1 - \varepsilon)\lambda_s^* \nabla T_s] + \alpha_{sg} A_{sg} (T_g - T_s) + \dot{m} [\Delta H_{sg} + c_{p,H}^s (T^* - T_s)]. \quad (1.2)$$

Для газовой фазы:

- уравнение сохранения массы  $j$ -го компонента

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_g^0 x_j) + \nabla \cdot (\varepsilon \rho_g^0 \vec{w}_g x_j - \varepsilon \rho_g^0 D_j^* \nabla x_j) = -\dot{m}_j x_j, j = 1 \dots N, \quad (1.3)$$

$\dot{m}_1 = \dot{m}(\text{водород}), \dot{m}_j = 0, j \neq 1(\text{примесные газы});$

- уравнение сохранения импульса в проекции на ось  $i$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_g^0 w_{g,i}) + \nabla \cdot (\varepsilon \rho_g^0 w_{g,i} \vec{w}_g - \varepsilon \mu_g^* \nabla w_{g,i}) = -\varepsilon (\nabla p)_i - \varepsilon \frac{\mu_g^*}{k} w_{g,i} + \varepsilon \rho_g^0 g_i, \quad i = x, y, z; \quad (1.4)$$

- уравнение сохранения энергии

$$\varepsilon \rho_g^0 c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial t} + (\varepsilon \rho_g^0 \vec{w}_g c_{p,g} - \varepsilon \rho_g^0 \sum_{j=1}^N c_{p,j} D_j^* \nabla x_j) \nabla T_g = \nabla \cdot (\varepsilon \lambda_g^* \nabla T_g) + \alpha_{sg} A_{sg} (T_s - T_g) - \dot{m} c_{p,H}^g \cdot (T^* - T_g). \quad (1.5)$$

Здесь  $\varepsilon$  — пористость,  $\rho^0$  — истинная плотность фазы (кг/м<sup>3</sup>),  $\tilde{X}$  — число молей связанного водорода в одном моле металла,  $M_{Me}$  — молекулярная масса металла (кг/моль),  $M_H$  — молекулярная масса атомарного водорода (кг/моль),  $\dot{m}$  — объемная мощность источника массы

водорода ( $\text{кг}/(\text{м}^3\text{с})$ ),  $c_p$  — удельная изобарная теплоемкость фазы ( $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ),  $T$  — температура фазы ( $\text{К}$ ),  $\lambda^*$  — эффективная теплопроводность фазы ( $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ),  $p$  — давление ( $\text{Па}$ ),  $\alpha_{sg}$  — коэффициент межфазной теплоотдачи ( $\text{Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ ),  $c_{p,H_2}^g, c_{p,H_2}^s$  — теплоемкость водорода в газовом и твердофазном состояниях ( $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ),  $\vec{w}_g$  — вектор осредненной скорости газа в порах ( $\text{м}/\text{с}$ ),  $D_j^*$  — эффективный коэффициент диффузии  $j$ -ого компонента смеси ( $\text{м}^2/\text{с}$ ),  $x_j$  — массовая концентрация  $j$ -ого компонента смеси,  $A_{sg}$  — удельная межфазная поверхность ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ ),  $k'$  — проницаемость ( $\text{м}^2$ ),  $\Delta H_{sg} = -\Delta H = H_{g,H_2}^*(T^*) - H_{s,H}^*(T^*)$  — теплота фазового перехода водорода из газообразного состояния в твердое ( $\text{Дж}/\text{кг}$ ),  $\mu^*$  — эффективная динамическая вязкость ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ ),  $g_i$  — проекция ускорения свободного падения на  $i$ -ю ось ( $\text{м}/\text{с}^2$ ),  $T^*$  — температура фазового равновесия при равновесном давлении ( $\text{К}$ ). Индексы «g» и «s» относятся к газовой и твердой фазам соответственно, а индекс «gs» — к межфазной поверхности.

Для численного решения уравнений (1.1)—(1.5) используется метод «сквозного» счета [48] по всей расчетной области, содержащей газовую ( $\varepsilon = 1$ ), проницаемые пористые ( $0 < \varepsilon < 1$ ) и непроницаемые ( $\varepsilon = 0$ ) зоны (подобласти). В рамках этого метода условия сопряжения по потокам массы, импульса и энергии на границах указанных зон выполняются автоматически. В газовой и непроницаемой зонах в уравнениях (1.1-1.5) соответствующие «обменные» члены равняются нулю, в пористой зоне пренебрежимо малыми по сравнению с трением в порах оказываются вязкие члены, обусловленные деформациями осредненной скорости.

Описанная выше система дифференциальных уравнений дополняется граничными и начальными условиями. Конкретный вид граничных условий определялся параметрами моделируемого реактора и режима его работы.

Для решения уравнений (1.1) - (1.5) необходимы дополнительные данные по межфазному теплообмену, проницаемости гетерогенной среды,

пористости, удельной межфазной поверхности, кинетике процессов сорбции/десорбции. Подробное обсуждение используемых замыкающих соотношений приведено в четвертой главе настоящей диссертации.

## **1.2. Пакет прикладных программ ANES**

Результаты исследований, представленные в диссертации, получены с использованием параллельной версии пакета прикладных программ ANES [49-51], развиваемого на кафедре инженерной теплофизики НИУ МЭИ. В рамках диссертационной работы пакет ANES использовался как удобная и универсальная программная среда, ориентированная на численное решение системы многомерных нестационарных уравнений переноса, описывающих совокупность процессов в гетерогенных средах. Не вдаваясь в подробности архитектуры ANES отметим, что она во многом аналогична архитектуре известных CFD-пакетов PHOENICS [52], FLUENT [53] и др. Для численного решения уравнений переноса используется консервативный метод контрольного объема, итерационная процедура нахождения согласованных полей скорости и давления основана на методе SIMPLE [48] и его модификациях.

Возможности пакета ANES значительно шире использованных в рамках диссертации. Обсуждение этих особенностей не входит в задачу данной работы, поэтому отметим лишь две особенности, важные для пользователей пакета ANES.

1. Пакет ANES с самого начала разрабатывался как исследовательский код и поэтому в значительно большей степени, чем упомянутые выше универсальные CFD-коды, открыт для реализации новых и сложных математических моделей.

2. Пакет ANES постоянно верифицируется на различных задачах. В этом процессе, в частности, значительную роль играют магистры кафедры

инженерной теплофизики, использующие пакет ANES в своих магистерских диссертациях, курсовых проектах и типовых расчетах.

В результате в течение года с помощью ANES решается 2-3 десятка разнообразных задач вычислительной гидродинамики. Это обстоятельство позволяет с уверенностью утверждать, что, по крайней мере, функциональное ядро пакета в достаточной степени верифицировано.

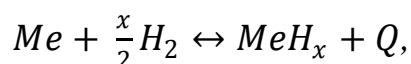
Расчет ресурсоемких задач производился на 64 ядерном кластере НИУ МЭИ и 48 ядерном компьютере кафедры инженерной теплофизики НИУ МЭИ.

## ГЛАВА 2. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ВОДОРОДОПОГЛОЩАЮЩИХ СРЕДАХ

### 2.1. Общие закономерности взаимодействия СНВ с водородом

В середине XIX века Томасом Грэмом впервые было осуществлено обратимое гидрирование с использованием палладия. Сотни открытых позже соединений [54] обладают свойством, аналогичным свойству палладия, а именно избирательно поглощать большое количество водорода при одних внешних условиях, а затем при изменении внешних условий выделять водород. Первая работа, изучающая способность интерметаллического соединения (ИМС) ZrNi взаимодействовать с водородом с образованием гидридной фазы, появилась в 1958 г. [55]. Но лишь в начале 70-х годов прошлого столетия исследования «низкотемпературных» ИМС, проводившиеся фирмами «Philips» [56] и «Brookhaven National Laboratory» [57], стимулировали активные работы по их исследованию в качестве перспективных СНВ. С тех пор появились сотни работ, посвященных различным вопросам твердофазного хранения водорода. Значительная часть работ по тематике «водород в металлах» систематизирована в [58]. Современный обзор используемых и перспективных СНВ можно найти в работах [7,23,59]. Далее коротко рассмотрим общие закономерности взаимодействия СНВ с водородом, используемые в настоящей диссертации.

Реакция образования гидридов и их диссоциации может быть записана в виде:

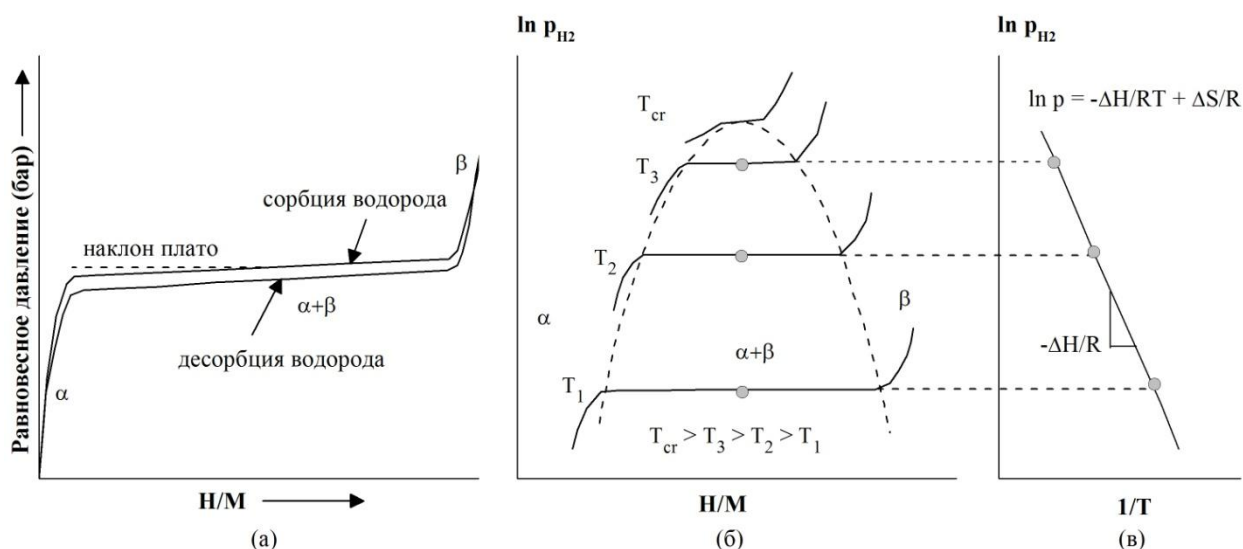


где Q – тепловой эффект реакции (Дж/(моль H<sub>2</sub>)).

Тепловой эффект реакции Q зависит от физических свойств гидрида и может быть определен калориметрическим методом. Его величина для известных гидридов колеблется в довольно широких пределах от 16 до 200



(кДж/(моль H<sub>2</sub>)) [58]. Основные аспекты взаимодействия ИМС с водородом и возникающие при этом особенности схематично отражены на рис. 2.1.



**Рис. 2.1. Особенности взаимодействия ИМС с водородом. а – изотермы, показывающие наклон «плато» и явление гистерезиса, возникающие в реальных системах; б – идеализированная P – C – T диаграмма; в – зависимость давления на «плато» от температуры**

Изотермы равновесного давления изображены на рис. 2.1б. На них можно выделить несколько областей. Первая область соответствует растворению водорода в матрице ИМС (образованию  $\alpha$ -фазы) и характеризуется тем, что концентрация водорода  $\sim p_{H_2}^{1/2}$  (закон Генри-Сивертса). При этом атомы водорода распределены по пустотам металлической матрицы, сохраняющей исходную структуру с небольшим увеличением объема. После достижения некоторой концентрации начинает образовываться гидридная фаза ( $\beta$ -фаза). На данном этапе в системе существуют три фазы и два компонента. В соответствии с правилом фаз Гиббса, при заданной температуре система в состоянии равновесия имеет строго определенное давление, что характеризуется наличием «плато» на изотермах равновесного давления (рис. 2.1б). Более высоким температурам соответствуют более высокие значения давлений на «плато». При температурах, превышающих критическую, «плато» отсутствует и происходит непрерывный переход от истинного раствора к гидридной фазе переменного

состава. Зависимость давления «плато» от температуры для большинства сплавов соответствует уравнению Вант-Гоффа (рис. 2.1в):

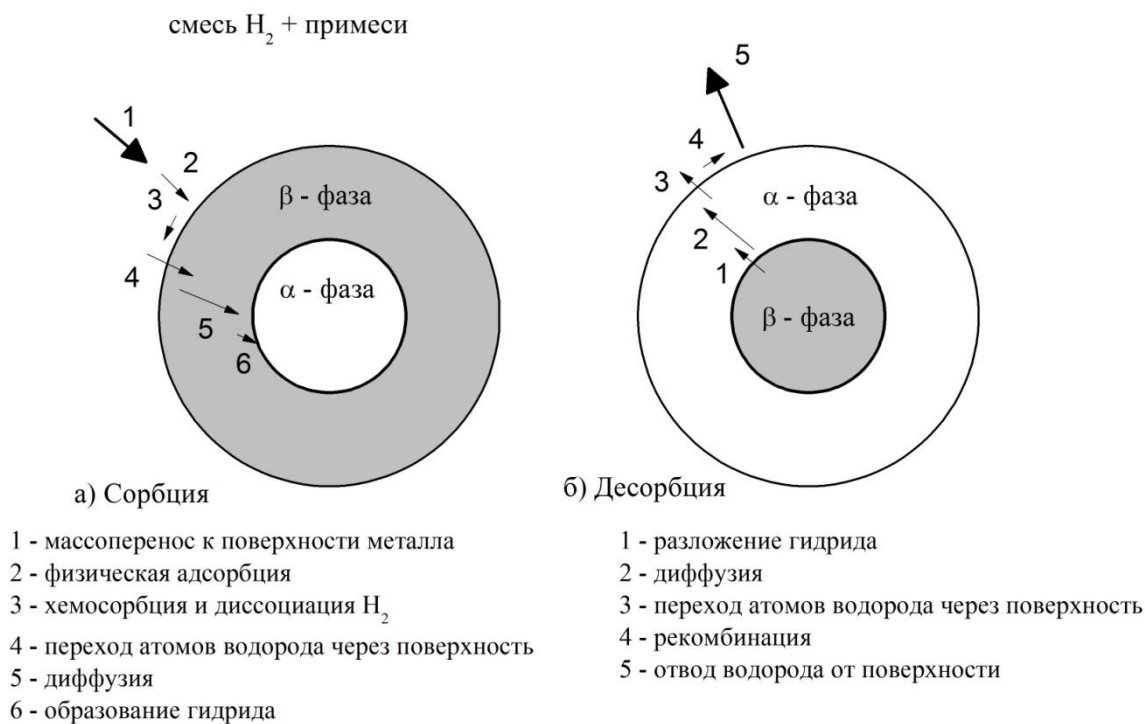
$$\ln p_{H_2} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (2.1)$$

где  $\Delta H$  (тепловой эффект реакции) и  $\Delta S$  (изменение энтропии) отнесены к одному молю молекулярного водорода  $H_2$ .

При сопоставлении результатов измерения в реальных системах и расчетов по соотношению (2.1) наблюдается разумное согласие. При дальнейшем увеличении давления происходит изменение состава гидридной фазы. Более подробный обзор вопросов по термодинамике гидридов можно найти в [58].

Правая граница «плато» (2.1б) определяет максимальное количество обратимо поглощаемого и выделяемого водорода. Изотермы равновесного давления, представленные на рис. 2.1б, идеализированы. В реальных системах возникает ряд важных отличий (рис. 2.1а). Во-первых, для многих систем наблюдается явление «гистерезиса» (отличие равновесного давления при фиксированной величине Н/М в режимах сорбции и десорбции). Температурная зависимость «гистерезиса» различна для различных систем. Во-вторых, у «плато» есть некоторый наклон. Принято считать, что наклон «плато» связан с различного рода неоднородностями, такими как неоднородность микроструктуры, сегрегация примесей, наличие градиентов температуры и многими другими [6].

Кинетика взаимодействия «металл-водород» исследована значительно хуже, чем равновесные аспекты. При взаимодействии ИМС с водородом можно выделить несколько стадий, схематично представленных на рис. 2.2 [60, 61].



**Рис.2.2. Стадии взаимодействия ИМС с водородом**

Как показали исследования процессов сорбции водорода ИМС, ряд закономерностей является общим для всех соединений. Для быстрого поглощения максимального количества водорода сплав должен применяться в виде активированного порошка с хорошо развитой поверхностью. Активация материала достигается предварительным измельчением сплава в специальных мельницах и длительной выдержкой кусочков или слитков в водороде при давлении в несколько мегапаскалей с применением термораскачки. Интерметаллид в процессе многократного гидрирования - дегидрирования разрушается и уже после 10 - 15 циклов представляет мелкодисперсную систему, при этом средние размеры частиц для разных сплавов могут варьироваться в пределах  $10^{-6} \div 10^{-4}$  м. Использование высокоактивированного материала способствует достижению высоких скоростей реакций. Рассмотрим основные стадии при сорбции водорода. Основные стадии десорбции во многом похожи и являются обратными соответствующим стадиям при сорбции водорода.

Массоперенос к поверхности металла, строго говоря, не является одной из стадий при взаимодействии ИМС с водородом. Он является внешним процессом по отношению к данному взаимодействию и во многом определяется условиями, при которых он протекает (состав смеси, характеристики используемого порошка из частиц ИМС, конструкционные особенности и так далее). Однако при абсорбции водорода активированными СНВ массоперенос в газовой фазе может ограничивать скорость взаимодействия, так как реакции в этом случае протекают быстро.

Процессы на поверхности СНВ могут играть очень важную роль. Все гидридообразующие металлы [58], за исключением палладия, имеют даже большее сродство к кислороду, чем к водороду, и обычно покрыты окисной пленкой. Такие пленки часто являются хорошими защитными покрытиями от проникновения реагирующего газа, однако после правильно проведенной активации они разрушаются. При некоторых сочетаниях параметров СНВ и условий проведения эксперимента хемосорбция, диссоциация водорода и переход атомов водорода из поверхностного слоя в приповерхностный могут выступать в качестве лимитирующих стадий, но, как правило, не являются таковыми. Авторы работы [60], сравнивая данные экспериментальных исследований динамики сорбции  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  и расчетов по разработанной ими модели, пришли к выводу, что на начальной стадии, когда толщина гидридной фазы невелика, сорбция водорода ограничивается хемосорбцией, в то время как для десорбции в качестве лимитирующего фактора выступает диффузия водорода в металле. Вопросы, связанные с поверхностными эффектами, все еще остаются плохо изученными.

Диффузия водорода сквозь слой гидрида и последующее его образование на поверхности раздела  $\alpha$  и  $\beta$  фаз – две стадии, которые чаще всего ограничивают скорость реакции, особенно при низкой температуре. Диффузия всегда сопровождается искажением кристаллической решетки СНВ. При образовании гидрида структура решетки может либо претерпевать

существенное изменение, либо сохранять свою исходную структуру (при этом существенно расширяясь – на 10-30%). Второй вариант характерен для многих интерметаллидов, а первый - для чистых металлов (хотя есть и исключения - палладий, церий). Так как второй вариант энергетически более выгоден, то скорость сорбции/десорбции ИМС как правило выше, чем у чистых металлов.

При различных сочетаниях параметров все вышеперечисленные факторы могут ограничивать кинетику реакции. Общую скорость реакции «металл-водород» будет определять стадия с наименьшей скоростью. Как уже упоминалось ранее, вопросы кинетики изучены недостаточно и общих универсальных подходов до сих пор не выявлено. Предложено значительное количество моделей, описывающих кинетику сорбции [5,62-70], большинство из которых является эмпирическими. Так как исследование кинетики реакций не является целью настоящей диссертации, ниже приведена одна из наиболее типичных и часто используемых моделей кинетики, рекомендованная для низкотемпературных ИМС типа АВ<sub>5</sub> [65]. Ее работоспособность применительно к сплавам, используемым в аккумуляторах ОИВТ РАН, проверена в [24–37].

В работе [65] предлагается описывать скорость обратимого взаимодействия СНВ с водородом следующими соотношениями:

- абсорбция

$$\frac{dX}{dt} = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{p}{p_{eq}}\right) (1 - X), \quad (2.2.)$$

- десорбция

$$\frac{dX}{dt} = -C_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \frac{p_{eq} - p}{p_{eq}} X, \quad (2.3)$$

где  $X$  - мольная доля материала, претерпевшего превращение,  $p$  и  $p_{eq}$  — давление водорода и равновесное давление, (атм),  $T$  — температура, (К),  $R$  — газовая постоянная, (Дж/(моль·К)). Для сплава LaNi<sub>5</sub> авторами [65] были рекомендованы следующие значения эмпирических коэффициентов  $C_a =$

59,187 1/с,  $C_d = 9,57$  1/с, энергии активации  $E_a = 21,170$  кДж/моль  $H_2$ ,  $E_d = 16,42$  кДж/моль  $H_2$ .

В зависимости от природы гидридообразующего металла или ИМС обратимая сорбция может быть реализована в широком диапазоне давлений и температур. С прикладной точки зрения можно условно разделить металлгидриды на три группы:

- 0 – 150 °С – низкотемпературные сплавы,
- 150 – 300 °С – среднетемпературные,
- выше 300 °С – высокотемпературные сплавы.

Данная работа посвящена исследованию процессов в металлгидридных реакторах с низкотемпературными сплавами типа  $AB_5$ .

## **2.2. Эффективная теплопроводность пористых сред**

Как упоминалось ранее, для улучшения динамики сорбции (десорбции) водорода СНВ используются в виде мелкодисперсных порошкообразных засыпок. Теплопроводность таких пористых структур, насыщенных водородом, значительно ниже, чем теплопроводность образующих их СНВ и составляет величину порядка 0,1 – 1 Вт/(м·К). Данное обстоятельство наряду со значительным тепловым эффектом реакции образования (разложения) гидрида и сильной зависимостью равновесного давления от температуры приводит к тому, что именно эффективная теплопроводность в таких системах чаще всего выступает в качестве лимитирующего фактора, ограничивающего скорость сорбции (десорбции) водорода. Поэтому для моделирования процессов в системах хранения и очистки водорода наличие надежных соотношений для расчета эффективной теплопроводности металлгидридных засыпок оказывается не менее важным, чем достоверные данные о зависимости равновесного давления от температуры и состава.

В связи с тем, что пористые среды нашли широкое применение в различных теплообменных устройствах, процессы переноса тепла в них

достаточно хорошо изучены. Накоплен значительный объем теоретических и экспериментальных данных. При отсутствии вынужденной конвекции перенос тепла в таких средах обычно характеризуют коэффициентом эффективной теплопроводности. Данный коэффициент является сложной функцией пористости, температуры, давления газа, заполняющего поры, морфологии засыпки, химического состава материала и газа и множества других факторов. По данной причине универсальные методы определения эффективной теплопроводности гетерогенных сред отсутствуют, и для каждого случая желательна проверка используемых соотношений.

Для засыпок из частиц СНВ наиболее подходящей моделью пористой среды является модель гетерогенного материала со структурой свободно насыпанного или слабоспеченного порошка. При тех параметрах, которые реализуются в рассматриваемых в данной работе системах хранения водорода, можно пренебречь теплопереносом механизмами излучения и свободной конвекции в порах [71]. Далее рассматривается влияние остальных факторов на эффективную теплопроводность указанных типов засыпок.

***Влияние структуры засыпки.*** Под структурой засыпки понимается ее механическая структура, то есть степень дисперсности, характер укладки частиц материала, форма, размер и особенности контактов между частицами. Естественно, что при наличии такого количества параметров трудно выявить влияние каждого из них, а тем более предложить общие закономерности для различных типов засыпок. Поэтому для каждого типа засыпок выделяют наиболее важные параметры. Для слоев со структурой свободно насыпанного или слабоспеченного порошка к таким параметрам можно отнести следующие: пористость, среднее число контактов частицы с соседними частицами, характерная площадь контакта между частицами, распределение частиц, образующих засыпку, по размерам. Далее коротко рассмотрим влияние каждого из этих параметров.

Пористость и среднее число контактов между частицами являются одними из важнейших параметров, влияющих на эффективную теплопроводность среды. Между этими параметрами, как правило, существует корреляция [72]. Чем более плотную структуру имеет засыпка, тем большее число контактов приходится на одну частицу. Хотя, как отмечают авторы [73], лучше учитывать влияние этих параметров по отдельности. Именно в этих областях вблизи зоны контакта между частицами плотность потока тепла имеет наивысшее значение (при условии, что теплопроводность твердых частиц из СНВ, образующего засыпку, значительно превосходит теплопроводность газа, заполняющего поровое пространство).

Если размер частиц, образующих засыпку, становится меньше некоторой величины, то значение эффективной теплопроводности начинает снижаться. Это связано с тем, что теплопроводность в поровом пространстве между частицами при определенных параметрах начинает зависеть от давления вследствие кнудсеновских эффектов. Характер этой зависимости будет обсуждаться ниже.

Площадь и термическое сопротивление контакта между частицами оказывает определяющее влияние на эффективную теплопроводность засыпки только в предельном случае, соответствующем вакуумированной засыпке. Это влияние изучено только качественно, так как указанные параметры практически невозможно проконтролировать. Но так как теплопроводность слоя из частиц интерметаллида при малом давлении в системе ( $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  бар) лежит в диапазоне  $\lambda_e = 10^{-3}$  -  $10^{-1}$  Вт / (м·К) [74-76] и мала по сравнению с эффективной теплопроводностью среды в случае более высоких “рабочих” давлений в металлгидридных аккумуляторах, то влиянием данных параметров, как правило, пренебрегают. Хотя, в недавно появившейся работе [77] была получена теплопроводность вакуумированной засыпки из сплава  $MmNi_{4,5}Al_{0,5}$   $\lambda_e \approx 0,15$  Вт/(м·К). Столь высокое значение



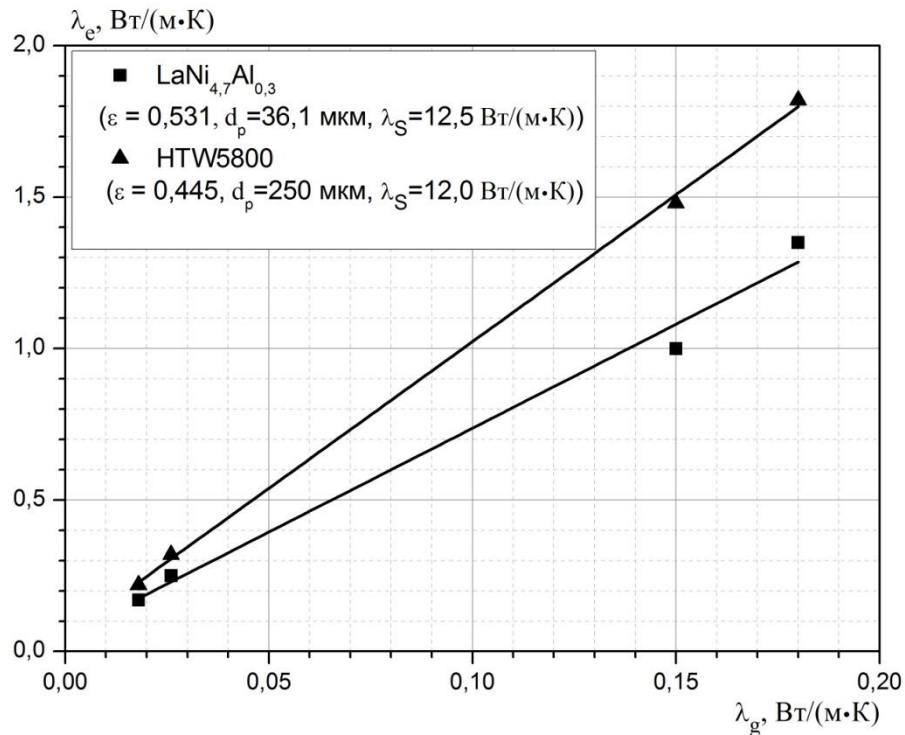
можно объяснить тем, что засыпка была слегка спрессована и структура дисперсной среды существенно отличалась от структуры свободно насыпанного порошка.

Заметим, что в большинстве экспериментальных работ, посвященных изучению процессов сорбции (десорбции) водорода, структура засыпок из частиц СНВ практически не контролировалась, а известным параметром являлась только пористость, реже определялось распределение частиц по размеру для сплава в неактивированном состоянии. Но, как отмечалось ранее, поглощение водорода металлами и металогидридами сопровождается “охрупчиванием” исходного материала и образованием монодисперсных порошков [74], что приводит к существенному изменению параметров засыпки после нескольких циклов зарядки/разрядки аккумулятора. Этот процесс продолжается до наступления предельного активированного состояния. Количество циклов, необходимых для полной активации сплава, изменяется в диапазоне от 5 - 20. Параметры активированного сплава измеряются редко. Недавно появились работы, например [72], в которых предпринята попытка численно смоделировать предельную структуру порошков из частиц интерметаллидов, возникающую в ходе многократной сорбции (десорбции).

#### ***Влияние теплопроводности фаз, образующих пористую среду.***

Экспериментально установлено, что при отношении теплопроводности твердой и газовой фаз  $\lambda_s / \lambda_g \gg 1$  теплоперенос в порошковом слое определяется в основном теплопроводностью газовой фазы [78]. Этот факт для засыпок из частиц интерметаллида подтвержден в работах [74]. Для исследуемых в этих работах систем отношение  $\lambda_s / \lambda_g$  менялось от  $10^2$ - $10^3$ . На рис. 2.3 представлены зависимости эффективной теплопроводности засыпок от теплопроводности газа-наполнителя, построенные по данным [74]. Графики относятся к порошку из  $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$  со средним диаметром частиц  $\bar{d}_p = 36,1$  мкм, пористостью  $\varepsilon = 0,531$  и теплопроводностью твердой фазы  $\lambda_s$

= 12,5 Вт / (м·К), а также к порошку НТW5800( $\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02}\text{V}_{0,43}\text{Fe}_{0,09}\text{Cr}_{0,05}\text{Mn}_{1,5}$ ) со средним диаметром частиц  $\bar{d}_p = 250$  мкм, пористостью  $\varepsilon = 0,445$  и теплопроводностью твердой фазы  $\lambda_s = 12,0$  Вт / (м·К)

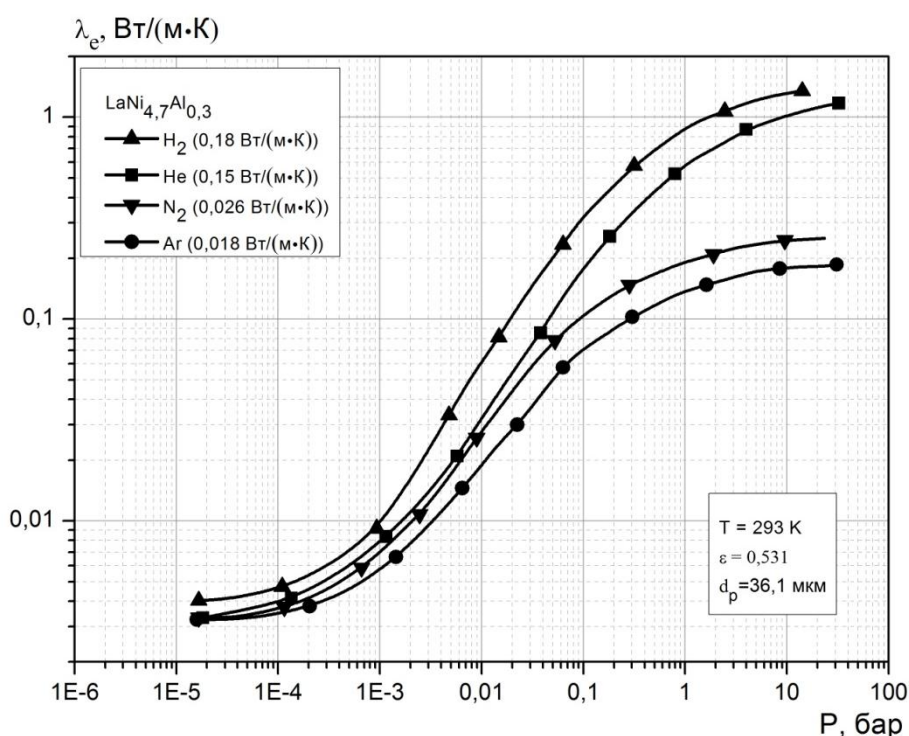


**Рис. 2.3. Зависимость эффективной теплопроводности засыпок из частиц интерметаллидов от теплопроводности газа наполнителя по данным работы [74]. Давление  $p = 10$  бар, температура  $T = 293$  К**

Можно отметить, что зависимость эффективной теплопроводности засыпки от теплопроводности газа-наполнителя практически линейная. Такая же зависимость получается и в некоторых теоретических моделях в предельном случае, когда  $\lambda_s / \lambda_g \gg 1$ . Так, например, известная формула Бруггемана для эффективной теплопроводности [79] при  $\lambda_s / \lambda_g \gg 1$  дает следующую линейную зависимость  $\lambda_e = \lambda_g / \varepsilon^3$ .

**Влияние давления в системе.** Как показывают многочисленные экспериментальные исследования [74,75,77,80-83], существует сильная зависимость эффективной теплопроводности  $\lambda_e$  от давления в системе, которая имеет характерный S-образный вид. Это объясняется тем, что длина свободного пробега молекул газа  $l_g$  при определенном сочетании параметров оказывается сопоставимой с характерным размером порового пространства

(как упоминалось ранее,  $d_{\text{pore}} = 1-10\text{мкм}$ ). Известно, что возрастание числа Кнудсена  $Kn = l_g/d_{\text{pore}}$  от значения  $\sim 0,01$  и выше влечет за собой изменение механизма теплопереноса в поровом пространстве от кондуктивного к свободномолекулярному. Границы диапазонов давлений, в которых реализуются различные механизмы теплопереноса (сплошная среда, переходный режим, свободномолекулярный поток), зависят от структуры засыпки и газа, заполняющего поры. Типичные зависимости эффективной теплопроводности от давления, полученные в работах [74,77] для различных сплавов и газов-наполнителей представлены на рис. 2.4-2.5.



**Рис. 2.4.** Зависимость эффективной теплопроводности сплава  $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$  от давления газа по данным работы [74]

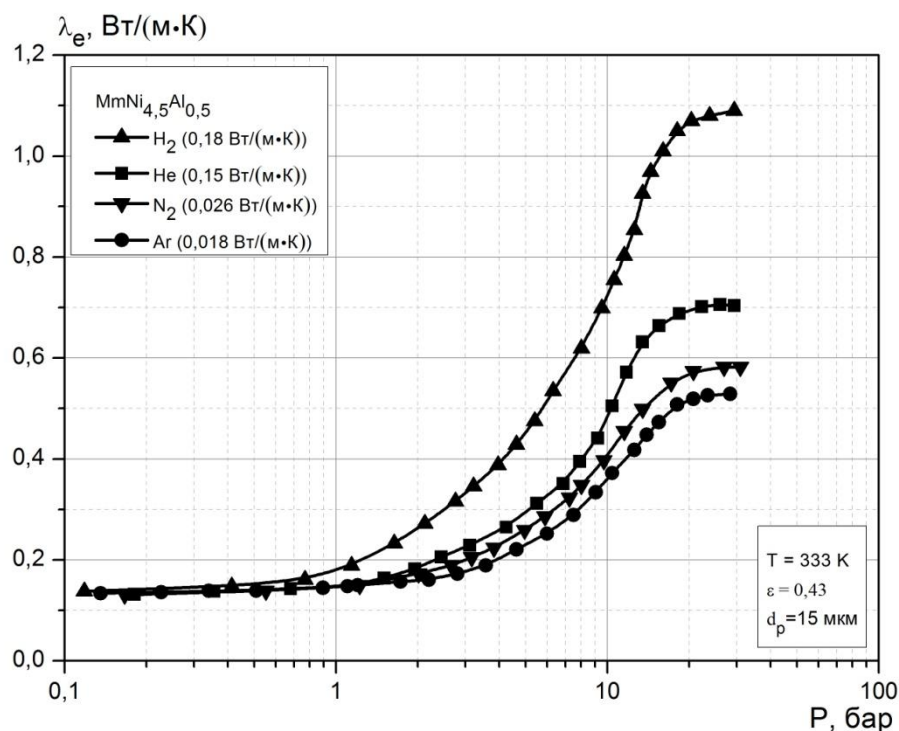


Рис. 2.5. Зависимость эффективной теплопроводности сплава  $MmNi_{4,5}Al_{0,5}$  от давления газа по данным работы [77]

**Влияние концентрации поглощенного водорода.** Данные о влиянии концентрации поглощенного водорода на эффективную теплопроводность системы крайне противоречивы. Так, в работе [84] была обнаружена линейная зависимость эффективной теплопроводности от концентрации водорода в СНВ. Однако в работе [74] авторы пришли к выводу, что эффективная теплопроводность напрямую не зависит от содержания водорода в металле, а ее увеличение в опытах обусловлено ростом равновесного давления при увеличении концентрации водорода в металле. В противоположность этим данным, в [85] обнаружено значительное снижение эффективной теплопроводности с увеличением концентрации водорода в сплаве, а в работе [86] влияние концентрации вовсе не выявлено. Одна из возможных причин столь сильного расхождения между результатами представленных работ может быть в том, что в них изучались порошки СНВ с различной внутренней структурой. Как упоминалось ранее, при увеличении

концентрации водорода в частицах СНВ происходит увеличение их объема (~ на 20%). Если состояние засыпки близко к свободно насыпанному слою, то увеличение объема не вызывает заметного изменения пористости среды, и увеличение концентрации в СНВ, сопровождаемое увеличением равновесного давления (наклон “плато” Р-С-Т диаграммы), оказывает косвенное влияние на эффективную теплопроводность засыпки вследствие увеличения теплопроводности газа с ростом давления в системе (уменьшением числа Кнудсена). Однако если объем засыпки фиксирован, то при росте содержания связанного водорода заметно уменьшается пористость среды. Это приводит к увеличению зон контакта между частицами и снижению контактного сопротивления между ними, а значит и к увеличению эффективной теплопроводности среды за счет дополнительного переноса тепла по твердому каркасу. Наряду с этими эффектами внедрение атомов водорода в металл приводит к снижению теплопроводности твердой фазы. Общее изменение эффективной теплопроводности в данном случае определяется “конкуренцией” этих двух факторов.

***Влияние температуры в системе.*** Влияние температуры на эффективную теплопроводность засыпки, как правило, незначительно. С ростом температуры увеличивается теплопроводность газовой фазы, снижается теплопроводность твердой фазы, а также постепенно возрастает вклад радиационного теплообмена между частицами, образующими засыпку. Как и при исследовании влияния концентрации, здесь можно выделить два случая. Первый соответствует засыпкам с фиксированным объемом. В них зависимость эффективной теплопроводности от температуры определяется конкуренцией между всеми вышеперечисленными факторами и может быть как возрастающей, так и убывающей. Второй случай соответствует свободно насыпанным слоям. Как отмечалось ранее, теплопроводность в таких системах определяется в первую очередь теплопроводностью газонакопителя, и при увеличении температуры вместе с ростом

теплопроводности газа наблюдается рост эффективной теплопроводности. На рис. 2.6 представлена полученная в работе [77] зависимость эффективной теплопроводности засыпки из частиц сплава  $MmNi_{4,5}Al_{0,5}$  (Mm - сплав редкоземельных элементов, содержащий 45-50 % Ce, 20-25 % La, 15-17 % Nd и 8-10 % других элементов, до 5 % Fe и 0,1-0,3 % Si) от температуры для различных фиксированных давлений. Пористость засыпки составляла  $\varepsilon = 0,43$ , а средний диаметр частиц  $\bar{d}_p \approx 15$  мкм. Хотя засыпка имела фиксированный объем, ее структура при экспериментальном определении зависимости эффективной теплопроводности от температуры была близка к структуре свободно насыпанного слоя, так как в качестве газа-наполнителя использовался гелий. Характер кривой на рис. 2.6 свидетельствует о том, что при снижении давления в системе зависимость теплопроводности от температуры уменьшается.

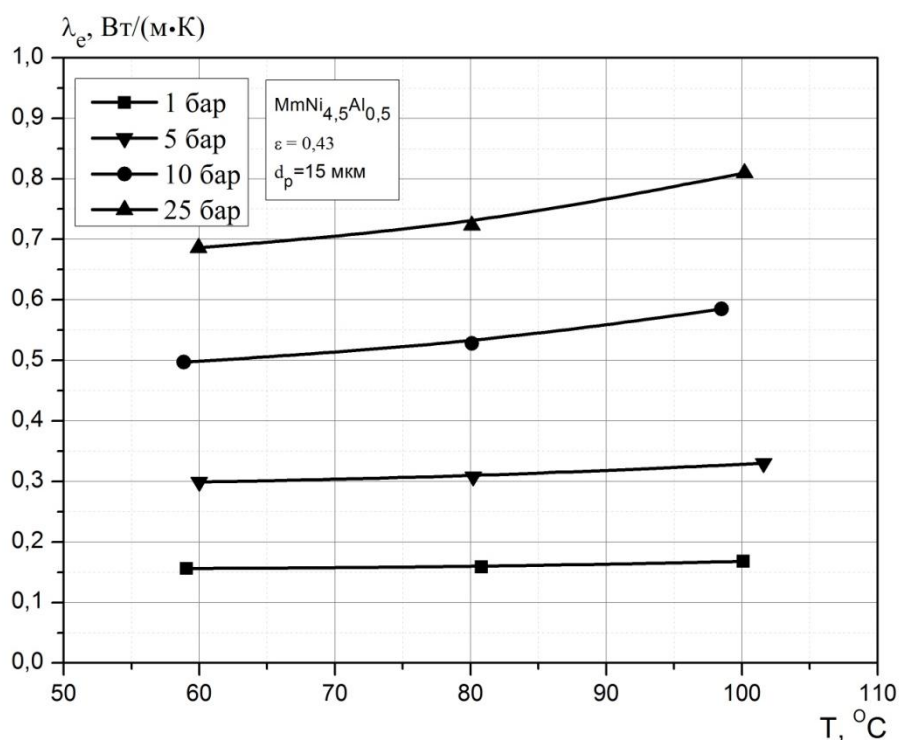


Рис. 2.6. Зависимость эффективной теплопроводности сплава  $MmNi_{4,5}Al_{0,5}$  от температуры по данным работы [77]

*Методики расчета эффективной теплопроводности металлгидридных засыпок.* Для расчета эффективной теплопроводности

дисперсных сред со структурой свободно насыпанного или слабоспеченного порошка предложено огромное число моделей, как чисто эмпирического характера, так и опирающихся на некоторые теоретически обоснованные предположения. Достаточно полные обзоры существующих моделей можно найти в [73, 75, 87, 88]. В работах [83,89-95] предложены методики расчета эффективной теплопроводности для засыпок металлгидридов. Однако, несмотря на разнообразие существующих моделей, в большинстве случаев для расчета теплопроводности требуется знание различных параметров моделей, которые могут быть получены только на основе экспериментов. Следует также отметить, что наблюдается значительный разброс в получаемых значениях теплопроводности при расчете по различным методикам даже с одними и теми же исходными параметрами. Для примера рассмотрим засыпку пористостью 0,5 и теплопроводностями твердой и газовой фаз 20 и 0,18 Вт/(м·К), соответственно. Учитывая тот факт, что для насыщенных водородом засыпок из сферических частиц средним диаметром 10 мкм и более кнудсеновскими эффектами при давлениях  $p > 10$  бар можно с уверенностью пренебречь, простой расчет по формулам, рекомендованным в [79, 92-98] для эффективной теплопроводности дает следующие результаты: 1,34 [79]; 0,47 [92]; 1,0 [93]; 1,6 [94]; 0,6—1,0 [95]; 1,04 [96]; 1,58 [97]; 0,73 [98]. Некоторые из полученных значений отличаются в три раза. В связи с изложенным особую ценность приобретают наиболее универсальные расчетные соотношения, требующие наименьшее количество дополнительной эмпирической информации. Так для засыпок со структурой свободно насыпанного или слабоспеченного порошка хорошее соответствие экспериментальным данным достигается при расчете по соотношению Бруггемана [79]:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_s - \lambda_e}{\lambda_s - \lambda_g} \sqrt[3]{\frac{\lambda_g}{\lambda_e}}. \quad (2.4)$$

Данное уравнение получено на основе модели Максвелла [99] путем приближенного учета влияния дисперсных частиц друг на друга. Более поздние оценки [88] показали, что формула (2.4) применима для пористости  $\epsilon \geq 0,8$  при любом соотношении между значениями теплопроводности фаз. Однако, как будет показано в главе 3, для засыпок из частиц интерметаллидов данное соотношение применимо в более широком диапазоне изменения пористости. Это связано с тем, что при сильно различающихся теплопроводностях фаз ( $\lambda_s / \lambda_g \gg 1$ ), тепловой поток в поровом пространстве неравномерен и сосредоточен вблизи точек контакта частиц, поэтому процессы в областях контакта частиц практически не влияют друг на друга в широком диапазоне пористости

Авторы работ [24, 31, 36, 37] предложили оригинальные методики расчета эффективной теплопроводности засыпок из частиц СНВ. Рассмотрим более подробно методику, предложенную в [36] и использующуюся в третьей главе настоящей диссертации для расчета эффективной теплопроводности. Данная методика является развитием подхода предложенного в [27] и заключается в следующем:

1. Для каждого из  $N$  компонентов газовой фазы рассчитывалась средняя длина свободного пробега молекул  $\bar{l}_i$  и число Кнудсена  $Kn_i$

$$\bar{l}_i = \frac{\bar{c}_i}{f_i}, Kn_i = \frac{l_i}{d_{pore}},$$

где  $\bar{c}_i = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_i}}$  - средняя тепловая скорость молекул  $i$ -го компонента смеси,

$f_i = \sum_{j=1}^N n_j \bar{g}_{ij} \sigma_{ij}$  - частота столкновений молекул  $i$ -го компонента,

$n_j = \gamma_j n = \gamma_j \cdot \frac{p}{k_B T}$  - концентрация молекул  $i$ -го компонента,

$\gamma_j$  - мольная доля  $i$ -го компонента,  $m_i$  - масса молекулы  $i$ -го компонента,

$\bar{g}_{ij} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{ij}}}$  - средняя относительная скорость молекул  $i$ -го и  $j$ -го компонентов смеси,



$m_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}$  - приведенная масса,

$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$  - среднее сечение столкновений молекул  $i$ -го и  $j$ -го компонентов смеси.

При этом в качестве характерного размера пор  $d_{pore}$  использовался средний размер газового микрозазора между частицами, через который проходит основная часть теплового потока:

$$d_{pore} = \sqrt{k'}, k' = \frac{\bar{d}_p^2 \varepsilon^2}{150 \cdot (1 - \varepsilon)^2}, k = k' \cdot \varepsilon,$$

где  $k'$  - проницаемость пористой среды (закон Дарси для средней скорости в порах, а не в для скорости фильтрации), соответствующая формуле Эргуна[110,111],  $k$  - проницаемость пористой среды (закон Дарси для скорости фильтрации).

2. Теплопроводность  $i$ -го компонента с учетом переходного режима и температурного скачка, определялась по формуле:

$$\lambda'_{gi} = \frac{\lambda_{gi}^0}{1 + 2Kn_i \frac{2-a}{a}}.$$

Здесь  $\lambda_{gv}^0$  — теплопроводность газа при нормальном давлении ( $Kn \rightarrow 0$ ),  $a$  — эмпирический коэффициент равный 0,6.

3. Теплопроводность газовой смеси вычислялась по формулам Масона и Саксены [100]:

$$\lambda_g = \sum_{i=1}^{N_i} \frac{\lambda'_{gi}}{1 + 1,065 \left( \sum_{k \neq i} G_{ik} \cdot \frac{\gamma_k}{\gamma_i} \right)}, \quad (2.5)$$

$$G_{ik} = \frac{\left( 1 + \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_k}} \sqrt{\frac{M_k}{M_i}} \right)^2}{2^{3/2} \sqrt{1 + \frac{M_i}{M_k}}}. \quad (2.6)$$

4. Эффективный коэффициент теплопроводности газовой смеси  $\lambda_g^*$  определялся по уравнению:

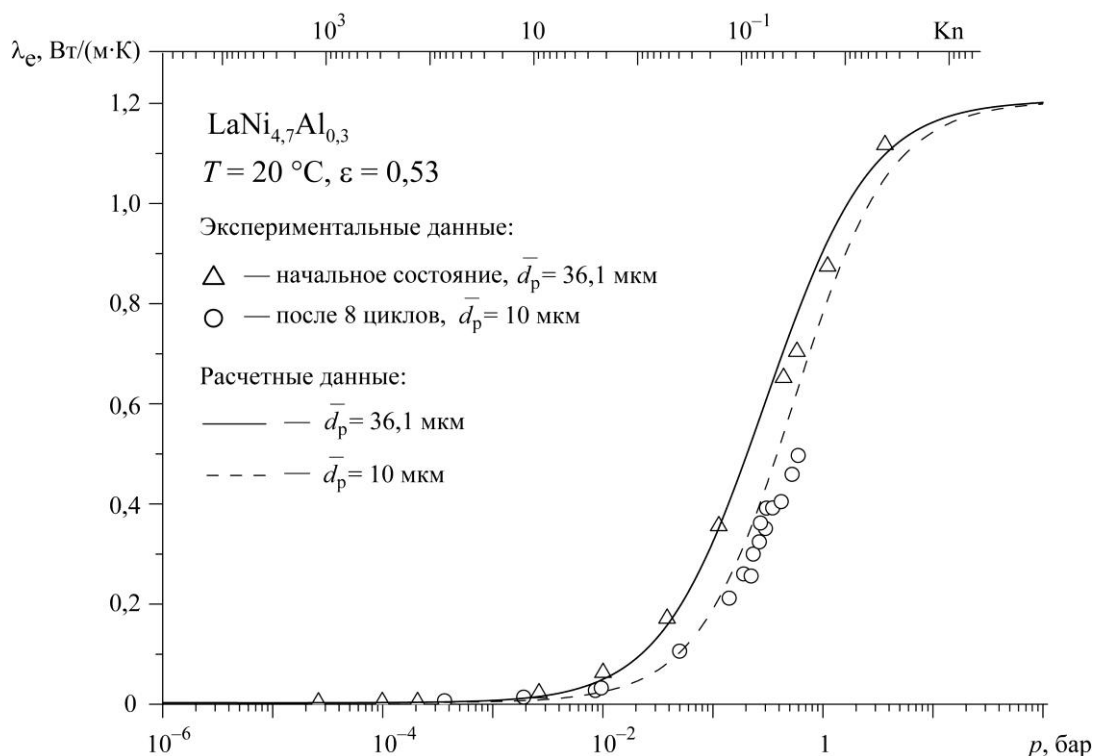
$$\varepsilon \cdot \lambda_g^* = \frac{\lambda_g}{\varepsilon^3}. \quad (2.7)$$

5. Эффективный коэффициент теплопроводности дисперсной смеси рассчитывался по формуле

$$\lambda_e = (1 - \varepsilon)\lambda_s^* + \varepsilon\lambda_g^*.$$

где  $(1 - \varepsilon)\lambda_s^*$  - эффективный коэффициент теплопроводности по твердому каркасу засыпки принимался равным 0,01 Вт/(мК)

На рис. 2.7 показано приведенное в [36] сравнение данных, полученных в результате расчета по предложенной методике, с результатами экспериментальных исследований [74].



**Рис. 2.7** Зависимости эффективной теплопроводности засыпки, насыщенной водородом, от давления. Экспериментальные данные взяты из работы [74]

Из представленных на рис. 2.7 данных видно, что соответствие между расчетными и экспериментальными данными вполне удовлетворительное.

Одним из основных предположений, используемых в данном подходе, является возможность расчета эффективной теплопроводности пористой среды по формуле (2.7) (предельный случай формулы (2.4) при  $\lambda_s / \lambda_g \gg 1$ ). Одним из возможных способов проверки справедливости такого предположения является прямое численное моделирование процессов в

«случайно» сформированных засыпках из сферических частиц с заданной функцией распределения по размерам. Данный метод можно рассматривать как развитие методик, основанных на изучении процессов теплопроводности, происходящих в модельных ячейках пористой среды, что позволяет надеяться на получение результатов, более близких к действительности.

### **2.3. Гидравлическое сопротивление в пористых средах при малых числах Рейнольдса**

Прокачка жидкости через пористые материалы связана со значительными гидравлическими потерями. Так как в системах очистки и хранения водорода СНВ как правило используются в виде мелкодисперсного порошка, то при движении водорода в них могут возникать существенные градиенты давления, влияющие на скорость сорбции (десорбции) водорода. Как было показано в работе [31, 33], данное влияние существенно, например, на начальном этапе активной сорбции (в течение первых 20 с), хотя в дальнейшем неоднородность давления в металлгидридном аккумуляторе незначительна и практически не влияет на скорость сорбции, если давление в системе заметно выше равновесного. Но в системах, в которых за короткий срок поглощается (выделяется) значительное количество водорода или различие между давлением в системе и равновесным давлением незначительно, падение давления из-за высокого гидравлического сопротивления пористой среды может оказывать сильное влияние на динамику сорбции (десорбции) водорода.

Несмотря на то, что течение в пористых средах является предметом исследований на протяжении уже многих десятилетий, универсальной общепринятой методики расчета гидравлического сопротивления таких систем до сих пор не создано. Имеется огромный массив экспериментальных данных и значительное количество расчетных методик. Наиболее исследованным является течение жидкости через однородные пористые

среды. Гидравлическое сопротивление в таких системах чаще всего описывается законом Дарси:

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = \frac{\mu}{k} u, \quad (2.8)$$

где  $\mu$  - динамический коэффициент вязкости (Па·с),  $k$  – проницаемость ( $\text{м}^2$ ),  $u$  – скорость фильтрации (м/с). Понятие проницаемости, вводимое данным соотношением, позволяет описать гидравлическое сопротивление многих гетерогенных сред в широком диапазоне параметров. В большинстве случаев предполагается, что проницаемость есть постоянная величина, значение которой определяется геометрическими свойствами пористой среды и не зависит от свойств жидкости и режимных параметров течения. Хотя данное предположение часто оказывается справедливым, в некоторых случаях наблюдается отклонение от линейной зависимости между градиентом давления и скоростью фильтрации. Причины, вызывающие нарушение соотношения (2.8), могут быть различны.

Во-первых, закон Дарси справедлив только в определенной области изменения скорости фильтрации  $u$ . Для того, чтобы охарактеризовать эту область, обычно вводят фильтрационное число Рейнольдса:

$$Re = \frac{u \cdot \delta}{\nu},$$

где  $\delta$  – характерный линейный размер (средний диаметр частиц, средний размер пор, величина обратная удельной поверхности и так далее) (м),  $\nu$  – кинематический коэффициент вязкости ( $\text{м}^2/\text{с}$ ). Линейная зависимость между градиентом давления и скоростью фильтрации выполняется при низких скоростях течения ( $Re < 1$ ). При дальнейшем увеличении скорости начинают играть роль инерционные эффекты, вызывая отклонение зависимости (2.8) от линейной. Затем при некотором критическом числе Рейнольдса  $Re_{кр}$  наблюдается переход от ламинарного режима течения к турбулентному. Попытки установить универсальные для всех пористых структур значения границ диапазонов чисел Рейнольдса, в которых реализуются выше

упомянутые режимы течения не увенчались успехом [101]. Неудача вызвана, прежде всего, невозможностью создания единой модели для всех классов пористых структур. При высоких скоростях течения через гетерогенные среды соотношение (2.8) обычно модифицируют введением нелинейных по отношению к скорости фильтрации слагаемых:

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = \alpha \cdot \mu \cdot u + \beta \cdot \rho \cdot u^2, \quad (2.9)$$

где  $\alpha$  - вязкостный коэффициент (м),  $\beta$  - инерционный коэффициент (м<sup>2</sup>).

Во-вторых, ряд отклонений от закона Дарси наблюдается при течении газов сквозь пористые среды и связан с молекулярными эффектами. Закон Дарси нарушается, если характерный размер порового пространства  $d_{\text{поре}}$  становится сопоставим со средней длиной пробега  $l_g$  молекул газа, протекающего сквозь пористую среду. Для учета этих эффектов предложено значительное количество моделей [102].

Кроме указанных ограничений, обусловленных скоростью течения и молекулярными эффектами, существуют и другие. Одна группа аномалий связана с так называемым "граничным" эффектом, который, по-видимому, впервые был упомянут Жаворонковым [103]. Суть этого эффекта состоит в том, что с приближением к твердой стенке увеличивается пористость засыпки, что приводит к снижению локального гидравлического сопротивления, а также начинает сказываться тормозящее действие стенки, что приводит к уменьшению локальной осредненной скорости ( $w = u/\varepsilon$ ). Данный эффект хорошо заметен при течении жидкости в трубах, наполненных шариками. В таких системах с увеличением расстояния от стенки локальная осредненная скорость течения  $w$  вначале растет до тех пор, пока на определенном расстоянии (примерно равном диаметру одного шарика  $d_p$ ) она не достигнет максимума, а затем резко падает. Эффект стенки значительно сказывается на общем гидравлическом сопротивлении засыпок в том случае, когда отношение диаметра канала  $D$  к характерному размеру частиц  $d_p$  не слишком велико. В настоящее время ведется активное

исследование таких систем. Выполнен ряд работ [104-107], в которых проведено исследование данного явления и определено отношение диаметра канала  $D$  к размеру частиц  $d_p$  выше которого оно не оказывает влияния на общее гидравлическое сопротивление в системе ( $D/d_p \geq 10 - 15$ ). Другая группа аномалий связана с влиянием смачиваемости, химическим взаимодействием пористой среды с протекающей жидкостью и наличием ионов в просачивающейся жидкости [101].

Как отмечалось ранее, значение проницаемости часто определяется геометрическими характеристиками пористой среды и не зависит от свойств жидкости. Многочисленные исследования [101] показали отсутствие универсальных зависимостей между проницаемостью и такими характеристиками гетерогенной среды, как пористость, распределение пор и частиц по размерам, расположение зерен. Однако попытки установить такую связь, хотя бы для определенного класса пористых сред, продолжаются. В зависимости от представлений о структуре гетерогенных сред и течения жидкости сквозь них все существующие модели, описывающие проницаемость и ее связь с характеристиками таких сред, можно подразделить на несколько разновидностей. Далее коротко рассмотрим каждую из них

***Модели гидравлического радиуса.*** Основная концепция моделей гидравлического радиуса базируется на анализе размерностей. Все модели данного вида используют то обстоятельство, что проницаемость имеет размерность площади (квадрат длины) и, основываясь на этом, в них вводят характерную длину  $\delta$ , которая и определяет проницаемость. Такая длина называется гидравлическим радиусом пористой среды, ее связывают с размерами гипотетических каналов, которые в соответствии с принятым допущением эквивалентны поровым каналам реальной гетерогенной среды. Гидравлический радиус обычно определяют как отношение объема порового пространства к площади его поверхности, хотя иногда его определяют с

использованием других характерных масштабов, таких как средний диаметр частиц или средний размер пор. Так как предположения, положенные в основу моделей данного вида, базируются на анализе размерностей, то выражения для проницаемости могут содержать любую безразмерную величину, например произвольную функцию пористости  $F(\varepsilon)$ :

$$k = C \cdot \frac{\delta^2}{F(\varepsilon)}. \quad (2.10)$$

Наиболее признанной моделью данного вида, дающей вид зависимости проницаемости от геометрических характеристик пористой среды, является модель Козени-Кармана [108]. В ней реальная пористая среда заменяется каналами разного диаметра, но одинаковой длины, и уравнение для проницаемости выглядит следующим образом:

$$k = \frac{C \cdot \varepsilon^3}{S_0^2 \cdot (1-\varepsilon)^2}, \quad (2.11)$$

где  $S_0$  – поверхность, соприкасающаяся с жидкостью, приходящаяся на единицу объема твердого (не пористого) тела, ( $\text{м}^{-1}$ ). Константа  $C = 0,2$  в [108] была подобрана из условия наилучшего согласия с имеющимися на тот момент экспериментальными данными. Используя выражение (2.11) для засыпки из сферических частиц ( $S_0 = 6/\bar{d}_p$ ), соотношение (2.8) можно переписать в виде:

$$f_V = \frac{\Delta p \cdot \varepsilon^3 \cdot \bar{d}_p^2}{\Delta L \cdot (1-\varepsilon)^2 \cdot \mu \cdot u} = 180, \quad (2.12)$$

$$\bar{d}_p = \int_0^{+\infty} x^3 \cdot f(x) dx / \int_0^{+\infty} x^2 \cdot f(x) dx, \quad (2.13)$$

где  $f_V$  – коэффициент трения;  $\bar{d}_p$  – средний диаметр частиц, (м);  $f(x)$  – распределения частиц по размерам (плотность вероятности). Значения констант, входящих в уравнения (2.11) и (2.12), не являются универсальными и изменяются для различных пористых структур. Иногда ради универсальности констант для различных структур пористой среды в качестве дополнительного параметра в теориях гидравлического радиуса вводят безразмерную характеристику – извилистость  $T$ . Так как введение

данного параметра несколько «искусственно», в его физической трактовке иногда наблюдаются разночтения. Чаще всего его определяют как отношение среднего пути, который проходит выделенный объем жидкости при движении через пористую среду, к ее длине. На наш взгляд введение извилистости представляется излишним, так как она в большинстве случаев выступает лишь в качестве дополнительного параметра, варьирование которым достигается согласие с экспериментом. Извилистость, как правило, зависит только от пористости и может быть отнесена к произвольной функции пористости  $F(\varepsilon)$  в соотношении (2.10). Более подробный обзор, содержащий методы расчета извилистости можно найти в [109].

Эргун и Орнинг в 1952 году [110, 111] распространили основные идеи теории Козени-Кармана на более широкий диапазон чисел Рейнольдса и предложили следующее соотношение для расчета гидравлического сопротивления в гетерогенных средах:

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = A \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu u}{\bar{d}_p^2} + B \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho u^2}{\bar{d}_p}, \quad (2.14)$$

$$f_V = \frac{\Delta p \cdot \varepsilon^3 \cdot \bar{d}_p^2}{\Delta L \cdot (1-\varepsilon)^2 \cdot \mu \cdot u} = A + B \frac{Re_d}{1-\varepsilon}, \quad (2.15)$$

$$Re_d = \frac{\rho u \bar{d}_p}{\mu},$$

$$\bar{d}_p = \left[ \sum_i \frac{V_i}{V} \cdot \frac{1}{d_i} \right]^{-1},$$

где  $V_i$  – суммарный объем частиц с диаметром  $d_i$ , ( $m^3$ );  $V$  – суммарный объем всех частиц, ( $m^3$ );

Числовые константы  $A = 150$  и  $B = 1,75$  подбирались для лучшего согласия с имеющимися на тот момент экспериментальными данными в диапазоне чисел Рейнольдса  $Re_d$  от 1 до 1000. В более поздних работах анализировалась зависимость констант, входящих в уравнение (2.14), от различных параметров, таких как скорость фильтрации, форма частиц, гладкость поверхности частиц, отношение поперечного размера области,



занимаемой пористой средой, к среднему диаметру частиц, распределение частиц по размерам и других. Наиболее полный анализ влияния вышеперечисленных факторов выполнен в работе [112], в которой на основе имеющегося массива экспериментальных данных (709 экспериментальных точек) рекомендуется использовать следующие соотношения для расчета коэффициента трения:

$$f_V = \frac{\Delta p \cdot \varepsilon^3 \cdot \bar{d}_p^2}{\Delta L \cdot (1-\varepsilon)^2 \cdot \mu \cdot u} = 180 + 1,8 \frac{Re_d}{1-\varepsilon}, \quad (2.16)$$

$$f_V = \frac{\Delta p \cdot \varepsilon^3 \cdot \bar{d}^2}{\Delta L \cdot (1-\varepsilon)^2 \cdot \mu \cdot u} = 180 + 4,0 \frac{Re_d}{1-\varepsilon}. \quad (2.17)$$

Соотношение (2.16) рекомендуется для “гладких” частиц, а соотношение (2.17) - для “шероховатых” частиц. Для засыпок, состоящих из частиц интерметаллида, некоторая неопределенность, вносимая условностью таких определений, как “гладкая” или “шероховатая” частица, не существенна, так как при тех скоростях и размерах частиц, которые реализуются в системах хранения и очистки водорода, вклад второго “инерционного” слагаемого несущественен.

Значения коэффициентов, предлагаемые другими авторами, различны и лежат в следующих диапазонах:  $85 \leq A \leq 250$ ,  $1,5 \leq B \leq 4$ . Автор работы [113], исследуя гидравлическое сопротивление засыпок из сферических частиц в диапазоне чисел Рейнольдса  $100 \leq Re \leq 6000$ , пришел к выводу, что коэффициенты  $A$  и  $B$  не являются постоянными величинами, а зависят от числа  $Re$ . Возможной причиной нелинейной зависимости  $f_V = f_V(Re_d)$  может быть переходный режим течения [114], который наблюдался при числах Рейнольдса  $40 \leq Re_d \leq 300$ . В работе [115] рекомендуются следующие значения:  $A = 200$ ,  $B = 1,75$ . Авторы работы [116] считают, что соотношение Эргуна справедливо только для сферических частиц, и отклонения от него вызваны несферичностью частиц, образующих реальные пористые среды. В [116] изучались гетерогенные системы с пористостью от 0,35 до 0,5. С ростом пористости наблюдалось увеличение  $A$  от 185 до 250 и

уменьшение  $B$  от 2,25 до 1,5. Исследуя аналитически сопротивление модельной ячейки, автор работы [117] предложил следующие значения коэффициентов для пористости  $\varepsilon = 0,44$ :  $A = 207$ ,  $B = 1,88$ . Столь существенный разброс в значениях коэффициентов уравнения (2.14), предлагаемых различными авторами, обусловлен следующим. Во-первых, в основе соотношения (2.14) лежит очень простая физическая модель, которая не может достаточно точно описать все многообразие пористых сред. Во-вторых, причиной указанного разброса в некоторых случаях является неточность и сложность определения среднего диаметра частиц, а иногда и разногласие в его трактовке. Существенная погрешность при определении среднего диаметра возникает для «широких» функций распределения, так как обычно «хвосты» функции распределения, вносящие основной вклад при расчете среднего диаметра, измеряются наименее точно. В-третьих, сильная нелинейная зависимость коэффициента трения  $f_v$  от пористости приводит к тому, что малейшая неточность в ее измерении ведет к значительной погрешности в определении коэффициентов.

***Тормозные модели проницаемости.*** В данных теориях отдельные частицы рассматриваются как препятствия прямому потоку жидкости. На основе предположений о размерах частиц, их форме оценивается сопротивление каждой из них, а сумма всех сопротивлений рассматривается как гидравлическое сопротивление пористой среды. Одна из первых теорий, созданных с использованием данного подхода - это теория Бринкмана [101]. Бринкман предполагал, что пористая среда состоит из сфер. Рассматривая силы, действующие на элемент пористой среды, содержащий большое количество частиц, он пришел к следующему выражению для проницаемости, рекомендованному им для пористости  $\varepsilon \geq 0,5$ :

$$k = \frac{R^2}{18} \left[ 3 + \frac{4}{1-\varepsilon} - 3 \cdot \sqrt{\frac{8}{1-\varepsilon} - 3} \right].$$

где  $R$  – средний радиус частиц, (м).

Позднее похожая модель предложена в работе [118].

$$Eu = \frac{24}{Re_\varepsilon} \left\{ 1 + 0,692 \left[ \frac{r_0}{\delta} + 0,5 \left( \frac{r_0}{\delta} \right)^2 \right] \right\} + \frac{4}{\sqrt{Re_\varepsilon}} \left[ 1 + 0,12 \left( \frac{r_0}{\delta} \right)^{1,5} \right] + \left[ 0,4 + 0,891 \frac{r_0}{\delta} Re_\varepsilon^{-0,1} \right]. \quad (2.18)$$

где

$$Eu = \frac{4 \Delta p \bar{d}_p \varepsilon^2}{3 \rho u^2 \Delta L (1-\varepsilon)},$$

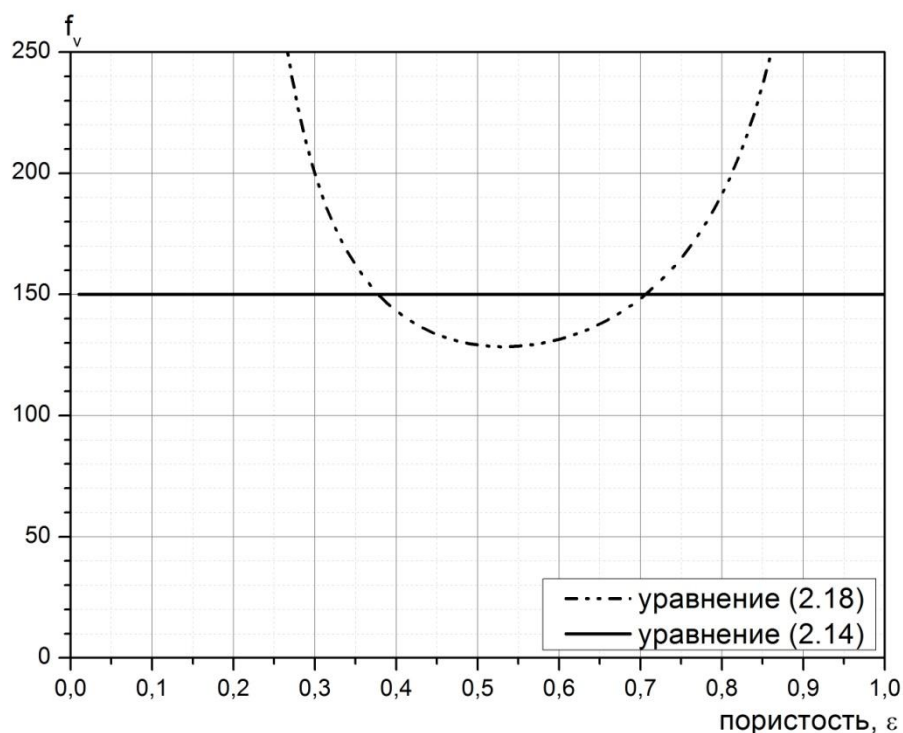
$$\frac{r_0}{\delta} = \left[ \frac{0,95}{\sqrt[3]{1-\varepsilon}} - 1 \right]^{-1},$$

а число Рейнольдса определяется как

$$Re_\varepsilon = \frac{\rho u \bar{d}_p}{\varepsilon \mu}.$$

По утверждению авторов [118], уравнение (2.18) справедливо в широком диапазоне изменения параметров пористой среды и значений скорости фильтрации.

На рис. 2.8 представлены зависимости коэффициента трения  $f_v$  от пористости, рассчитанные по соотношениям (2.14) и (2.18). Следует отметить, что в отличие от расчета по соотношению (2.14) расчет по уравнению (2.18) дает немонотонную зависимость  $f_v$  от пористости, хотя в диапазоне значений пористости от 0,36 до 0,5, характерных для свободно насыпанных слоев, различия в получаемых значениях не превышают 20%. Несмотря на то, что модели, построенные в рамках тормозной теории проницаемости, в большей степени соответствуют физике явления, они не часто используются в расчетах, так как требуют подбора большего количества констант и не обладают большей универсальностью по сравнению с расчетом по соотношениям теории гидравлического радиуса.



**Рис. 2.8.** Зависимость коэффициента сопротивления  $f_v$  от пористости при  $Re_\varepsilon=0,1$

Существует ряд моделей, отличных от двух предыдущих. Часть этих моделей основана на статистическом анализе течений в пористых средах, в других проводится аналогия между турбулентными пульсациями и движением выделенной частицы жидкости (подход Лагранжа) по “извилистым” каналам в гетерогенной среде. Главным недостатком данных теорий является отсутствие конечных количественных соотношений для расчета сопротивления реальных пористых сред, хотя качественно они предсказывают закон Дарси, позволяют приближенно указать границы его применимости и возможные отклонения от него. В последнее десятилетие предпринимаются активные попытки построения более общих теорий на основе фрактальных моделей пористых сред. Достаточно полный обзор работ в данной области приведен в [119]

Помимо многочисленных экспериментальных исследований течений в пористых средах, в последнее время появилось значительное количество

работ, в которых гидравлическое сопротивление исследуется при помощи численного моделирования. В таких работах реальную пористую среду заменяют модельной, состоящей из частиц разной формы и ориентации. В серии работ [120, 121] исследовано гидравлическое сопротивление в упаковках из частиц сферической и эллипсоидальной формы в диапазоне чисел Рейнольдса  $10^0 \leq Re \leq 10^3$ . Результаты расчета сравниваются авторами [120] с собственными экспериментальными данными [121], полученными для диапазона чисел Рейнольдса от  $10^2 - 10^3$ . В данной работе показано, что методы численного моделирования позволяют достаточно хорошо предсказывать гидравлические потери в таких системах. Исследование [120] подтвердило выводы, сделанные в более ранних работах [122] о том, что, используя упорядоченные структуры, можно добиться значительного снижения гидравлического сопротивления по сравнению со случайными засыпками из таких же частиц.

Авторы работы [123], используя подход, предложенный в [124], реализовали алгоритм формирования свободно насыпанного слоя из сферических частиц одинакового размера. Применяя разработанный алгоритм, ими была смоделирована пористая среда с пористостью  $\sim 0,443$  и выполнен расчет течения газа в такой системе при отношении поперечного размера канала (квадратного сечения)  $D$  к размеру частиц  $d_p$  равном 5. В работе [123] также проведен расчет течения для случая, когда протекающий сквозь засыпку газ  $A$  реагирует с материалом твердых частиц с образованием незначительного количества компонента  $B$ . Все расчеты были выполнены для десяти реализаций (входные параметры при моделировании были одними и теми же) одной и той же пористой среды. При отличии пористости полученных засыпок на 3%, их гидравлическое сопротивление отличалось на 13%.

В заключении можно отметить, что большинство имеющихся экспериментальных данных хорошо описываются соотношением вида (2.14)

при различных значениях коэффициентов  $A$  и  $B$ . При этом значения подобранных коэффициентов могут отличаться до 200% в зависимости от структуры пористой среды, распределения частиц по размерам, их формы и других особенностей засыпки. Для моделирования процессов в системах хранения и очистки водорода необходимо знание гидравлического сопротивления засыпок из частиц интерметаллида. Выполнить подбор коэффициентов  $A$  и  $B$  для таких систем не представляется возможным из-за отсутствия экспериментальных данных. Поэтому одним из возможных способов определения данных коэффициентов является прямое численное моделирование течения газа в пористой среде при использовании в качестве модели среды свободно насыпанный слой из сферических частиц с заданной функцией распределения по размерам. Опираясь на успешные попытки, сделанные рядом авторов [120–123] в этой области, есть основания надеяться на получения достоверных данных. Наиболее серьезное отличие используемой модели пористой среды от реальной засыпки из частиц СНВ состоит в «несферичности» реальных частиц. Тем не менее опираясь на приведенные в обзоре данные, можно ожидать, что данное обстоятельство скорее всего не сильно скажется на конечном результате, так как при течении водорода в порошке из частиц интерметаллида реализуется вязкостный режим течения, при котором различия в форме частиц не столь существенны, как при инерционном режиме течения.

#### 2.4. Теплообмен в пористых средах при малых числах Рейнольдса

Теплообмен в пористых средах, как правило, характеризуется объемным или поверхностным коэффициентами теплоотдачи. Они определяются по формулам:

$$\alpha_V = \frac{q_{sg}}{\Delta T}, \quad (2.19)$$

$$\alpha_{sg} = \frac{q_{sg}}{A_{sg} \Delta T}, \quad (2.20)$$

где  $q_{sg}$  – количество теплоты, передаваемое от твердого каркаса к потоку газа в единицу времени в единице объема, ( $\text{Вт}/\text{м}^3$ );  $A_{sg}$  – удельная поверхность, ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ );  $\Delta T$  – характерная разность температур, (K).

Коэффициенты теплоотдачи зависят от структуры и свойств пористой среды, скорости и теплофизических свойств теплоносителей. На практике межфазный теплообмен обычно описывают зависимостями числа Нуссельта ( $Nu$ ) от числа Рейнольдса ( $Re$ ) и Прандтля ( $Pr$ ), при этом числа  $Nu$  и  $Re$  определяют с использованием некоторого характерного размера  $\delta$ . Универсального масштаба, который использовался бы всеми исследователями, не существует. Данное обстоятельство объясняется разнообразием существующих пористых структур. В качестве  $\delta$  чаще всего используют:

- характерный размер частиц  $d_p$ . Если засыпка состоит из сфер или цилиндров одного диаметра, то в качестве характерного размера берется этот диаметр. В остальных случаях для неконсолидированных пористых сред  $d_p$  получают путем некоторого усреднения по ансамблю частиц, образующих засыпку;
- характерный размер пор  $\delta$ . В качестве него иногда принимают гидравлический диаметр засыпки  $d_h = 4 \cdot \varepsilon / ((1 - \varepsilon) \cdot S_0)$ ;
- отношение инерционного  $\beta$  ( $\text{м}^2$ ) и вязкостного  $\alpha$  (м) коэффициентов в модифицированном уравнении Дарси (формула 2.9). Значения коэффициентов, как правило, определяются эмпирически;
- величину  $\sqrt{k}$ , где  $k$  ( $\text{м}^2$ ) – проницаемость среды в линейном законе фильтрации Дарси (2.8).

Несмотря на то, что теплообмен в пористых средах достаточно хорошо изучен в широком диапазоне чисел Рейнольдса, до сих пор существует неопределенность в вопросе о существовании предельного числа Нуссельта при  $Re \rightarrow 0$ . Обычно используются следующие критериальные соотношения, которые имеют разные пределы при  $Re \rightarrow 0$ :

$$\begin{cases} Nu = C + f_1(Re, Pr) \\ \lim_{Re \rightarrow 0} Nu \rightarrow C \end{cases}, \quad (2.21)$$

$$\begin{cases} Nu = f_2(Re, Pr) \\ \lim_{Re \rightarrow 0} Nu \rightarrow 0 \end{cases}, \quad (2.22)$$

Анализ многих отечественных исследований, посвященных теплообмену в пористых материалах, представлен в [125,126]. Недавно опубликованная работа [127] содержит обобщение опытных данных ОИВТ РАН и ряда других доступных данных. В этих работах приводятся следующие рекомендации. Во-первых, в качестве характерного размера предлагается использовать величину  $\delta = (\beta/\alpha)$ . Преимуществом такого определения  $\delta$ , по утверждению авторов [126,127], является возможность относительно простого экспериментального определения этой величины для конкретной пористой среды. Во-вторых, по мнению авторов [126] ряд данных, относящихся к переходному режиму фильтрации, демонстрирует отсутствие асимптотического приближения числа Нуссельта к некоторой постоянной величине с уменьшением числа Рейнольдса. Для расчета числа Нуссельта предлагается следующая зависимость [126,127]:

$$Nu_v = 0,004 Re_{\beta/\alpha} Pr, \quad (2.23)$$

$$Nu_v = \frac{\alpha_v \cdot (\beta/\alpha)^2}{\lambda_g},$$

$$Re_{\beta/\alpha} = \frac{\rho_g \cdot u \cdot (\beta/\alpha)}{\mu_g},$$

где  $Nu_v$  – число Нуссельта, построенное по объемному коэффициенту теплоотдачи;  $\lambda_g$  – теплопроводность газа, (Вт/(м·К));  $u$  – скорость фильтрации, (м/с);  $\rho_g$  – плотность газа, (кг/м<sup>3</sup>);  $\mu_g$  – динамический коэффициент вязкости газа, (Па·с);  $Pr$  – число Прандтля.

Соотношение (2.23) хорошо описывает имеющиеся опытные данные [127] (рис.2.9), тем не менее универсальность определяющего масштаба  $(\beta/\alpha)$  и предположение об отсутствии предельного числа Нуссельта не представляются убедительными. Во-первых, выбор характерного размера  $\beta/\alpha$



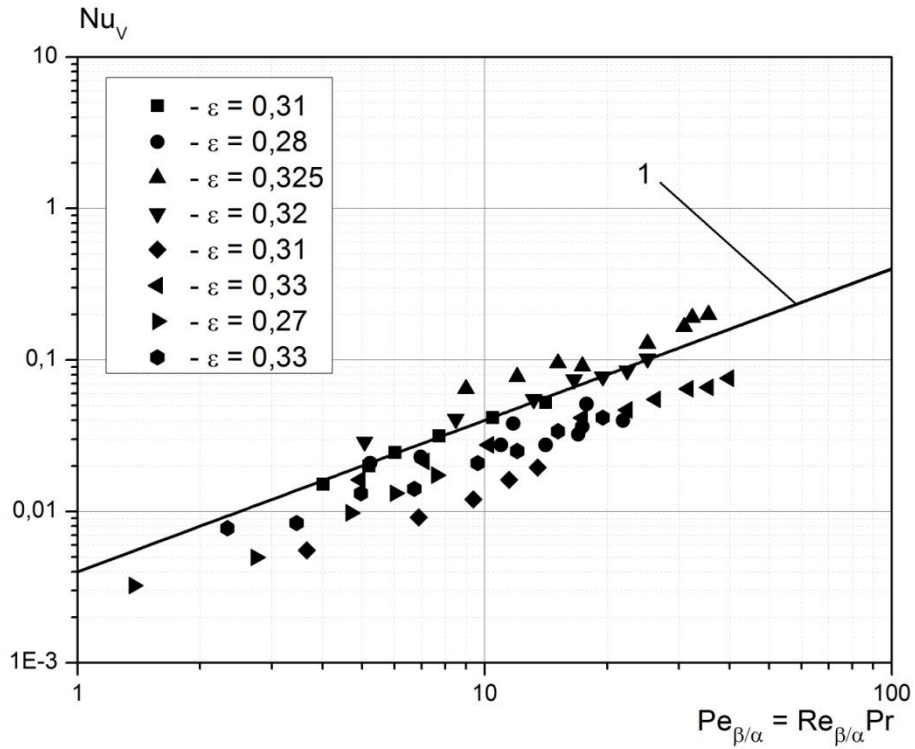
является предпочтительным и учитывает большинство особенностей реальной пористой среды, только если имеется возможность проведения измерений для определения данного параметра. В некоторых случаях такие измерения провести затруднительно или в принципе невозможно. При малых скоростях фильтрации в порошкообразных пористых средах, примером которых является засыпка металлотирида, инерционный режим течения не реализуется и определение коэффициента  $\beta$  лишено смысла. В то же время для металлотиридных засыпок разработчики сплава, как правило, приводят распределения образующих его частиц по размерам, поэтому использование в качестве линейного масштаба некоторого характерного размера частиц является более предпочтительным. Во-вторых, заключение об отсутствии предельного числа Нуссельта не выглядит достаточно обоснованным. В качестве примера рассмотрим данные работы [127] по внутреннему теплообмену в пористых слоях из сферических частиц (рис. 2.9). Число Нуссельта для объемного коэффициента теплоотдачи  $Nu_v$ , построенное по параметру  $(\beta/\alpha)$ , может быть пересчитано в число Нуссельта, определенное следующим образом:

$$Nu_{sg} = \frac{\alpha_{sg} \cdot d_p}{\lambda_g}, \quad (2.24)$$

Так как в работе [127] приведены лишь минимальные и максимальные размеры частиц, образующих засыпку, но отсутствуют данные о функции распределения их по размерам, то используя уравнение Эргуна [111] с константами из работы [112] можно связать средний размер частиц с комплексом  $(\beta/\alpha)$ , представленным для каждого типа пористой структуры.

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = 180 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu u}{d_p^2} + 1,75 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho u^2}{d_p} = \alpha \mu u + \beta \rho u^2,$$

где  $\varepsilon$  – пористость.



**Рис. 2.9.** Зависимость  $Nu_V$  от числа  $Re$  для пористого слоя из сферических частиц по данным работы [127], 1 – соотношение (2.23)

Определяя  $\alpha$  и  $\beta$  из представленного уравнения, можно получить соотношения:

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{1,75 d_p}{180 (1-\epsilon)}, \quad (2.25)$$

$$Nu_V = \frac{\alpha_V \cdot (\beta/\alpha)^2}{\lambda_g} = \frac{\alpha_{sg} \cdot A_{sg} \cdot (\beta/\alpha)^2}{\lambda_g}, \quad (2.26)$$

$$A_{sg} = \frac{6(1-\epsilon)}{d_p}. \quad (2.27)$$

Подставляя (2.25) и (2.27) в (2.26) и учитывая (2.24), получим:

$$Nu_{sg} = \frac{180^2 (1-\epsilon)^2}{6 \cdot 1,75^2} Nu_V \approx 1750 (1-\epsilon) Nu_V. \quad (2.28)$$

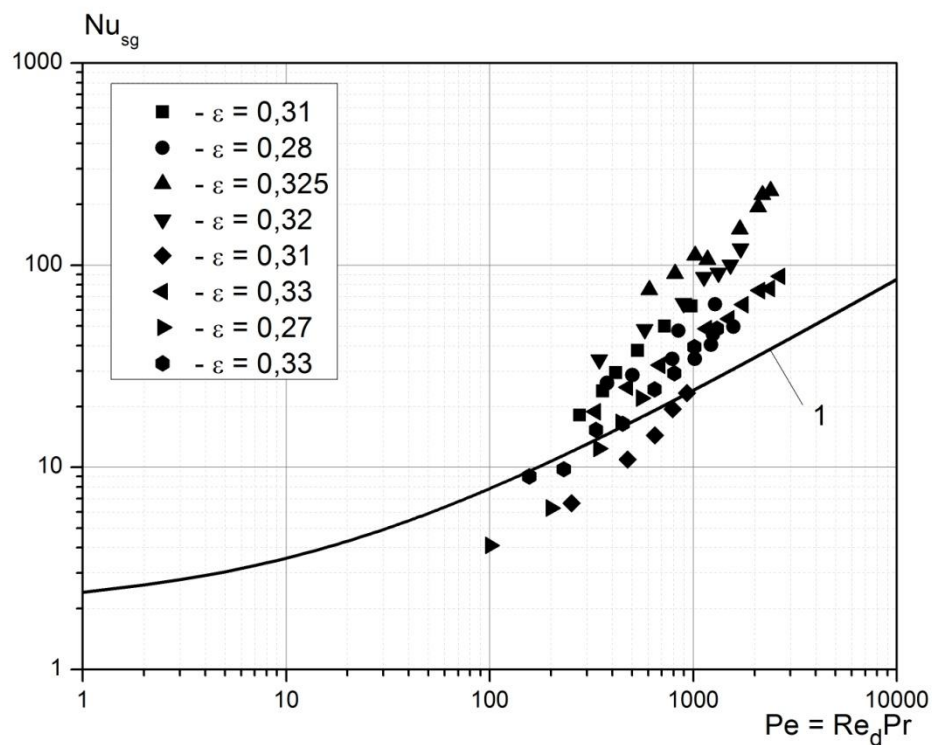
Числа Рейнольдса, построенные по разным характерным размерам, соотносятся как:

$$Re_d = \frac{\rho_g \cdot u \cdot d_p}{\mu_g} = \frac{180 \cdot (1-\varepsilon)}{1,75} Re_{\beta/\alpha} \approx 100(1-\varepsilon) Re_{\beta/\alpha}, \quad (2.29)$$

На рис. 2.10 представлено сравнение результатов пересчета с зависимостью числа Нуссельта для одиночной сферы, рекомендованной в [128]:

$$Nu_d = 2 + 0,03 \cdot Re_d^{0,51} Pr^{0,33} + 0,35 \cdot Re_d^{0,58} Pr^{0,35}, \quad (2.30)$$

При расчете по соотношению (2.30) число Прандтля принималось равным 0,7.



**Рис. 2.10.** Данные, представленные на рис. 2.9 [127], пересчитанные по соотношениям (2.28) и (2.29). 1 – число Нуссельта для одиночной сферы (2.30)

Можно отметить, что, во-первых, опытные данные по числам Нуссельта  $Nu_{sg}$  для засыпок из сферических частиц лежат преимущественно выше, чем кривая зависимости для одиночной сферы (2.30). Во-вторых, поскольку  $(\beta/\alpha) \ll \bar{d}_p$ , традиционные числа Рейнольдса  $Re_d$  в экспериментах [126,127] оказываются более 100. Полученные в [127] данные не позволяют, на наш взгляд, сделать окончательный вывод о поведении числа Нуссельта

при  $Re_d \rightarrow 0$ . Поэтому предположение об отсутствии предельного числа Нуссельта выглядит спорным. Большой разброс экспериментальных данных при низких числах Рейнольдса часто (см, например, [126]) объясняется тем, что во многих экспериментальных работах не учитывается существование перед фронтом засыпки неизотермичного слоя, размеры которого увеличиваются с уменьшением числа Рейнольдса. Автор работы [129], анализируя переток тепла за счет теплопроводности против направления течения теплоносителя, предложил соотношение между объемным коэффициентом теплоотдачи с учетом данного перетока и коэффициентом теплоотдачи для случая, когда данным эффектом пренебрегают:

$$Nu'_{V,k} = \frac{Nu_{V,k} Pe^2}{Pe^2 + 10Nu_{V,k}}, \quad (2.31)$$

где  $Nu'_{V,k}$  - объемный коэффициент теплоотдачи, не учитывающий переток тепла против течения теплоносителя;  $Nu_{V,k}$  - объемный коэффициент теплоотдачи, учитывающий переток тепла против течения теплоносителя. Определяющим размером при построении чисел Нуссельта была принята величина  $\sqrt{k}$ .

Для расчета  $Nu_{V,k}$  предлагается использовать соотношение, предложенное в [130]:

$$Nu_{V,k} = 0,33\varepsilon^{3,3}(1 + \varepsilon^{-1}Pe^{0,7}), \quad (2.32)$$

где в качестве характерного перепада температур берется разность между температурой твердых частиц и средней арифметической температурой на входе и выходе из пористой среды.

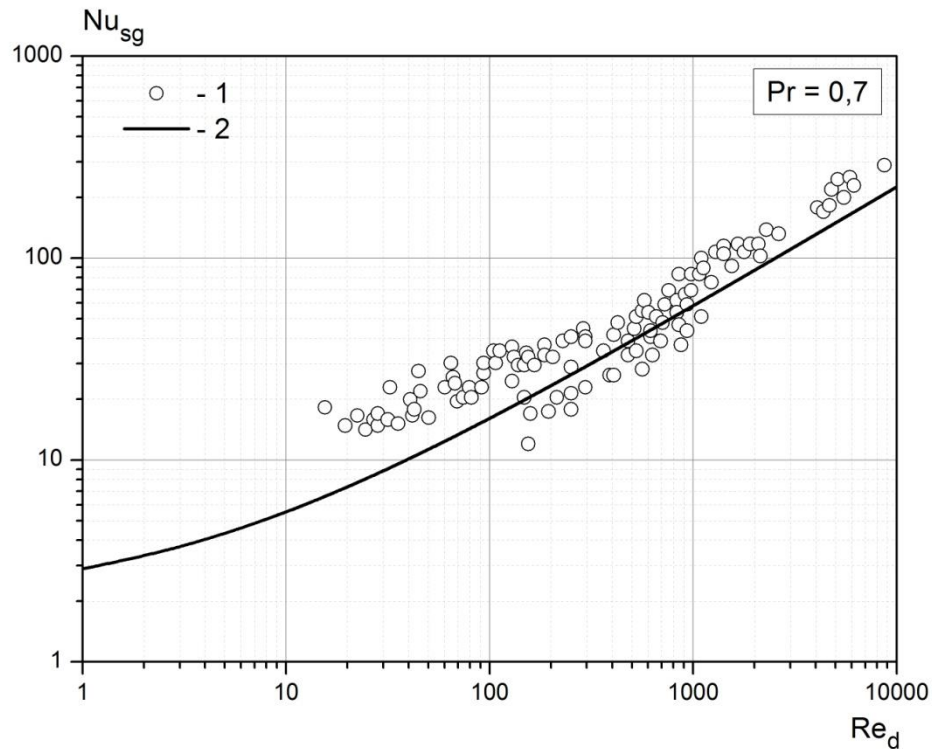
В качестве замечания по работе [129] редакцией журнала «Теплоэнергетика» было отмечено, что, хотя приведенные в ней доводы выглядят достаточно убедительными, без подробного анализа конкретных экспериментов вывод о том, что в большинстве отечественных опытных данных при малых числах Рейнольдса не учитывается переток тепла против

течения теплоносителя, является весьма спорным. Данному замечанию можно противопоставить то обстоятельство, что многие зарубежные авторы разделяют точку зрения о том, что при  $Re_d \rightarrow 0$  число Нуссельта стремится к своему предельному значению, отличному от нуля. В работах [131-133] был выполнен обзор данных по коэффициентам теплоотдачи в засыпках и получена обобщенная зависимость для расчета числа Нуссельта  $Nu_{sg}$  при  $15 \leq Re_d \leq 8500$ :

$$Nu_{sg} = 2 + 1,1 \cdot Re_d^{0,6} Pr^{0,33}, \quad (2.33)$$

где число  $Re_d$  определяется соотношением (2.29), а в качестве определяющей разности температур принята разность между осредненными по объему температурами жидкости и твердого тела.

На рис. 2.11 представлено сравнение формулы (2.33) с данными ряда авторов, взятых из работы [133].



**Рис. 2.11.** Зависимость числа Нуссельта от  $Re_d$ : 1 – данные, систематизированные в [133], 2 – расчет по формуле (2.33)

В работе [133] также приводятся предельные числа Нуссельта, значения которых находятся в диапазоне от 0,4 до 20. Авторами довольно убедительно показано, что в некоторых работах, в которых утверждается, что число Нуссельта убывает при стремлении числа Рейнольдса к нулю, не учитывается переток тепла против направления течения газа. На рис. 2.11 представлены только те экспериментальные данные, при обработке которых учитывался переток тепла по теплоносителю. Видно, что при уменьшении числа Рейнольдса в диапазоне  $10 < Re_d < 100$  тенденция к резкому уменьшению числа Нуссельта  $Nu_{sg}$  не прослеживается. В отсутствии точных данных авторами [131-133] в качестве предельного числа Нуссельта было принято предельное число Нуссельта для одиночной сферы.

Формулы для расчета объемной теплоотдачи в пористых средах не учитывают перепад температур, который может возникнуть в образующих ее твердых частицах. Он, как правило, незначителен, так как теплопроводность твердых частиц намного больше теплопроводности теплоносителя. В системах хранения и очистки водорода теплопроводности фаз отличаются более чем в 50-100 раз и в качестве определяющей разности температур можно брать разность между температурой поверхности твердых частиц и средней по объему температурой газа.

Влияние кнудсеновских эффектов на теплоотдачу в пористой среде в настоящее время практически не изучено. В работе [134] учтено влияние кнудсеновских эффектов на межфазную теплоотдачу в виде:

$$Nu_{sg} = \frac{\varphi}{6 \cdot (1-\varepsilon)\zeta} Re_d Pr,$$

где  $Re_d Pr = 10^{-3} - 10$ ,  $\varphi$  — параметр, учитывающий форму частиц,  $\zeta = 10$ .

Применительно к системам хранения водорода вопрос о существовании предельного числа Нуссельта сводится к вопросу о существовании локально-термодинамического равновесия между частицами интерметаллида и протекающим газом. Во многих работах, посвященных

данной тематике, используют однотемпературное приближение [12,65,135-139], без оценки его справедливости.

Анализ выбора уравнения для расчета межфазной теплоотдачи, а также справедливость предположения о локальном термодинамическом равновесии между фазами анализировались в работе [95]. Представленные в [95] результаты выглядят несколько противоречиво. Зависимости доли поглощенного водорода от времени, рассчитанные по двухтемпературной модели с использованием уравнений типа (2.21) и (2.22), различались не более чем на 2—3%. При этом максимальные разности температур между твердой и газовой фазами в режимах активной сорбции составляли  $10^{-2}$  К и 12 К соответственно. Таким образом, результаты, полученные с использованием уравнения (2.21), с достаточной точностью соответствовали локальному термодинамическому равновесию между фазами. В то же время прямое использование однотемпературной модели дисперсной среды приводило к бóльшим (более 5%) отличиям кривой сорбции от кривой, соответствующей двухтемпературной модели с уравнением (2.21). По утверждению авторов [95] этот результат свидетельствует о недостаточной точности однотемпературного приближения. По нашему мнению, причиной указанного различия в кривых сорбции могут быть использованные в [95] нетождественные граничные условия на стенках реактора для однотемпературной модели и предельного случая в двухтемпературной модели.

Анализ двухтемпературной модели был выполнен в серии работ [140-141]. Для расчета объемной теплоотдачи использовали соотношение (2.33). Полученные результаты сравнивались с результатами расчета по однотемпературной модели. Различий в интегральной динамике сорбции не выявлено, хотя разность температур достигала 9 К (рис. 2.12). Любопытно, что это значение во много раз превосходит максимальную разность температур, полученную в работе [95] при использовании похожего

выражения для расчета межфазной теплоотдачи. Основное отличие в температурах фаз наблюдается в период активной сорбции на границах слоя из металлгидридной засыпки.

В работе [142] обнаружено незначительное влияние (до 10%) выбранного приближения (однотемпературного или двухтемпературного) на эффективные характеристики металлгидридного теплового насоса.

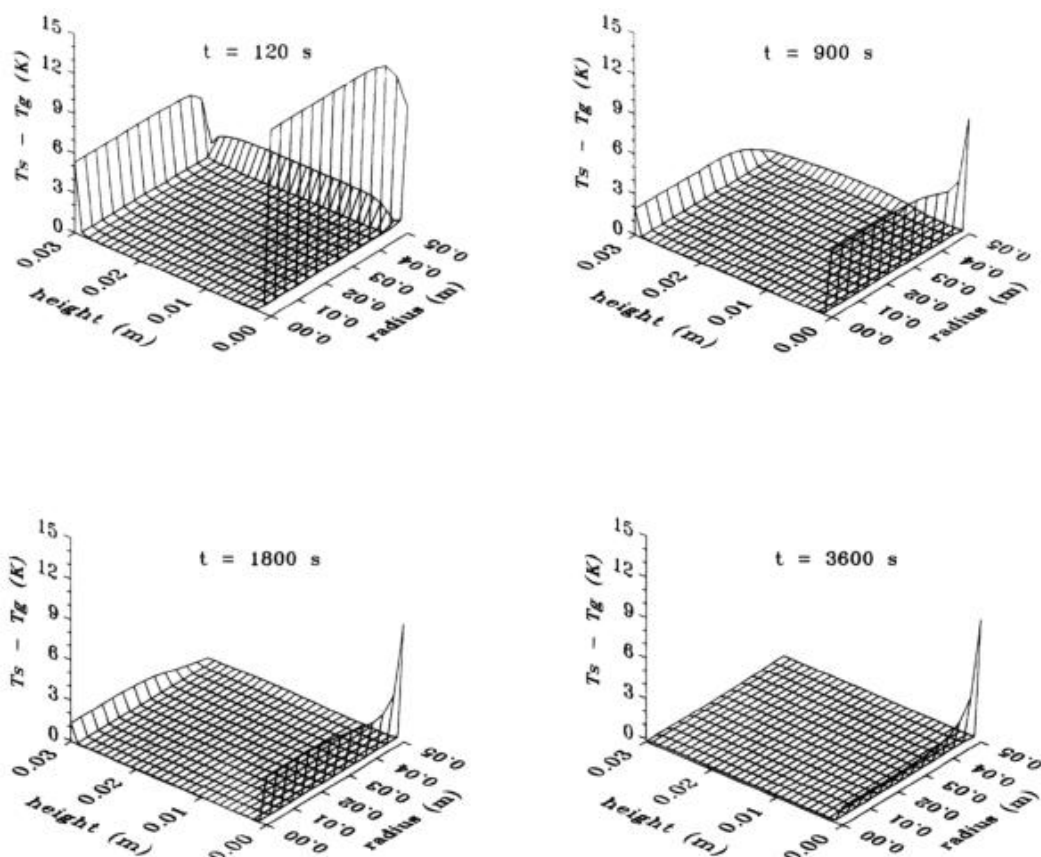


Рис. 2.12. Разность между температурами фаз при сорбции водорода по данным работы [140].

В предыдущих работах, проведенных на кафедре инженерной теплофизики [24,31], анализировалось влияние выбора предельного числа Нуссельта на скорость сорбции водорода применительно к условиям работы металлгидридного реактора, разработанного в ОИВТ РАН. При изменении предельного числа Нуссельта  $Nu_{sg}$  от  $2 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^3$  максимальная разность температур не превысила 0,01 К и практически не влияла на интегральные



характеристики процесса сорбции. Возможность применения для указанного реактора однотемпературного приближения была обусловлена малыми размерами частиц твердой фазы ( $\sim 2$  мкм) и, следовательно, высокими значениями удельной межфазной поверхности.

Приведенные данные свидетельствуют о имеющихся противоречиях в вопросе о существовании предельного значения числа Нуссельта при течении газа в пористой среде с малыми числами Рейнольдса ( $Re_d \leq 1$ ). В настоящее время одним из возможных методов определения числа Нуссельта при  $Re_d \rightarrow 0$  является прямое численное моделирование процессов гидродинамики и теплообмена в пористой среде при использовании в качестве модельной среды засыпку из сферических частиц. Наиболее серьезное отличие используемой модельной пористой среды от реальной засыпки из частиц СНВ состоит, как указывалось выше, в «несферичности» частиц последней. Опираясь на приведенные в обзоре данные, можно ожидать, что это обстоятельство, скорее всего, не приведет к результатам принципиально отличным от реальной картины. Если предельное число Нуссельта существует и его значение порядка единицы, то во многих практически важных случаях в металлогидридных засыпках будет с высокой точностью выполняться локальное равенство температур фаз. В случае неравенства между температурами фаз использование полученного значения предельного числа Нуссельта будет более корректным по сравнению с использованием  $Nu = 2$ , справедливым для одиночной сферы.

В последние годы опубликованы работы, в которых предприняты успешные попытки моделирования процессов теплообмена в упорядоченных структурах [120, 143]. Применительно к течению в каталитических реакторах с упорядоченной структурой пористого материала получены данные об объемной теплоотдаче в диапазоне чисел Рейнольдса  $10 \leq Re_h = \frac{\rho_g \cdot u \cdot d_h}{\mu_g \varepsilon} \leq 5000$ , где  $d_h$  – гидравлический диаметр. В качестве определяющей разности

температур бралась среднелогарифмическая разность. Полученные авторами [120] данные свидетельствуют о том, что при числах Рейнольдса  $10 \leq Re_h \leq 100$  зависимость числа Нуссельта от  $Re_h$  (при фиксированном  $Pr$ ) отклоняется от линейной зависимости и проявляет тенденцию к выходу на асимптоту. Экспериментальное исследование [121], выполненное этими же авторами, подтвердило результаты их численного расчета.

## 2.5. Выводы

Выполнен обзор работ, посвященных изучению эффективной теплопроводности, гидравлического сопротивления и межфазного теплообмена в пористых средах при малых числах Рейнольдса, характерных для систем хранения и очистки водорода, позволяющий сформировать следующие выводы:

1. Эффективная теплопроводность является сложной функцией пористости, температуры, давления газа, заполняющего поры, морфологии засыпки и множества других параметров. Наблюдается значительный (до 300%) разброс в значениях эффективной теплопроводности, рассчитанных для одних и тех же значений входных данных, по методикам, рекомендованным различными авторами.
2. Экспериментальные данные о гидравлическом сопротивлении пористых структур хорошо описываются соотношениями вида (2.9). Для расчета коэффициентов, входящих в данное уравнение, предложено значительное количество соотношений. Одной из наиболее распространенных является модель Эргуна (2.14-2.15). При этом различие в значениях числовой константы в слагаемом, описывающем вязкостный режим течения, может достигать 200%, по данным различных источников.
3. При низких числах Рейнольдса, характерных для систем хранения и очистки водорода, для описания интенсивности межфазного

теплообмена рекомендуются качественно различающиеся соотношения. В соответствие с одними соотношениями при  $Re_d \rightarrow 0$  значение числа Нуссельта стремится к константе (ее значение за неимением дополнительной информации обычно принимают равным двойке), в соответствие с другими число Нуссельта стремится к нулю. Выбор расчетного соотношения непосредственно сказывается на результатах расчета процессов теплообмена в системах хранения и очистки водорода (например, на возможности применения часто используемого однотемпературного приближения).

Одним из возможных способов определения данных характеристик может быть прямое численное моделирование процессов тепломассообмена в модельных пористых средах из сферических частиц. Ряд расчетных и экспериментальных работ позволяет предполагать, что полученные характеристики будут не сильно отличаться от действительности, несмотря на серьезное отличие в форме модельных и реальных частиц.

## ГЛАВА 3. ГИДРОДИНАМИКА И ТЕПЛОМАССООБМЕН В ЗАСЫПКАХ ИЗ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

### 3.1. Моделирование свободно насыпанного слоя частиц

Одним из возможных способов проверки замыкающих соотношений для модели, представленной в первой главе, является прямое численное моделирование процессов гидродинамики и теплообмена в пористых средах. В качестве модели пористой среды в настоящей диссертации рассматриваются засыпки из сферических частиц с заданной функцией распределения по размерам. Прямое численное моделирование сводится к решению системы уравнений сохранения массы, импульса и энергии в заданной геометрической области. Данная система аналогична уравнениям (1.1-1.5), в которой отсутствуют обменные слагаемые; в областях с газовой фазой  $\varepsilon = 1$ ; в твердом материале  $\varepsilon = 0$ .

Для моделирования свободно насыпанного слоя сферических частиц с заданной функцией распределения по размерам был разработан специальный алгоритм, реализованный в виде программы на языке Fortran.

В основе алгоритма лежит математическая модель взаимодействия  $N$  сферических частиц, представленная следующей системой уравнений:

$$\frac{d\vec{V}_i}{dt} = \frac{\vec{F}_{\Sigma_i}}{m_i}, \quad (3.1)$$

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{V}_i, \quad (3.2)$$

где  $\vec{r}_i$ ,  $\vec{V}_i$ ,  $m_i$  — радиус-вектор центра масс, вектор скорости и масса  $i$ -й частицы,  $\vec{F}_{\Sigma_i}$  — сумма сил, действующая на  $i$ -ю частицу.

В модели учитываются следующие силы:

- сила тяжести:

$$\vec{F}_{i,g} = m_i \vec{g} \quad (3.3)$$

- сила «упругого» взаимодействия 2-х частиц:

$$\vec{F}_{i,s} = -k \cdot (d_{ij} - |\vec{r}_{ij}|) \frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|}, \text{ если } d_{ij} \leq |\vec{r}_{ij}|, \quad (3.4)$$

где  $d_{ij}$  — сумма радиусов  $i$ -й и  $j$ -й частиц,  $\vec{r}_{ij}$  — вектор, соединяющий центры  $i$ -й и  $j$ -й частиц,  $k$  — коэффициент «упругости»,

- «демпфирующая» сила, учитывающая потерю энергии при взаимодействии 2-х частиц:

$$\vec{F}_{i,s} = -\eta \cdot |\vec{V}_{ij}|, \text{ если } d_{ij} \leq |\vec{r}_{ij}|, \quad (3.5)$$

где  $\vec{V}_{ij}$  — вектор скорости  $j$ -й частицы, относительно  $i$ -й частицы,  $\eta$  — «демпфирующий» коэффициент.

Система уравнений (3.1), (3.2) решается численно.

Чтобы смоделировать свободно насыпанный слой сферических частиц, в пространстве  $x$ — $y$ — $z$  строится параллелепипед с заданными длинами ребер. Грани параллелепипеда считаются твердыми поверхностями, верхняя крышка отсутствует (рис.3.1).

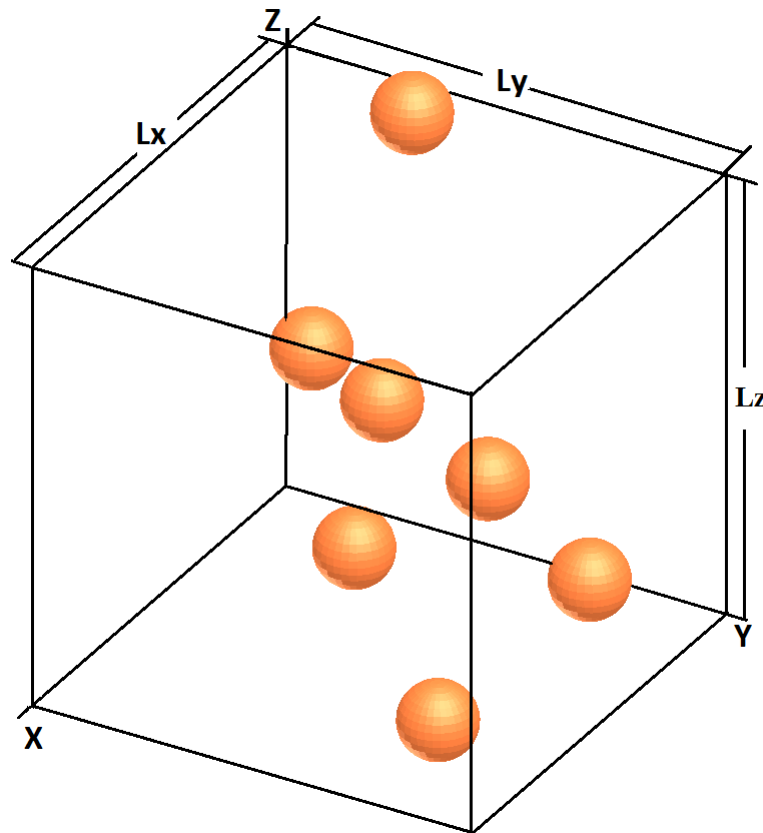


Рис. 3.1. Моделирование засыпки

Таким образом, формируется некий контейнер, в который сверху «набрасываются» частицы. Взаимодействие частиц со стенками является неупругим, то есть при контакте нормальная составляющая скорости частицы меняет свое направление, а часть ее кинетической энергии теряется. Процесс выборки диаметра частицы, а также ее координаты на горизонтальной плоскости, соответствующей границе  $y = L_z$  (где  $L_z$  – высота контейнера), реализуется случайным образом. Наброска частиц в контейнер производится с заданным шагом по времени. В результате получается система из взаимодействующих частиц с непрерывно увеличивающимся их количеством. Моделирование проводится по описанному выше алгоритму и заканчивается, когда в контейнере окажется заданное количество частиц с желаемым распределением по размерам. Для того чтобы исключить «пристеночные» эффекты, после заполнения контейнера из него «вырезается» центральная часть, соответствующая размерам расчетной области. При этом незначительно может измениться функция распределения частиц по размерам.

Путем варьирования коэффициентами  $k$  и  $\eta$  в уравнениях (2.1.1), (2.1.2) и функцией распределения по диаметрам сфер удавалось получить пористость засыпки в диапазоне  $\varepsilon = 0,27-0,54$ . При этом можно было выделить три случая. Первый случай соответствовал практически упругому взаимодействию частиц и для засыпок из сфер одного диаметра или с “узкой” функцией распределения частиц по размерам ( $d_{\text{макс}} / d_{\text{мин}} \approx 5-10$ ) приводил к получению засыпок с пористостью  $\sim 0,27$ . Данный вариант можно интерпретировать следующим образом. Заполненная сферами коробка долго встряхивается; это приводит к тому, что сферы стремятся занять положения, соответствующие наиболее плотной упаковке. Второй случай реализовывался, когда взаимодействие частиц было ближе к абсолютно неупругому и для того же класса засыпок приводил к пористости  $\sim 0,38$ . Скорее всего, данный вариант более соответствует реальным засыпкам, так

как полученное значение пористости хорошо согласуется с многочисленными экспериментальными данными о пористости свободно насыпанных слоев [75]. Третий вариант являлся промежуточным между двумя вышеупомянутыми.

Для получения высоких значений пористости ( $\epsilon > 0,4$ ) требовалось брать функции распределения, в которых на основную долю частиц с диаметром, близким к среднему диаметру частиц засыпки, приходится также незначительное количество очень крупных частиц ( $d_{\text{макс}} / d_{\text{ср}} \approx 10 - 15$ ,  $d_{\text{макс}} / d_{\text{мин}} \approx 100-150$ ). Такие крупные сферы по отношению к основной доле более мелких частиц являются практически плоскими стенками, возле которых формируется область с повышенной пористостью (известный эффект “стенки” [87, 123]). Однако моделировать процессы, происходящие в таких засыпках, затруднительно, так как объем крупных частиц превышает объем средних частиц примерно в  $10^3$  раз, а различие между максимальным и минимальным объемом частиц может быть еще более существенным. В связи с этим для моделирования процессов в таких системах требуется использовать засыпки, содержащие несколько десятков тысяч частиц. Расчет таких систем на доступных вычислительных ресурсах в настоящее время невозможен. Поэтому в тех случаях, когда требовалось смоделировать пористую среду с пористостью  $\epsilon > 0,4$ , применялся следующий подход. Исходная “широкая” функция распределения “обрезалась” таким образом, чтобы максимальный и минимальный диаметры частиц различались не более чем в 5-7 раз, что приводило к снижению пористости. Для того, чтобы получить пористость, соответствующую исходной функции распределения частиц по размерам, из полученной структуры случайным образом изымались частицы до тех пор, пока пористость не увеличивалась до требуемого значения.

Примеры сформированных засыпок из сфер показаны на рис. 3.2., 3.3. Рис. 3.2. иллюстрирует засыпку из сфер одинакового диаметра с пористостью

$\varepsilon = 0,38$ . На рис. 3.3 представлены результаты моделирования засыпки из сфер с функцией распределения по диаметрам, показанной на рис. 3.4. и соответствующей экспериментальным данным [74].

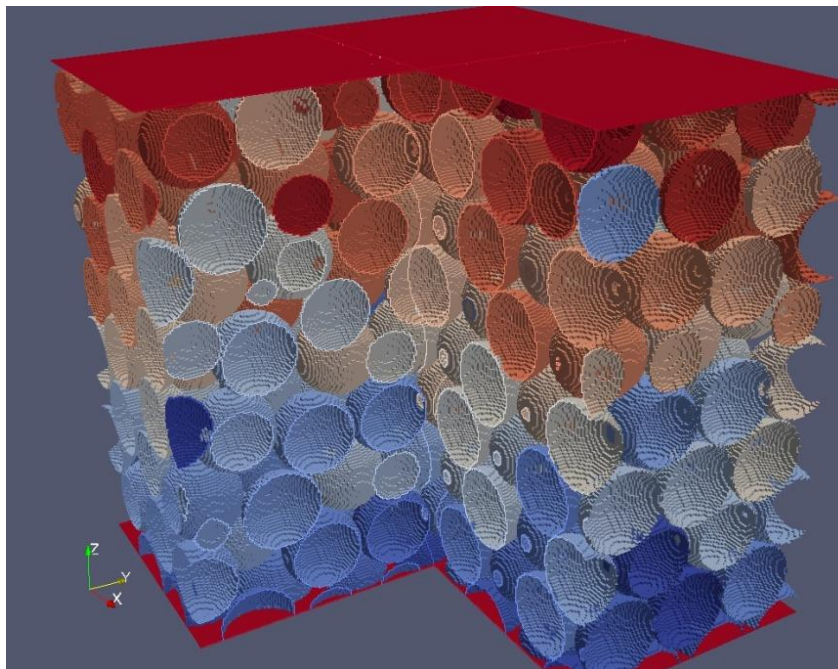


Рис. 3.2. Засыпка из сфер одинакового диаметра с пористостью  $\varepsilon = 0,38$

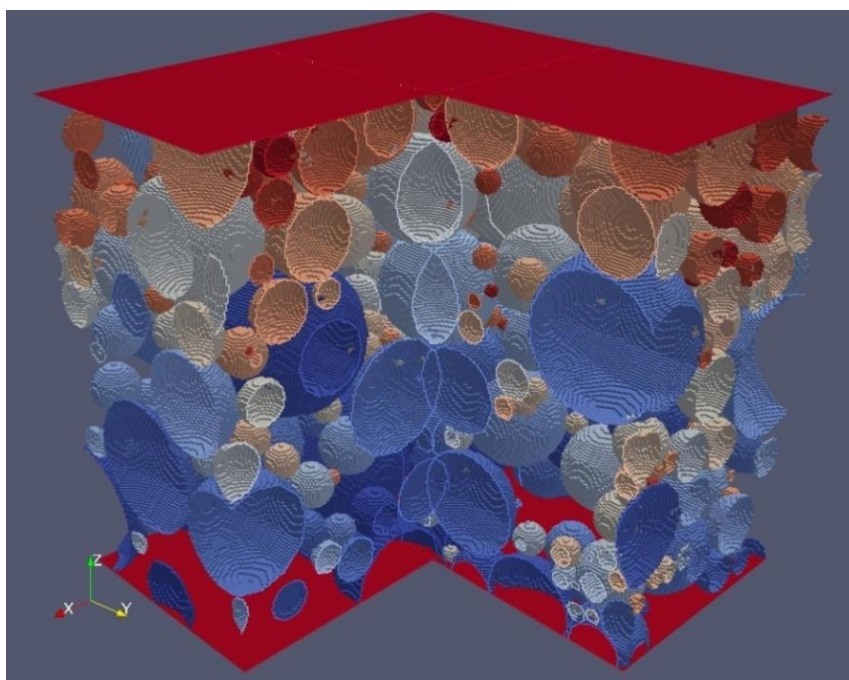


Рис. 3.3. Засыпка из сфер разного диаметра с пористостью  $\varepsilon = 0,54$



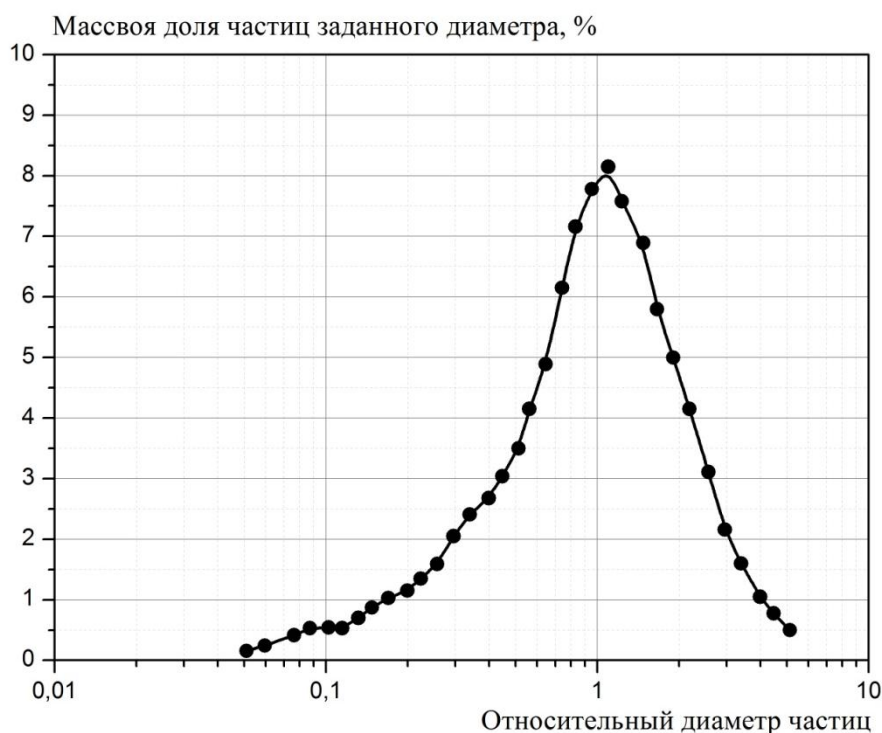


Рис. 3.4. Функция распределения сферических частиц по диаметру

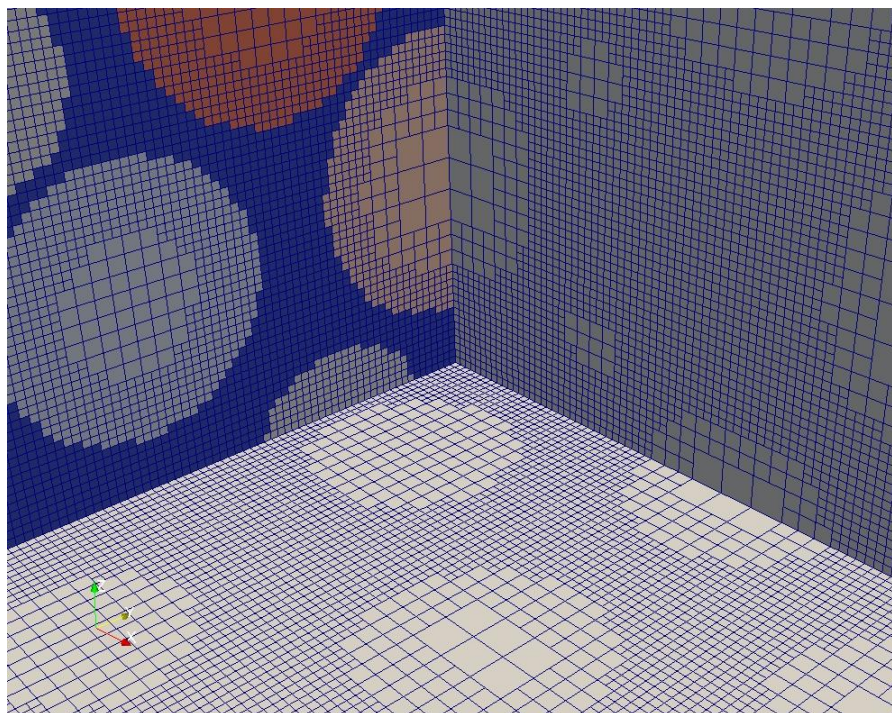
### 3.2. Расчет эффективной теплопроводности засыпок из сферических частиц

Наиболее достоверными из опубликованных к настоящему времени экспериментальных данных по эффективной теплопроводности засыпки представляются данные [74], полученные для неактивированного сплава  $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ , насыщенного различными газами: водородом, гелием, азотом и аргоном. Для сравнения с упомянутыми данными были выполнены расчеты на основе решения трехмерного уравнения теплопроводности в параллелепипеде, содержащем сферические частицы с соответствующей [74] функцией распределения по диаметрам. В качестве газов — наполнителей использовались те же газы, что и в [74]. Теплопроводность твердых частиц в соответствии с [74] была выбрана равной  $12,5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ . Во избежание кнудсеновских эффектов давление газа-наполнителя было выбрано равным  $0,1 \text{ МПа}$ . Краевые условия соответствовали следующим:

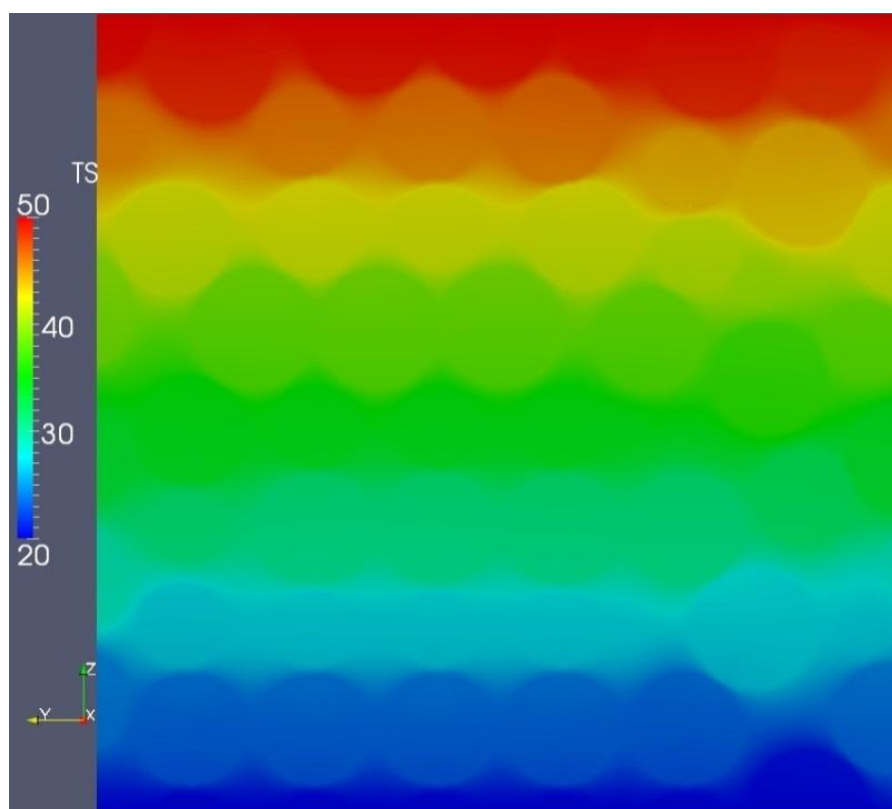
- боковые грани параллелепипеда — адиабатные;

– температуры основания и верхней горизонтальной грани  $T_1 = \text{const}$  и  $T_2 = \text{const}$  ( $T_1 > T_2$ ).

Контактная теплопроводность сферических частиц рассчитывалась для «вакуумированной» засыпки, в которой теплопроводность газа - наполнителя полагалась равной  $10^{-4}$  Вт/(м·К). Поверхности контакта между сферами (и соответственно контактная теплопроводность по твердой фазе) в принципе зависят от выбранной расчетной сетки, так как поверхность сферы в декартовой системе координат моделируется на расчетной сетке контрольных объемов приближенно. Чем «грубее» сетка, тем больше площадь соприкосновения соседних сфер (площадь совместных граней контрольных объемов, разделяющих сферы). Для выбранной расчетной сетки с числом узлов  $N = 10^7$  при использовании целых блокированных контрольных объемов полученное значение контактной теплопроводности оказалось равным  $10^{-2}$  Вт/(м·К), что отвечает диапазону 0,1—0,004 Вт/(м·К) имеющих экспериментальных данных для этой характеристики. Отметим, что в [74] для неактивированного вакуумированного сплава  $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$  получено значение контактной теплопроводности по твердой фазе равное 0,004 Вт/(м·К). Как отмечают авторы [74], после активации сплава эта величина возросла примерно в 10 раз. Следует иметь в виду, что экспериментальная установка в работе [74] имела фиксированный объем рабочей ячейки, поэтому после активации сплава засыпка перестала представлять собой свободно насыпанный слой вследствие разбухания и дробления частиц сплава. С учетом сказанного полученные нами значения контактной теплопроводности представляются вполне приемлемыми. На рис. 3.5 представлена расчетная сетка, содержащая, как указывалось выше,  $10^7$  узлов. Поле температуры в вертикальном сечении показано на рис. 3.6.



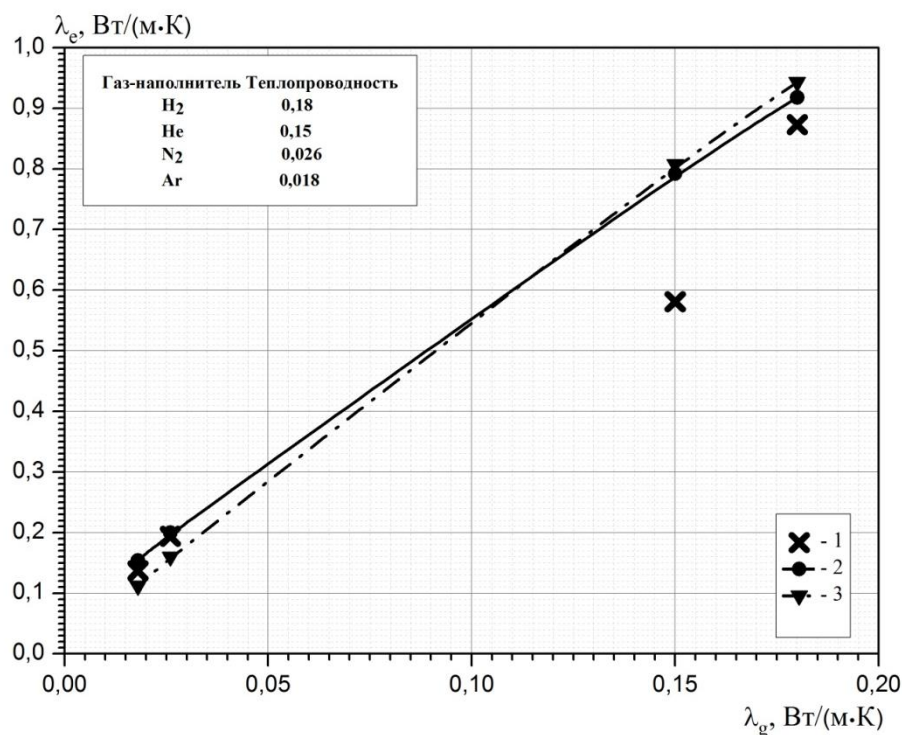
**Рис. 3.5.** Расчетная сетка; число узлов  $N = 10^7$



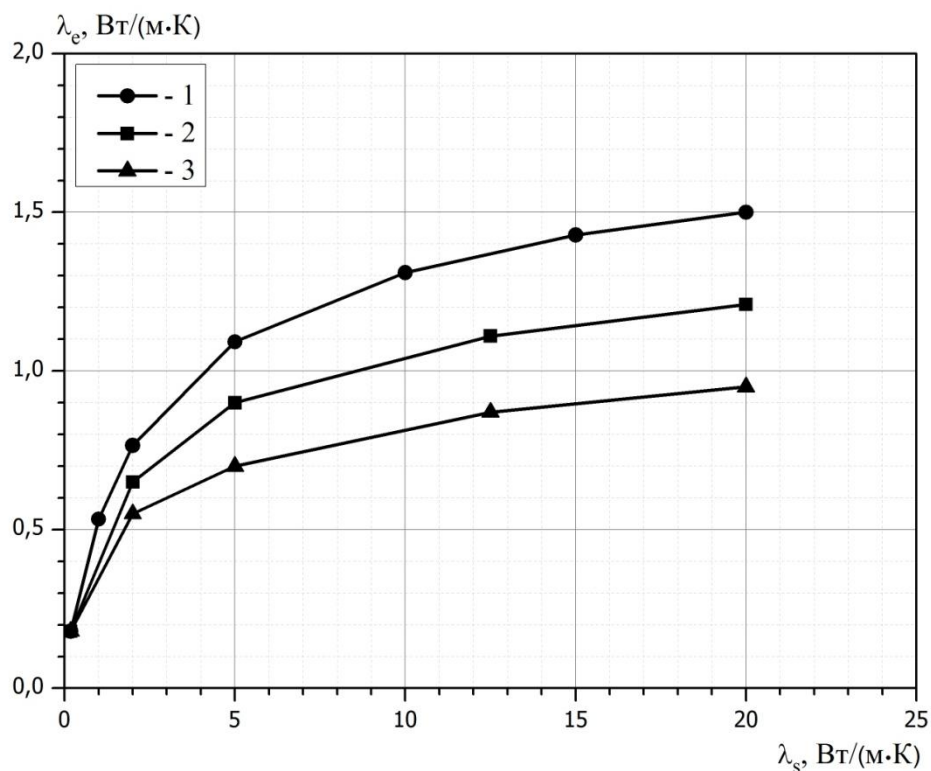
**Рис. 3.6.** Температурное поле в вертикальном сечении засыпки

На рис. 3.7 показано сравнение расчетных значений эффективной теплопроводности с опытными данными [74]. Для всех газов-наполнителей

кроме гелия получено хорошее согласие результатов расчета с экспериментом. Для гелия экспериментально измеренное значение эффективной теплопроводности составляет  $\sim 0,6$  Вт/(м·К), в то время как расчетное значение этой величины оказалось равным  $0,8$  Вт/(м·К). Убедительного объяснения этого несоответствия, к сожалению, не найдено. В то же время сравнение расчетных данных с формулой Бруггемана [79], представленное на этом же рисунке, демонстрирует вполне удовлетворительное соответствие без каких-либо аномалий для гелия. На рис. 3.8 представлены результаты расчета зависимости эффективной теплопроводности от теплопроводности твердой фазы для различных значений пористости.



**Рис. 3.7.** Зависимость эффективной теплопроводности засыпки от теплопроводности газа-наполнителя: 1 – экспериментальные данные,  $\varepsilon = 0,53$  [74]; 2 – результаты расчета,  $\varepsilon = 0,54$ ; 3 – значения, рассчитанные по формуле Бруггемана [79],  $\varepsilon = 0,54$



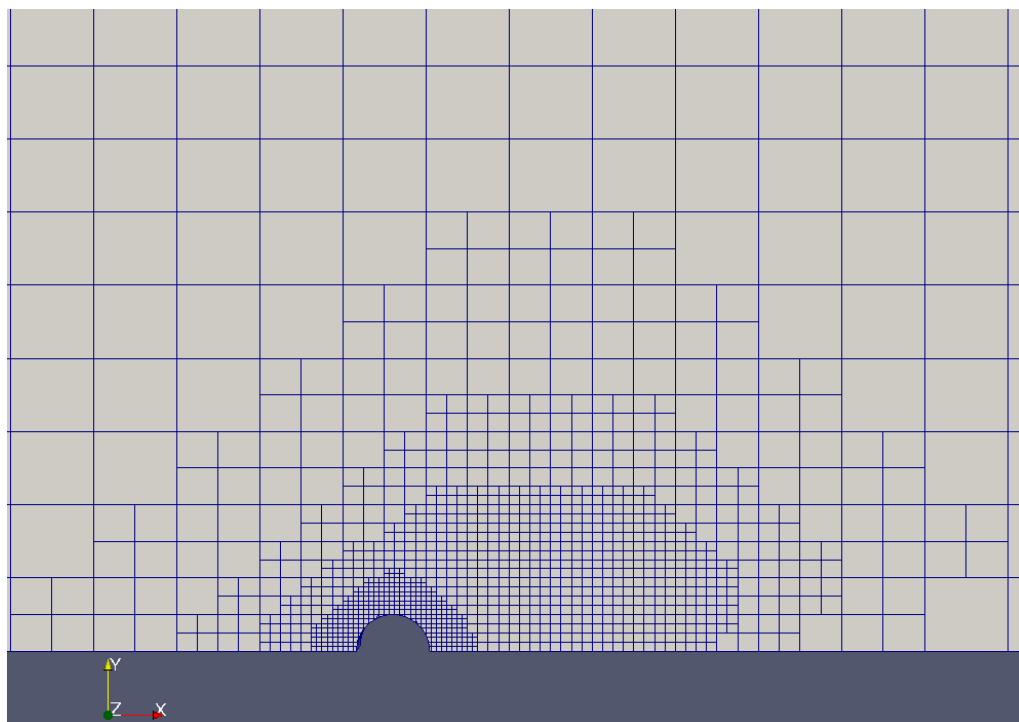
**Рис. 3.8.** Зависимость эффективной теплопроводности от теплопроводности твердых частиц, газ-наполнитель -  $H_2$ : 1 –  $\epsilon = 0,38$ ; 2 –  $\epsilon = 0,42$ ; 3 –  $\epsilon = 0,54$

### 3.3. Расчет гидродинамических полей в слоях сферических частиц

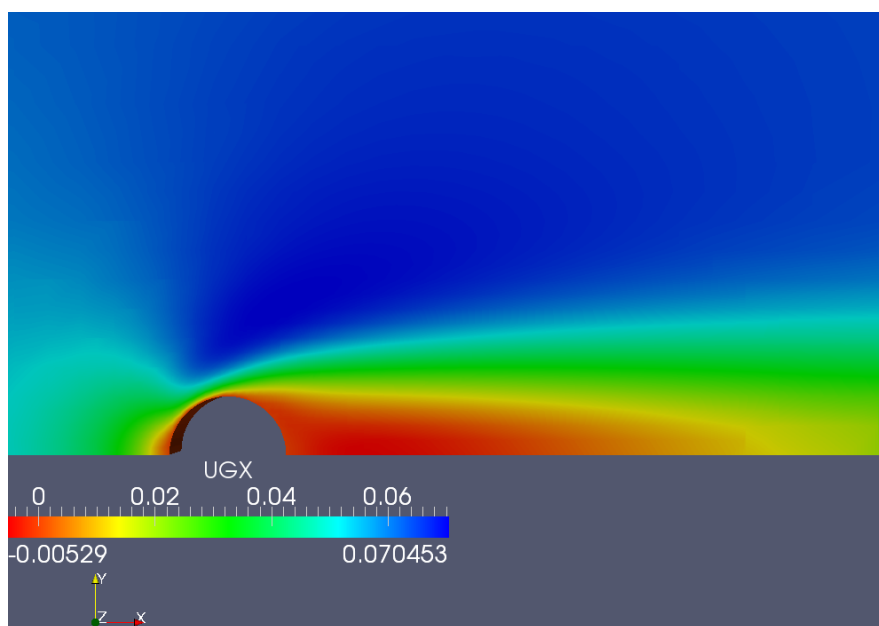
#### 3.3.1. Тестовый расчет

Для проверки математической модели и вычислительной программы был проведен тестовый расчет. В качестве тестового примера была рассмотрена задача об обтекании цилиндра газом при  $Re_d = 40$  (число Рейнольдса построено по диаметру цилиндра  $d$  и скорости набегающего потока на бесконечности  $u_\infty$ ). Ламинарный режим обтекания с небольшим числом Рейнольдса выбран умышленно по следующим причинам: во-первых, в металлгидридных засыпках числа Рейнольдса, построенные по характерным размерам твердых частиц, как правило, не превышают 1 (обычно  $Re_d = 10^{-4}-10^{-2}$ ); во-вторых, для низких чисел Рейнольдса существуют надежные экспериментальные данные по распределению давления и касательного напряжения на поверхности цилиндра [144, 145].

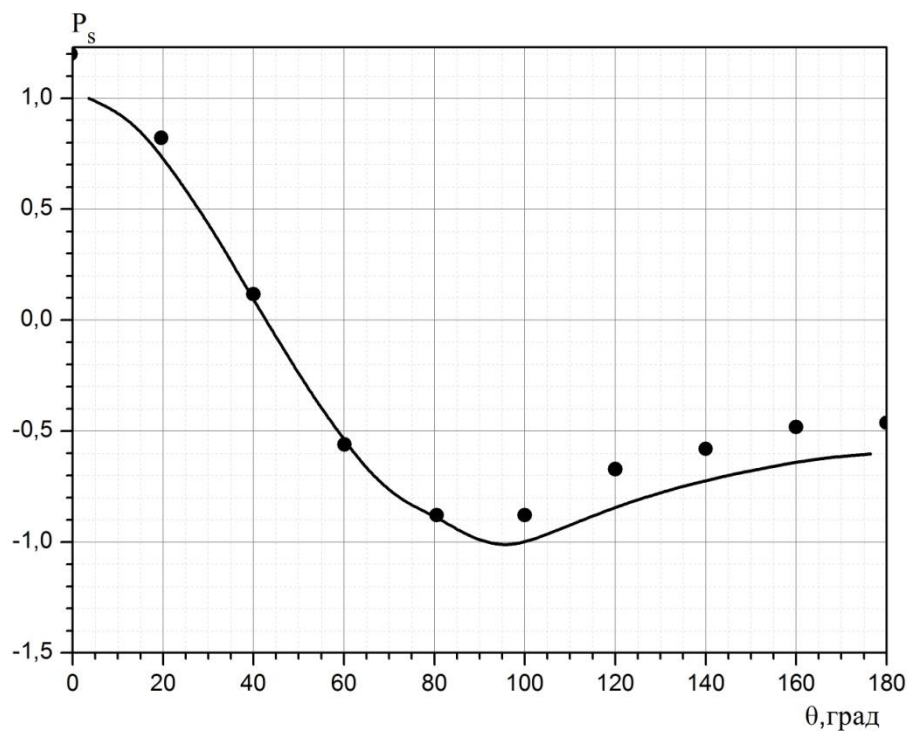
Неструктурная сетка, использованная в расчетах, изображена на рис. 3.9. На рис. 3.10 представлено поле компоненты продольной скорости. Сравнение полученных расчетных данных и экспериментальных данных [144, 145] по безразмерному давлению и безразмерному касательному напряжению на поверхности цилиндра представлено на рис. 3.11 и 3.12 и демонстрирует хорошее соответствие.



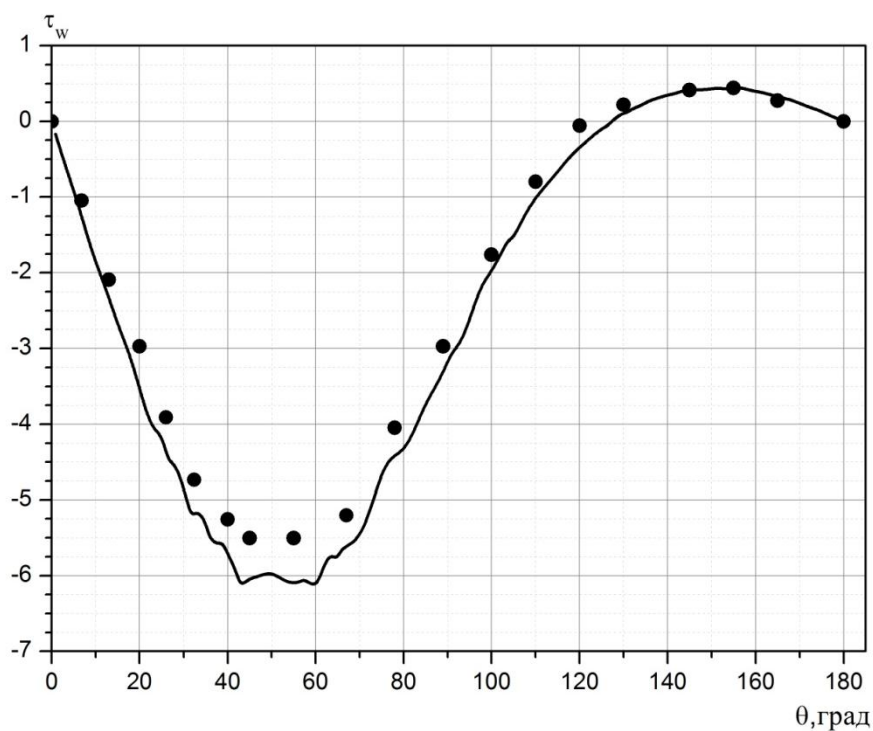
**Рис. 3.9.** Неструктурная сетка, использованная в тестовом расчете



**Рис. 3.10.** Поле продольной скорости при обтекании цилиндра газом с  $Re_d = 40$



**Рис. 3.11.** Распределение безразмерного давления  $P_s = (P_0 - P_{stat}) / (1/2 \cdot \rho \cdot u_\infty^2)$  по поверхности цилиндра (угол отсчитывается от передней критической точки). Точки - экспериментальные данные [144]



**Рис. 3.12.** Распределение безразмерного касательного напряжения  $\tau_w = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d}{u_\infty} \cdot \frac{du_\tau}{dr}$  по поверхности цилиндра (угол отсчитывается от передней критической точки). Точки - экспериментальные данные [145]

### 3.3.2. Гидравлическое сопротивление упорядоченных упаковок и свободно насыпанных слоев из сфер одинакового диаметра

Первая серия расчетов была выполнена с целью определения гидравлического сопротивления упорядоченных структур из сфер одного диаметра. Расчетная область представляла собой параллелепипед, получаемый повторением заданного числа элементарных ячеек. Каждая элементарная ячейка соответствует повторяющемуся фрагменту одной из упорядоченных упаковок. На рис. 3.13 показаны элементарные ячейки упорядоченных засыпок, для которых производились расчеты. На рис. 3.14.-3.16. представлены конфигурации расчетных областей. Вектор скорости набегающего потока (скорость фильтрации  $\vec{u}$ ) был направлен вдоль оси  $z$ . На боковых гранях, являющихся плоскостями симметрии, ставились условия непроницаемости и отсутствия касательных напряжений. Для определения полей скорости и давления в упаковках использовалась декартова неструктурная расчетная сетка с целыми блокированными контрольными объемами для приближенного описания поверхности сферических частиц. Пример расчетной сетки представлен на рис. 3.17. Более подробно вопрос выбора сетки будет обсуждаться ниже.

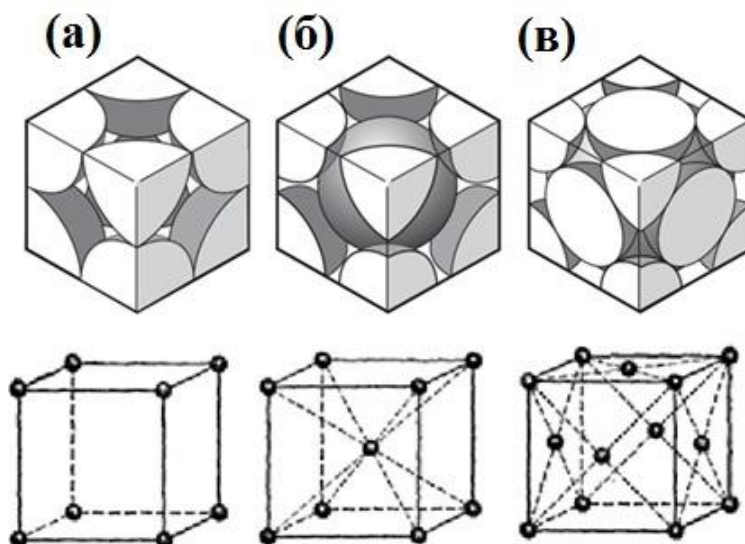


Рис. 3.13. Фрагменты упорядоченных засыпок: а – простая кубическая упаковка (ПКУ), пористость 0,476, б – объемноцентрированная кубическая упаковка (ОЦКУ), пористость 0,32, в – гранецентрированная кубическая упаковка (ГЦКУ), пористость 0,27



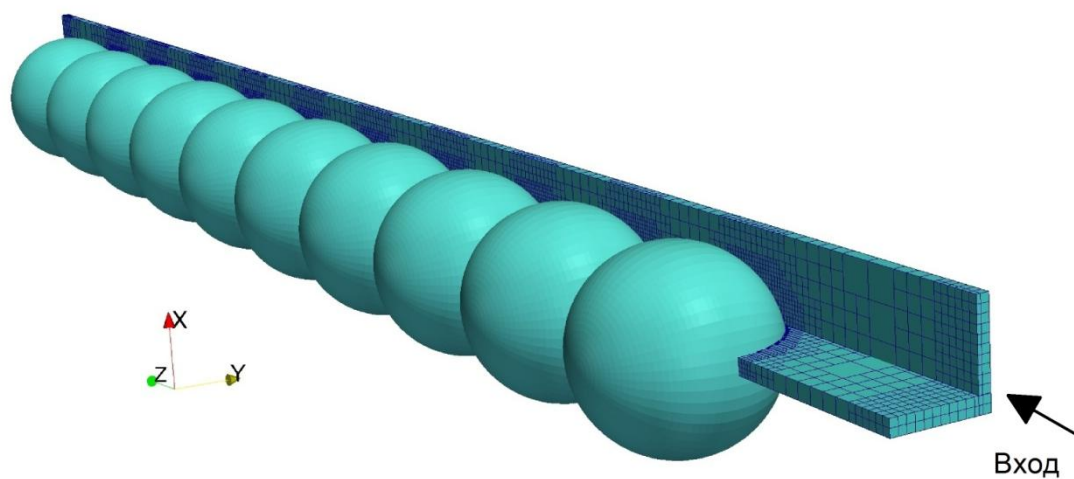


Рис. 3.14. Схема расчетной области для ПКУ

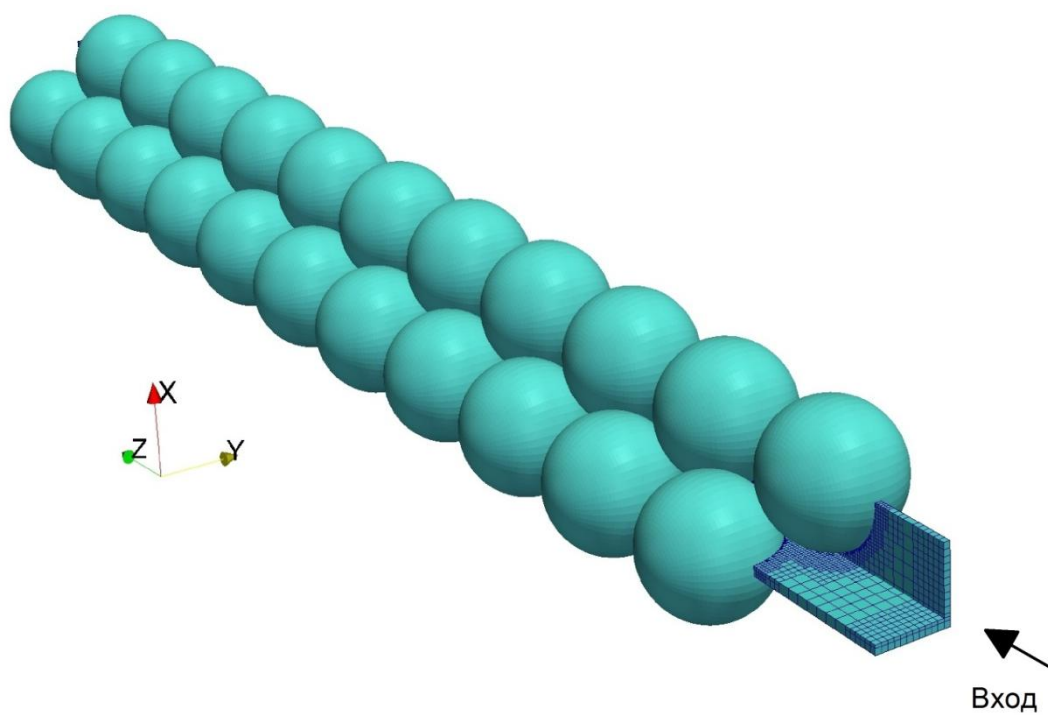
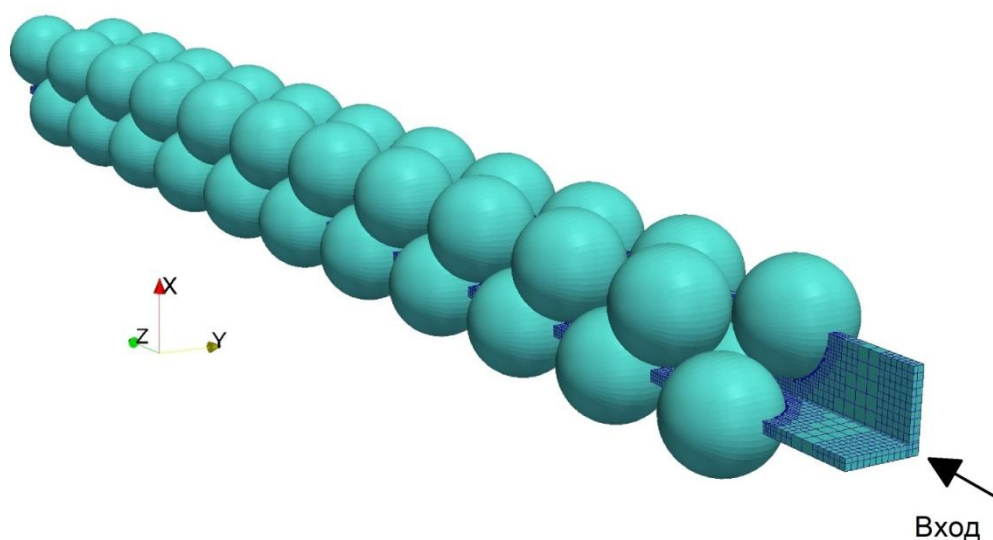
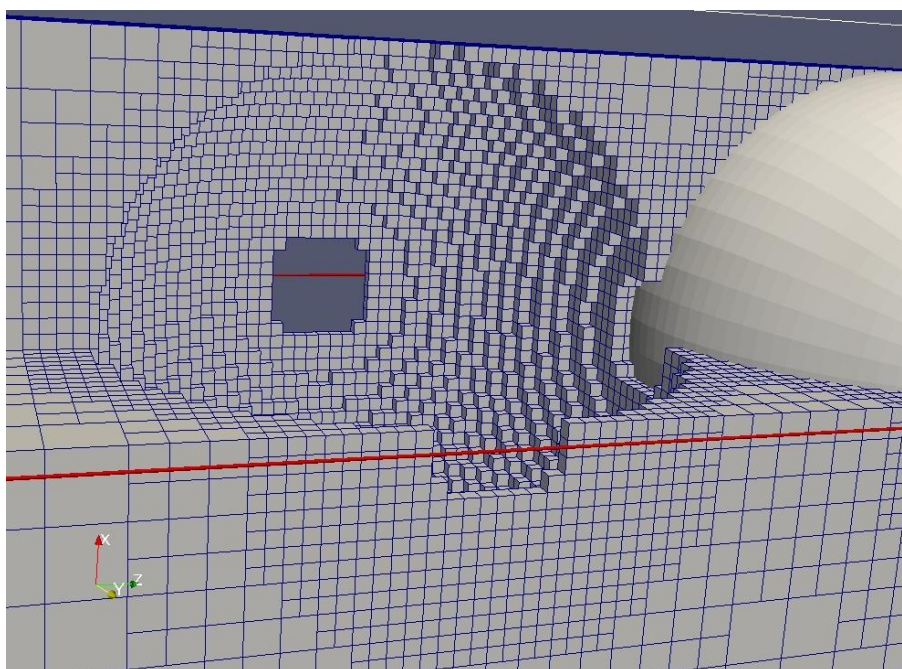


Рис. 3.15. Схема расчетной области для ОЦКУ



**Рис. 3.16. Схема расчетной области для ГЦКУ**



**Рис. 3.17. Пример декартовой неструктурной сетки с целыми блокированными контрольными объемами**

Расчеты гидравлического сопротивления были выполнены в диапазоне чисел Рейнольдса  $10^{-3} \leq Re_d \leq 40$ . Число Рейнольдса  $Re_d$  определялось стандартным образом по диаметру сфер и скорости фильтрации. Результаты полученных перепадов давления сравнивались с формулой Эргуна (2.14) и представлены на рис. 3.18 и в таблице 3.1 в виде зависимостей коэффициента  $f_v$  от комплекса  $Re_d/(1-\epsilon)$  для различных пористых структур (упаковок) из сфер одинакового диаметра. Интересно отметить, что при  $Re_d \leq$

1 коэффициент  $f_v$  не зависит от числа  $Re_d$  (что является ожидаемым результатом), но различен для исследованных упаковок из сфер.

Таблица 3.1.

Значение коэффициента  $f_v$  для различных структур и чисел Рейнольдса

Re	$f_v$		
	$\varepsilon = 0,27$	$\varepsilon = 0,32$	$\varepsilon = 0,476$
$10^{-3}$	179,4	136,4	156,4
$10^{-2}$	179,4	136,4	156,4
$10^{-1}$	179,4	136,4	156,4
$10^0$	179,4	136,4	156,4
$10^1$	193,2	144,8	172,9
$4 \cdot 10^1$	277,1	184,0	220,8

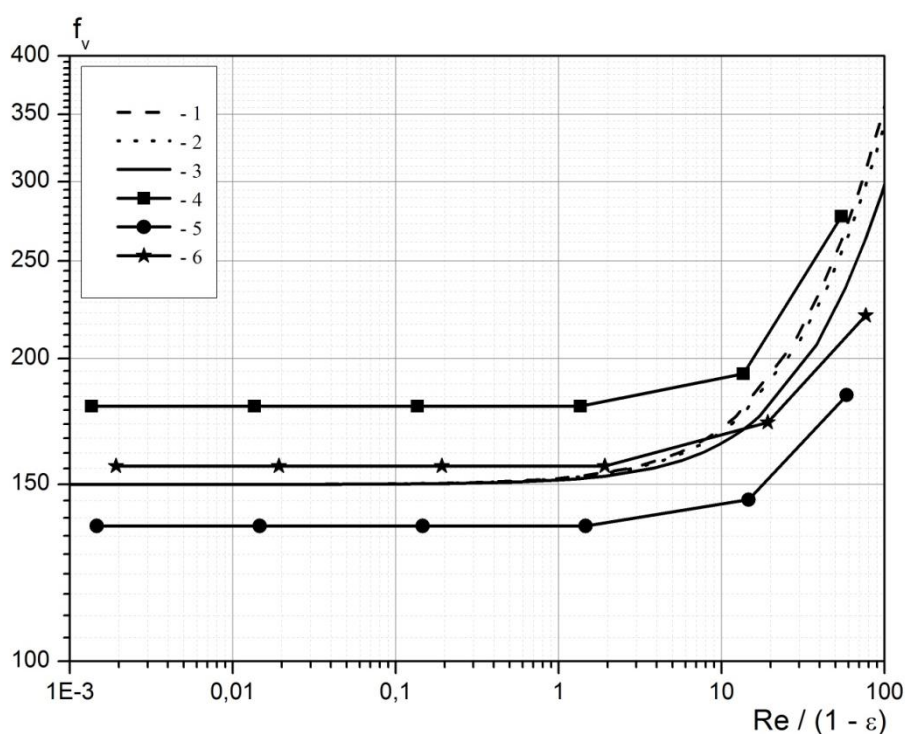


Рис. 3.18. Зависимость коэффициента  $f_v$  от комплекса  $Re_d/(1-\varepsilon)$ : 1,2,3 – формула Эргуна для  $\varepsilon = 0,467; 0,32; 0,27$ ; 4,5,6 – результаты расчетов данной работы для ГЦКУ,  $\varepsilon = 0,27$ ; ОЦКУ,  $\varepsilon = 0,32$ ; ПКУ,  $\varepsilon = 0,467$

Следующая серия расчетов была выполнена с целью определения гидравлического сопротивления слоя из свободно насыпанных сферических частиц одинакового диаметра. Расчетная область представляла собой

параллелепипед с ребрами, параллельными осям декартовой системы координат  $x$ - $y$ - $z$ , при этом вектор скорости набегающего потока был направлен вдоль оси  $z$ . Для определения полей скорости и давления в слое использовалась декартовая неструктурная расчетная сетка с целыми блокированными контрольными объемами, такая же, как и при определении гидравлического сопротивления упорядоченных структур.

Поскольку свободно насыпанный слой из сферических частиц (даже одинакового диаметра) не представляет собой структуру, упорядоченную в пространстве, весьма важным оказывается вопрос о формировании засыпки вблизи границ расчетной области (около граней параллелепипеда, параллельных оси  $z$ ) и задании реалистичных условий для компонент вектора скорости на них. В качестве граничных условий ставились условия непроницаемости и отсутствия касательных напряжений, что, вообще говоря, справедливо лишь для плоскостей симметрии. Что же касается структуры засыпки, на границах расчетной области было рассмотрено два варианта. Первый вариант расчетной области (I вариант) представлял собой исходный параллелепипед, в который набрасывались частицы. Особенность этой расчетной области заключалась в том, что любая частица могла лишь касаться грани, но не «разрезаться» ею, т.к. стенки исходного контейнера считались твердыми и непроницаемыми (рис. 3.19а). Второй вариант соответствовал расчетной области, вырезанной из исходного контейнера с целью исключения «пристеночных» эффектов (рис. 3.19б). В обоих вариантах размер области вдоль оси  $z$ , содержащей частицы, был выбран на основании предварительных расчетов и равнялся восьми диаметрам частиц.

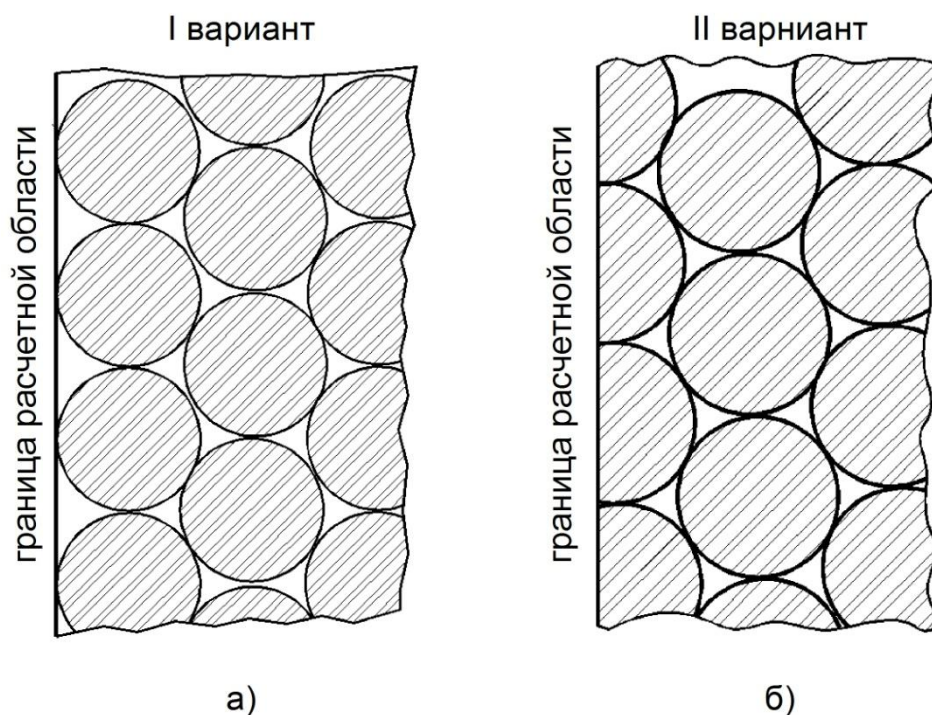


Рис. 3.19. Два варианта формирования засыпки вблизи границы расчетной области

Результаты обработки полученных полей давления при  $Re_d = 1$  для обоих вариантов представлены в таблице 3.2 в виде коэффициента  $f_v$  для различных поперечных (нормальных к оси  $z$ ) сечений параллелепипеда (размеры области в плоскости  $xu$  -  $W$  и  $H$ ), являющегося расчетной областью. Хорошо видно, что значения  $f_v$  для рассмотренных вариантов различаются весьма существенно.

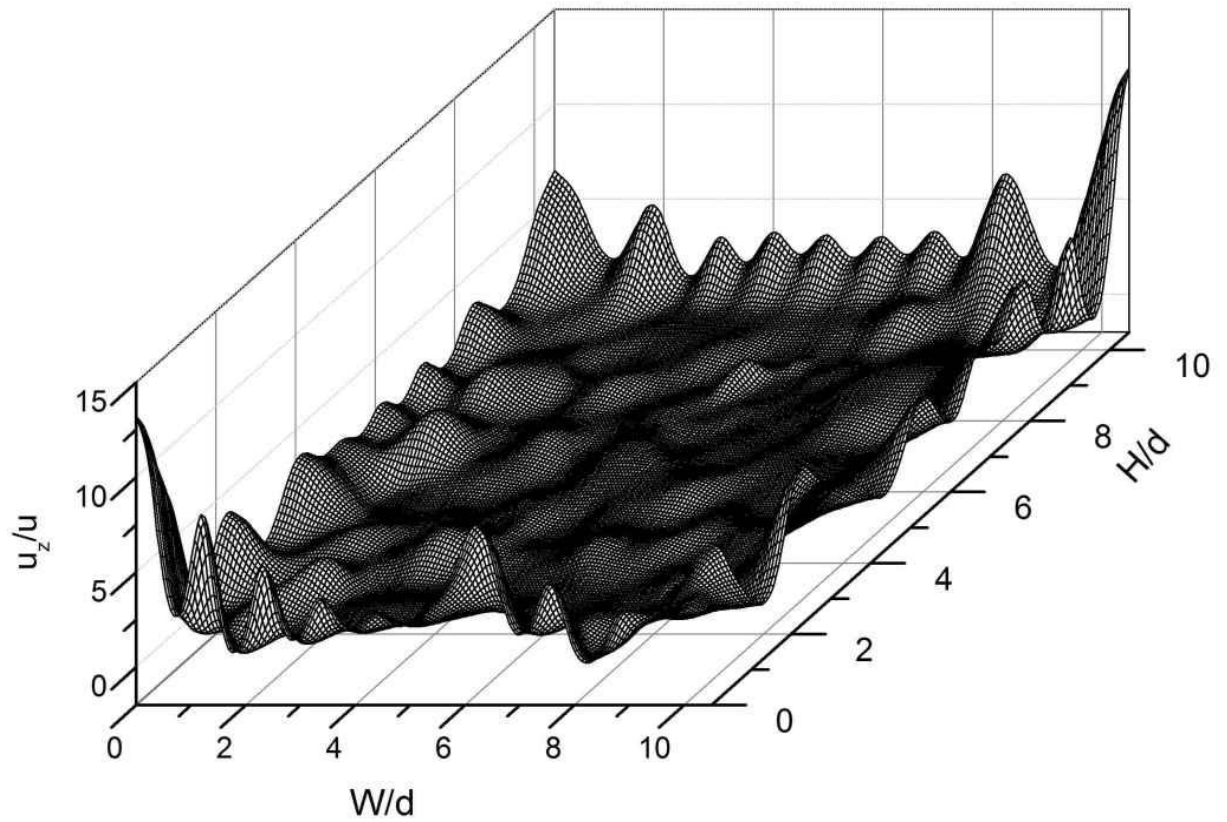
Таблица 3.2.

Значение коэффициента  $f_v$  для различных сечений расчетной области.  $Re_d = 1$

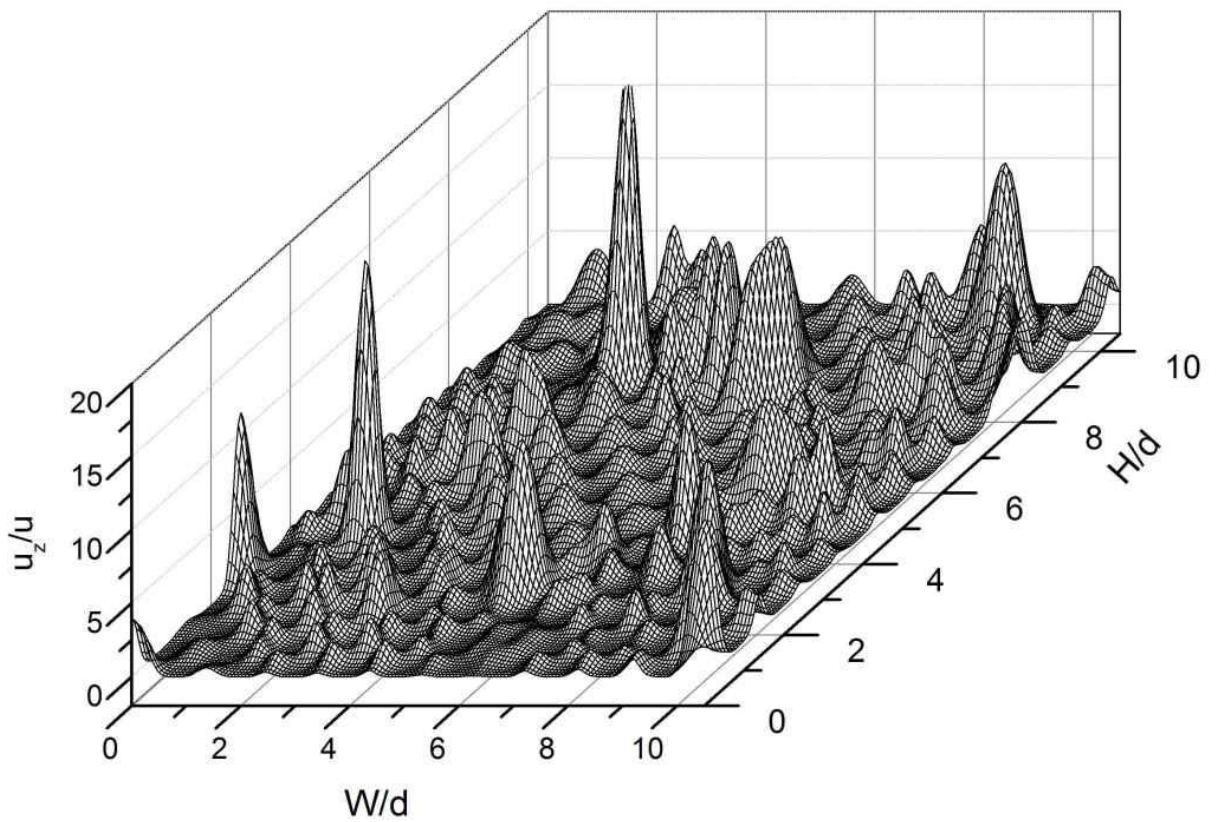
Размеры расчетной области	$\epsilon$	$f_v$
I вариант		
$W = H = 4,5d$	0,3515	110,4
$W = H = 6,5d$	0,3215	111,4
$W = H = 10,5d$	0,3158	119,3
II вариант		
$W = H = 4,5d$	0,2762	174,5
$W = H = 6,5d$	0,2743	170,4
$W = H = 10,5d$	0,2732	175,2

Представленные в табл. 3.2 данные получены на сетках с числом расчетных узлов на один шар  $\sim 1,5 \cdot 10^3$  при использовании целых блокированных контрольных объемов. Как будет показано ниже, при числе узлов более чем  $1,8 \cdot 10^3$  на один шар результаты по гидравлическому сопротивлению слоя свободной засыпки, полученные с использованием дробных или целых контрольных объемов [128] отличаются менее чем на 3%. Таким образом, погрешность, связанная с приближенным описанием на расчетной сетке сферической поверхности при заданном числе узлов  $1,5 \cdot 10^3$  скорее всего несущественна.

Основная причина различия в гидравлическом сопротивлении рассмотренных вариантов состоит в том, что в первом случае (частицы касаются стенки, но не разрезаются ею), приграничные слои имеют меньшее сопротивление, чем центральная часть засыпки. Это приводит к перераспределению продольной скорости  $u_z$ , так как газ устремляется к боковым границам расчетной области, что хорошо видно на рис. 3.20. Во втором варианте указанный эффект отсутствует (рис. 3.21) и общее сопротивление возрастает.



**Рис. 3.20.** Поле безразмерной продольной компоненты скорости в выходном сечении свободно насыпанного слоя для варианта I



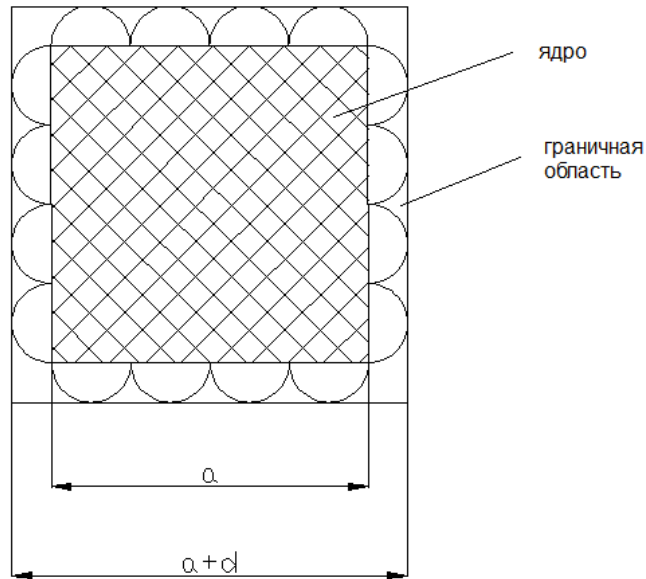
**Рис. 3.21.** Поле безразмерной продольной компоненты скорости в выходном сечении свободно насыпанного слоя для варианта II

Очевидно, что вклад пристеночных эффектов должен уменьшаться при увеличении размеров параллелепипеда  $W$  и  $H$  вдоль осей  $x$  и  $y$  (при  $d = \text{const}$ ). Действительно, данные, представленные в табл. 3.2 для первого варианта, демонстрируют тенденцию к росту  $f_v$  с увеличением  $W$  и  $H$ , однако увеличение  $W$  и  $H$  почти в 2,5 раза привело лишь к  $\sim 10\%$  росту  $f_v$ . Заметим, что вариант с  $W = H = 10,5d$  был рассчитан на сетке с общим числом узлов  $N = 2,0 \cdot 10^6$ . При этом время расчета на кластере НИУ МЭИ с 52 параллельно работающими ядрами составило около 10 часов. Дальнейшее увеличение размеров расчетной области влечет за собой неприемлемое увеличение времени счета на доступных вычислительных системах. Для варианта I (частицы касаются стенки, но не разрезаются ею) можно оценить размеры области, необходимой для исключения пристеночных эффектов. Рассматриваемую засыпку можно представить как систему, которая состоит из двух областей (рис. 3.22) – «ядра засыпки» (с пористостью  $\varepsilon_1 = 0,27$ , близкой к пористости гранецентрированной упаковки) и «граничной» области (которая имеет пористость  $\varepsilon_2 = 0,476$ , равную пористости простой кубической упаковки). Представляя такую систему как два «параллельно» соединенных канала и используя закон Дарси, можно вычислить ее эффективную проницаемость  $k$  :

$$k = \frac{(F_1 k_1 + F_2 k_2)}{F_1 + F_2},$$

где  $F_1$  и  $k_1$  – площадь поперечного сечения и проницаемость «ядра засыпки»,  $F_2$  и  $k_2$  – площадь поперечного сечения и проницаемость «граничной» области.





**Рис. 3.22. Модель расчетной области**

Площади поперечного сечения равны  $F_1 = a^2$  и  $F_2 = d(d + 2a)$ . Значения проницаемостей областей  $k_1$  и  $k_2$  можно вычислить, используя формулу вида:

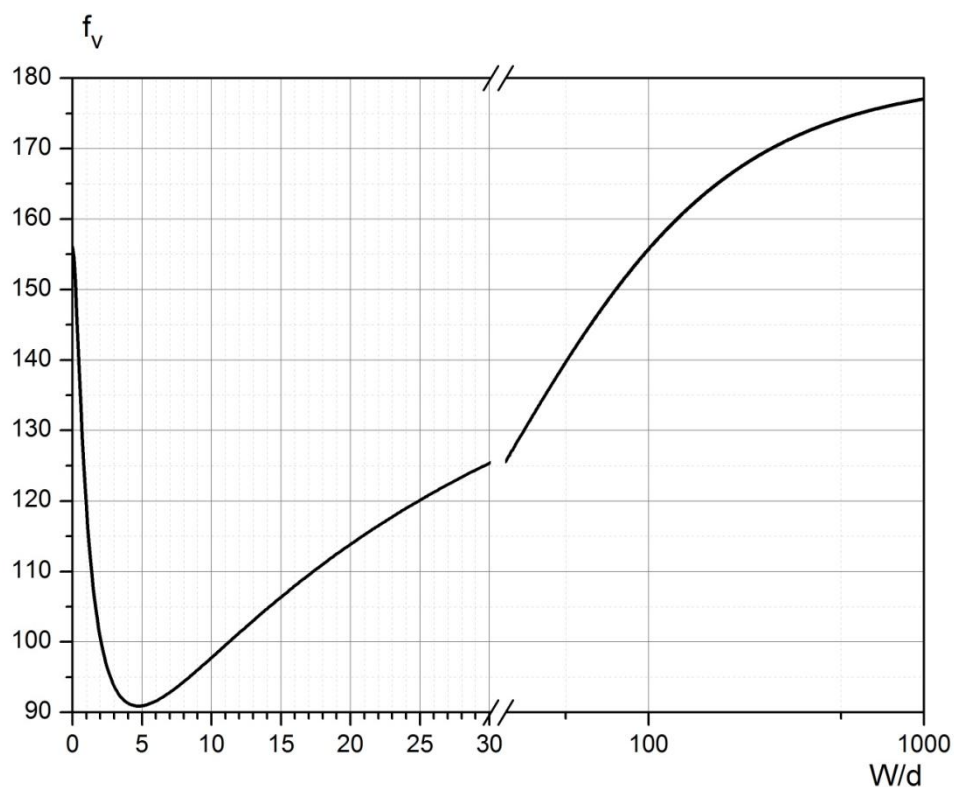
$$k_i = \frac{1}{f_v} d^2 \frac{\varepsilon_i^3}{(1-\varepsilon_i)^2}, i = 1,2.$$

Для «ядра засыпки»  $f_v = 180$ , а для «границной области»  $f_v = 156$ . Эти значения соответствуют ГЦКУ и ПКУ, соответственно.

Для системы параллельных каналов зависимость  $f_v$  от геометрических размеров поперечного сечения можно рассчитать, зная эффективную проницаемость системы и ее пористость:

$$\varepsilon = \frac{F_1 \varepsilon_1 + F_2 \varepsilon_2}{F_1 + F_2}.$$

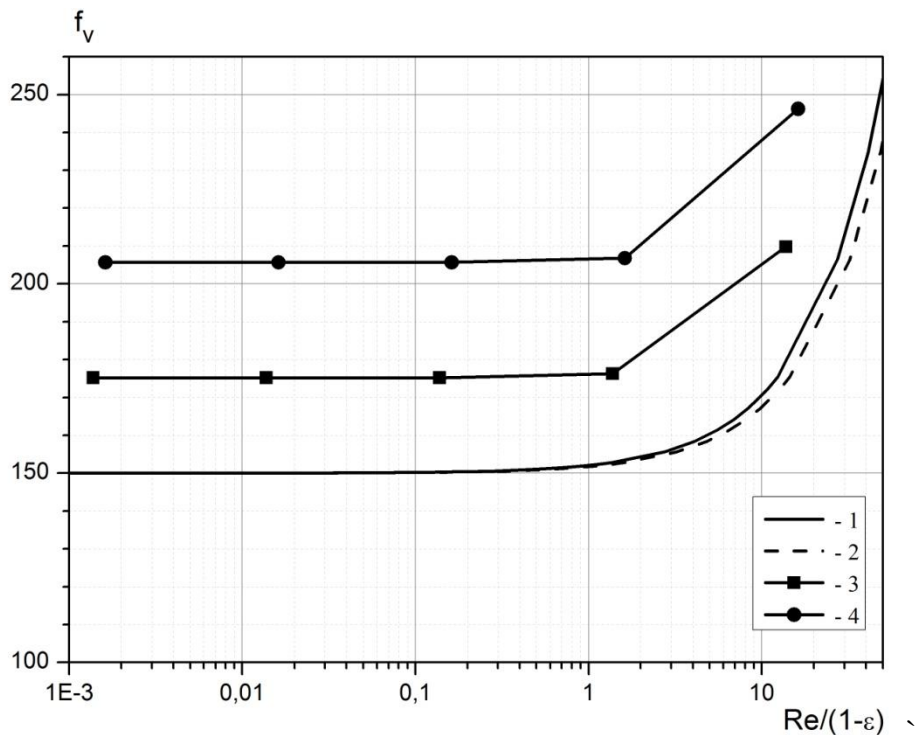
Полученная зависимость  $f_v$  от геометрических размеров поперечного сечения приведена на рис. 3.23.



**Рис. 3.23. Зависимость коэффициента  $f_v$  от геометрических размеров поперечного сечения для I варианта**

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что, по-видимому, при достаточно большом размере поперечного сечения использование обоих типов расчетной области приводит к одному и тому же значению коэффициента  $f_v$ . И поэтому для расчета гидравлического сопротивления свободно насыпанного слоя сферических частиц следует остановиться на втором варианте формирования структуры засыпки у границ расчетной области.

Используя выбранный вариант (частицы разрезаются границами расчетной области), были сформированы два свободно насыпанных слоя из сфер одинакового диаметра с пористостью  $\sim 0,27$  и  $\sim 0,38$ . Для получившихся структур выполнен расчет гидравлического сопротивления в диапазоне чисел Рейнольдса  $10^{-3} \leq Re_d \leq 10$ . Полученные результаты в виде зависимости коэффициента  $f_v$  от комплекса  $Re_d/(1-\varepsilon)$  представлены на рис. 3.24. Видно, что гидравлическое сопротивление засыпок из сфер одного диаметра на 20-30% больше, чем значение, рассчитанное по формуле Эргуна (2.14).



**Рис. 3.24.** Зависимость коэффициента  $f_v$  от комплекса  $Re/(1-\varepsilon)$  для свободно насыпанных слоев из сфер одного диаметра: 1,2 – формула Эргуна для  $\varepsilon = 0,27$ ;  $\varepsilon = 0,38$ ; 3,4 – результаты расчета для  $\varepsilon = 0,27$ ;  $\varepsilon = 0,38$

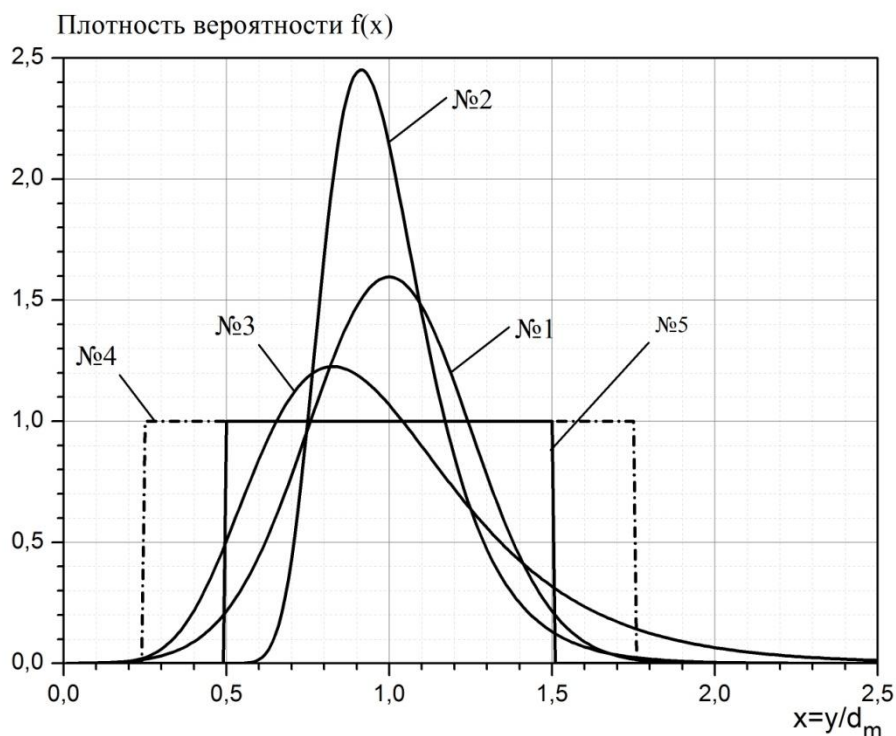
### 3.3.3. Гидравлическое сопротивление в свободно насыпанных слоях из сфер с заданной функцией распределения частиц по диаметрам

Следующая серия расчетов была выполнена с целью определения гидравлического сопротивления свободно насыпанных слоев из сфер с различными функциями распределения по диаметрам. Функции распределения, которые были использованы при формировании засыпок, представлены на рис. 3.25. В качестве масштаба задавалась величина  $d_m$  равная 2,0 мкм (характерный размер частиц СНВ, используемого в аккумуляторах ОИВТ РАН). Математическое ожидание  $x_m$  для всех используемых функций распределения частиц по размерам равнялось единице:

$$x_m = \int_0^{+\infty} x f(x) dx = 1.$$

Для первого распределения (№1) путем подбора коэффициентов  $k$  и  $\eta$  в уравнениях (3.4), (3.5) сформированы две засыпки. Пористость первой  $\varepsilon \approx 0,27$ , пористость второй  $\varepsilon \approx 0,38$  (более подробно формирование засыпок

обсуждалось ранее в 3.1). Для других четырех распределений пористость полученных засыпок составила  $\varepsilon \approx 0,38$ .



**Рис. 3.25. Используемые функции распределения сферических частиц по диаметру**

Результаты расчета представлены на рис. 3.26 в виде зависимости коэффициента  $f_v$  от комплекса  $Re_d / (1 - \varepsilon)$ . В отличие от предыдущих результатов, расчеты были проведены в диапазоне чисел Рейнольдса  $10^{-3} \leq Re_d \leq 1$ , а размер поперечного сечения равнялся  $W = H = 13 \cdot d_m$ . При более высоких значениях числа Рейнольдса на частицах малого диаметра возникают нестационарные эффекты, и для получения корректного результата требуется решать нестационарные уравнения. Следует отметить, что для металлгидридных засыпок такое ограничение несущественно, так как характерные значения чисел Рейнольдса в них, как правило, значительно ниже 1. При расчете коэффициента  $f_v$  и числа Рейнольдса  $Re_d$  в качестве характерного размера используется величина  $\bar{d}_p$ , которая определяется как:

$$\bar{d}_p/d_m = \int_0^{+\infty} x^3 \cdot f(x) dx / \int_0^{+\infty} x^2 \cdot f(x) dx. \quad (3.6)$$

В случае если известно распределение частиц по массам (или равнозначное распределение по объемам), то величина  $d_p$  можно определять по соотношению, дающему близкое к (3.6) значение:

$$\bar{d}'_p/d_m = \left[ \sum_i \frac{x_i^3}{\sum_j x_j^3} \cdot \frac{1}{x_i} \right]^{-1}.$$

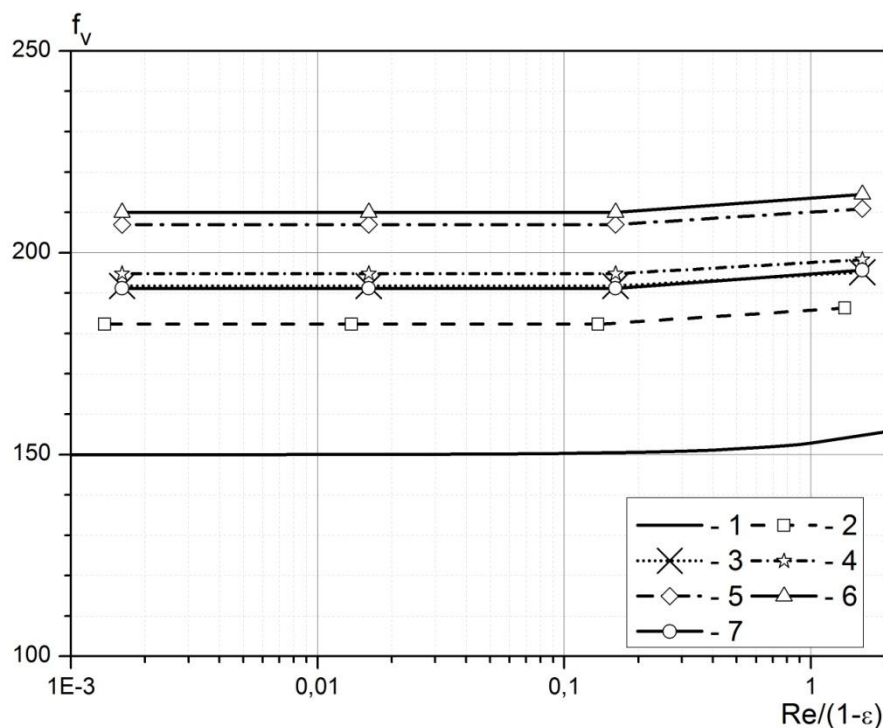
Указание на то, что понимается под характерным значением  $d_p$  очень важно, так как в некоторых работах  $d_p$  рассчитывается как математическое ожидание или как диаметр частицы со средним объемом, и это приводит к существенному расхождению в полученных значениях коэффициента трения  $f_v$  ( $f_v \sim d^2$ ). В таблице 3.3 приведены значения  $d_m$ ,  $d_v/d_m$  и  $d_p/d_m$  для всех функций распределения, представленных на рис. 3.25. Значение  $d_v$  определяется как:

$$\bar{d}_v/d_m = \left[ \int_0^{+\infty} x^3 \cdot f(x) dx \right]^{1/3}.$$

Таблица 3.3.

Значения  $d_m$ ,  $\bar{d}_v/d_m$  и  $\bar{d}_p/d_m$  для всех функций распределения, представленных на рис. 3.25

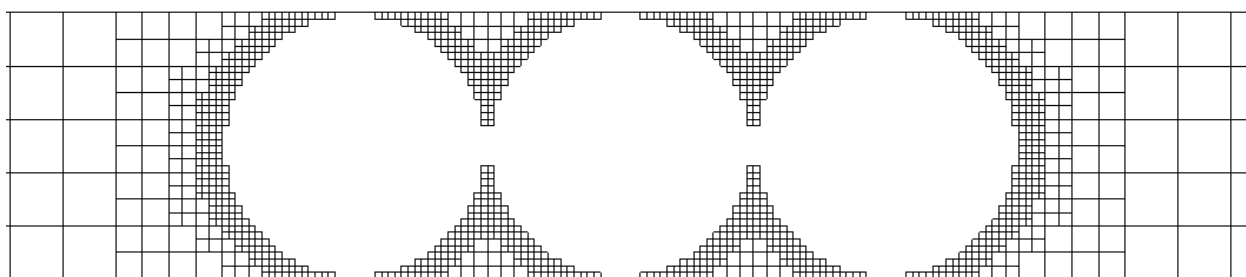
Номер распределения			
	$d_m \cdot 10^6, \text{ м}$	$\bar{d}_v/d_m$	$\bar{d}_p/d_m$
№1	2,0	1,059	1,118
№2	2,0	1,026	1,08
№3	2,0	1,147	1,314
№4	2,0	1,16	1,316
№5	2,0	1,077	1,16



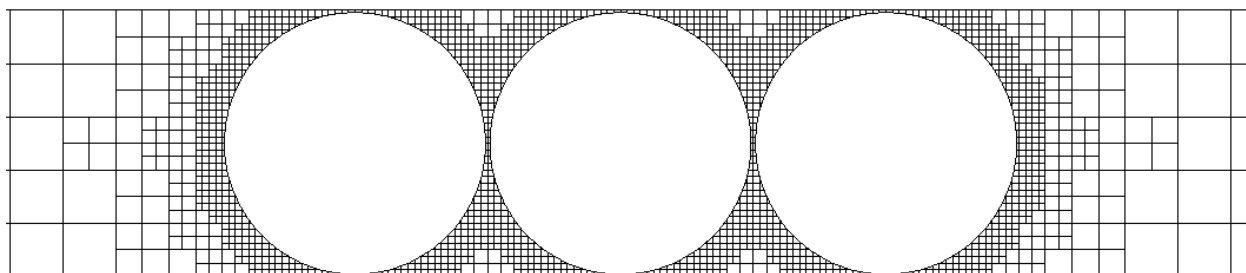
**Рис. 3.26.** Зависимость коэффициента  $f_v$  от комплекса  $Re/(1-\varepsilon)$  для свободно насыпанных слоев из сфер с заданной функцией распределения по размеру (рис.3.25). 1 – формула Эргуна; 2 – распределение №1,  $\varepsilon = 0,28$ ; 3 – распределение №1,  $\varepsilon = 0,3719$ ; 4 – распределение №2,  $\varepsilon = 0,3775$ ; 5 – распределение №3,  $\varepsilon = 0,3734$ ; 6 – распределение №4,  $\varepsilon = 0,377$ ; 7 – распределение №5,  $\varepsilon = 0,3755$ .

### 3.3.4. Выбор расчетной сетки и определение требуемого количества узлов для расчета гидравлического сопротивления слоев из сферических частиц

Серия тестовых расчетов для простой кубической упаковки при  $Re_d = 1$  была выполнена с целью определения количества расчетных ячеек, при котором описание сферической поверхности на декартовой неструктурной сетке с помощью целых (рис. 3.27а) или дробных КО (рис. 3.27б) приводило бы к практически одинаковым результатам по гидравлическому сопротивлению. Результаты этих расчетов представлены в таблице 3.4 в виде значений коэффициентов  $f_v$ . Хорошо видно, что значения  $f_v$ , полученные на сетке с количеством узлов более чем  $10^4$  на одну ячейку при использовании дробных или целых блокированных КО, отличаются менее чем на 1 %.



а)



б)

**Рис. 3.27. Примеры описания поверхности сферы с помощью целых (а) и дробных (б) КО (на рисунке показано сечение сферы)**

*Таблица 3.4.*

**Значение коэффициента  $f_v$  в зависимости от числа целых или дробных блокированных КО для течения в засыпке с простой кубической упаковкой при  $Re_d=1$**

Пористость	Количество узлов на ячейку, шт.	$f_v$
Целые блокированные КО		
0,4480	$0,5 \cdot 10^3$	138,8
0,4688	$1,8 \cdot 10^3$	160,5
0,4734	$11 \cdot 10^3$	157,3
0,4702	$50 \cdot 10^3$	156,9
0,4768	$200 \cdot 10^3$	156,4
Дробные блокированные КО		
0,4958	$0,3 \cdot 10^3$	145,5
0,4946	$1,0 \cdot 10^3$	158,2
0,4842	$1,8 \cdot 10^3$	155,6
0,4734	$11 \cdot 10^3$	155,9
0,4762	$50 \cdot 10^3$	156,4

### 3.4. Расчет температурных полей в упаковках из сферических частиц

#### 3.4.1. Тестовый расчет и определение требуемого количества узлов для расчета температурных полей

Для проверки математической модели и вычислительной программы был проведен тестовый расчет. В качестве тестового примера была рассмотрена задача об обтекании одиночной сферы газом в диапазоне чисел  $Re_d$  от 0 до 10 с двумя типами граничных условий  $T_w = \text{const}$  и  $q_w = \text{const}$ . Полученные средние числа Нуссельта сравнивались со значениями, определяемыми по формуле, рекомендуемой в [128]:

$$Nu_d = 2 + 0,03 \cdot Re_d^{0,51} Pr^{0,33} + 0,35 \cdot Re_d^{0,58} Pr^{0,35}, \quad (3.7)$$

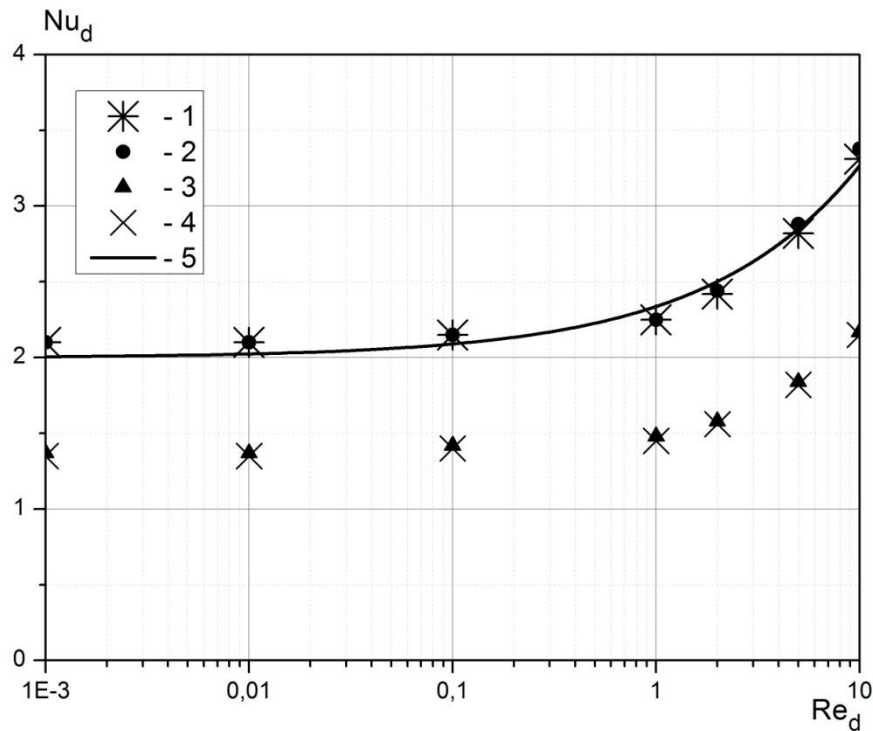
где  $Nu_d = \alpha \cdot d / \lambda$ ,  $Re_d = u_\infty \cdot d / \nu$ ,  $d$  – диаметр сферы (м),  $\lambda$  – теплопроводность газа (Вт/(м·К)),  $u_\infty$  – скорость газа на бесконечности,  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, определенный по разности между температурой стенки и температурой на бесконечности.

Для расчетов использовалась декартовая неструктурная сетка, как с целыми, так и с дробными контрольными объемами [48]. Коэффициент теплоотдачи определялся по соотношению:

$$Nu_d = \frac{Q_{sg} d}{S' \cdot \Delta T \cdot \lambda}, \quad (3.8)$$

где  $Q_{sg}$  – количество теплоты, отведенное от сферы (Вт),  $S'$  – площадь межфазной поверхности, аппроксимирующей сферу, а не теоретическая площадь сферы. Это обстоятельство важно, так как при стремлении количества целых контрольных объемов к бесконечности отношение площади сферы к площади поверхности объекта, моделирующего сферу, стремится к значению 0,65, в то время как величины объемов данных объектов практически совпадают. Сравнение значений чисел Нуссельта, полученных в результате численного моделирования, и значений, рассчитанных по формуле (3.7), представлено на рис. 3.28.





**Рис. 3.28.** Зависимость среднего числа Нуссельта  $Nu_d$  от числа Рейнольдса  $Re_d$  для различных граничных условий и используемых моделей контрольных объемов для описания сферической поверхности: 1 – дробные контрольные объемы,  $T_w = \text{const}$ ; 2 – дробные контрольные объемы,  $q_w = \text{const}$ ; 3 – целые контрольные объемы,  $T_w = \text{const}$ ; 4 – целые контрольные объемы,  $q_w = \text{const}$ ; 5 – расчет по соотношению (3.7)

Результаты расчета при использовании дробных контрольных объемов практически совпадают со значениями, полученными по соотношению (3.7), в то время как отношение значений среднего числа Нуссельта при использовании целых и дробных контрольных объемов равно  $\sim 0,65$  и совпадает с обратным отношением площадей объектов, аппроксимирующих сферу. Опираясь на полученные результаты, можно сделать вывод, что при использовании целых контрольных объемов коэффициент теплоотдачи следует рассчитывать по соотношению:

$$Nu_d = \frac{Q_{sg} d}{S \cdot \Delta T \cdot \lambda}, \quad (3.9)$$

где  $S = \pi \cdot d^2$  - площадь поверхности «правильной» сферы ( $m^2$ ).

### 3.4.2. Выбор расчетной сетки и определение требуемого количества узлов для расчета теплообмена в упаковках из сферических частиц

Серия тестовых расчетов для простой кубической упаковки при  $Re_d = 1$  и  $T_w = \text{const}$  (более подробно постановка задачи будет рассмотрена ниже) была выполнена с целью определения количества расчетных ячеек, при котором описание сферической поверхности на декартовой неструктурной сетке с помощью целых (рис. 3.27а) или дробных контрольных объемов (рис. 3.27б) приводило бы к практически одинаковым результатам по межфазному теплообмену. Результаты этих расчетов представлены в таблице 3.5 в виде значений числа Нуссельта для средней ячейки. Для модели целых контрольных объемов число Нуссельта определялось по формуле:

$$Nu_{sg} = \frac{Q_{sg} d}{S \cdot \lambda \cdot \Delta T} = \frac{Q_{sg} d^2}{6 \cdot \lambda \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \Delta T \cdot V_{cell}}, \quad (3.10)$$

где  $Q_{sg}$  – количество теплоты, переданное от твердой фазы к газообразной (Вт),  $d$  – диаметр частиц (м),  $\varepsilon$  – пористость,  $V_{cell}$  – объем ячейки симметрии ( $m^3$ ),  $\Delta T$  – разность между среднеобъемной температурой жидкости и температурой стенки (К),  $S = 6(1 - \varepsilon)V_{cell}/d$  – площадь поверхности твердых частиц ячейки ( $m^2$ ).

Хорошо видно, что значения числа Нуссельта  $Nu_{sg}$ , полученные на сетке с количеством узлов более чем  $10^4$  на одну ячейку при использовании дробных или целых блокированных контрольных объемов, отличаются на 3%.

Таблица 3.5.

Значение числа Нуссельта  $Nu_{sg}$  в зависимости от числа целых или дробных блокированных контрольных объемов при течении в засыпке с простой кубической упаковкой при  $Re_d = 1$

Пористость	Количество узлов на ячейку, шт.	$Nu_{sg}$
Целые блокированные КО		
0,3704	$0,22 \cdot 10^3$	4,05
0,4722	$1,6 \cdot 10^3$	5,76
0,4786	$9,0 \cdot 10^3$	5,96
0,4766	$32,5 \cdot 10^3$	5,93
0,4733	$130 \cdot 10^3$	5,91
Дробные блокированные КО		
0,5169	$0,29 \cdot 10^3$	5,49
0,4956	$2,0 \cdot 10^3$	5,55
0,4809	$10,6 \cdot 10^3$	5,78
0,4783	$40,0 \cdot 10^3$	5,87
0,4778	$200 \cdot 10^3$	5,89

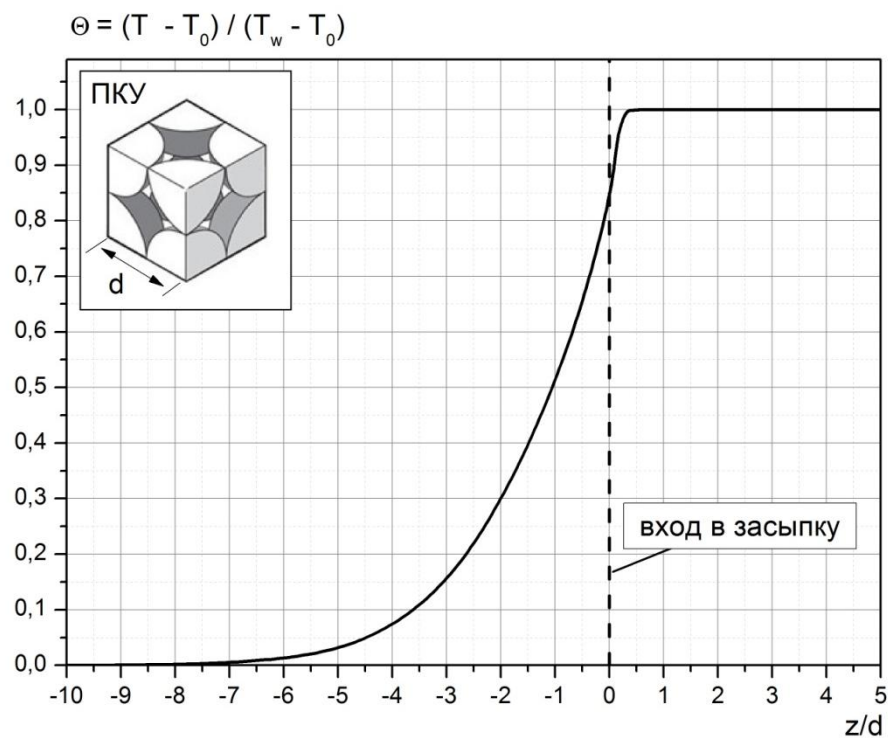
### 3.4.3. Теплообмен в упаковках из сфер одинакового диаметра

Для определения межфазного коэффициента теплоотдачи методом прямого численного моделирования были рассчитаны поля скорости, давления и температуры при продувке упорядоченных структур с малыми числами Рейнольдса. Расчетная область представляла собой параллелепипед, получаемый повторением заданного числа элементарных ячеек. Элементарные ячейки упорядоченных засыпок, для которых производились расчеты показаны на рис. 3.13. По координате  $z$  засыпка могла содержать до 20 элементарных ячеек. Длина засыпки выбиралась на основании предварительных расчетов для того, чтобы избежать «краевых» эффектов на первой и последней ячейках. На рис. 3.14-3.16 представлены конфигурации расчетных областей. Вектор скорости набегающего потока был направлен вдоль оси  $z$ . На боковых гранях, являющихся плоскостями симметрии, ставились условия непроницаемости, отсутствия касательных напряжений и

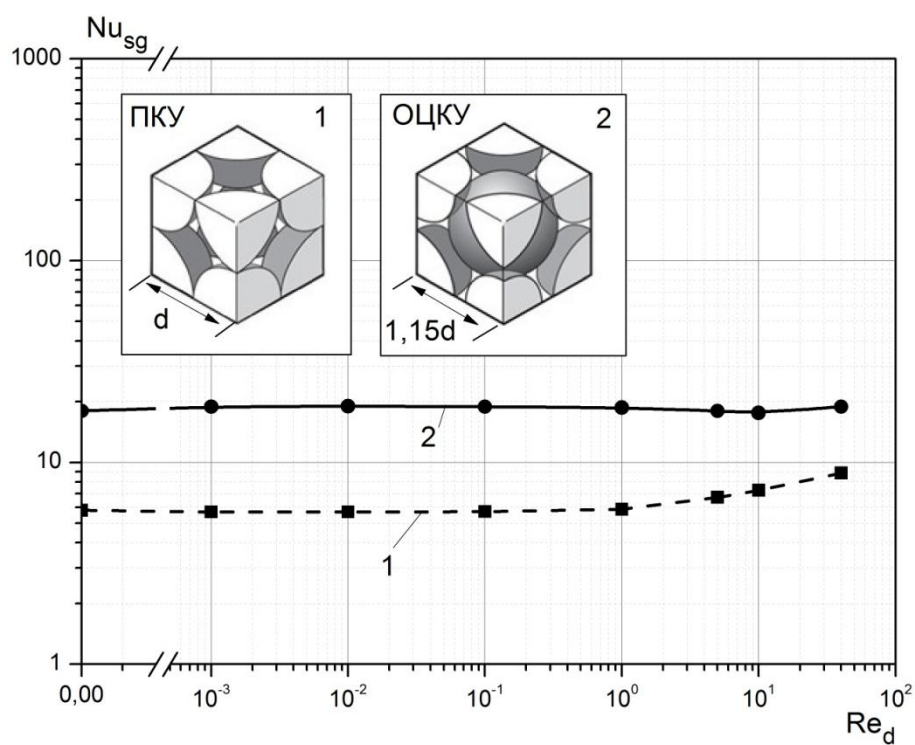
адиабатные условия для температуры. При расчете использовалась декартовая неструктурная расчетная сетка с дробными блокированными контрольными объемами для приближенного описания поверхности сферических частиц. Для предельного случая  $Re_d = 0$  решалось уравнение теплопроводности в той же выделенной пространственной области.

Первая серия расчетов была выполнена для варианта с изотермическими граничными условиями на поверхности сфер ( $T_w = \text{const}$ ). При малых числах Рейнольдса ( $Re_d \leq 1$ ) перед фронтом засыпки формируется значительный неизотермический слой, обусловленный продольной теплопроводностью по газу. Так, например, для ПКУ при  $Re_d = 1$  разность температур между газом и твердой фазой перед фронтом засыпки составляла менее 15% от выбранного перепада температур между газом вдали от слоя с засыпкой  $T_0$  и твердой фазой  $T_w$ , в конце первой ячейки - менее 1%, а, начиная с третьей элементарной ячейки, разность температур составляла менее 0,01 %. Зависимость безразмерной средней температуры газа  $\Theta = (T - T_0)/(T_w - T_0)$  от безразмерной продольной координаты представлена на рис. 3.29. ( $z/d = 0$  - передний фронт засыпки).

Температура на бесконечности принималась равной  $T_0 = -1^\circ$ , а температура на поверхности частиц задавалась равной  $T_w = 0^\circ$ . Длина засыпки подбиралась таким образом, чтобы разность температур на выходе была больше машинного нуля ( $\sim 1e-29$ ) и составила для ПКУ – 8 ячеек, для ОЦКУ – 5 ячеек. Для ГЦКУ при низких числах Рейнольдса весь перепад температур приходился на две первые ячейки, то есть, еще до того, как успеет стабилизироваться течение. Поэтому на рис. 3.30 представлены зависимости числа Нуссельта  $Nu_{sg}$  от числа Рейнольдса  $Re_d$  только для ПКУ и ОЦКУ.

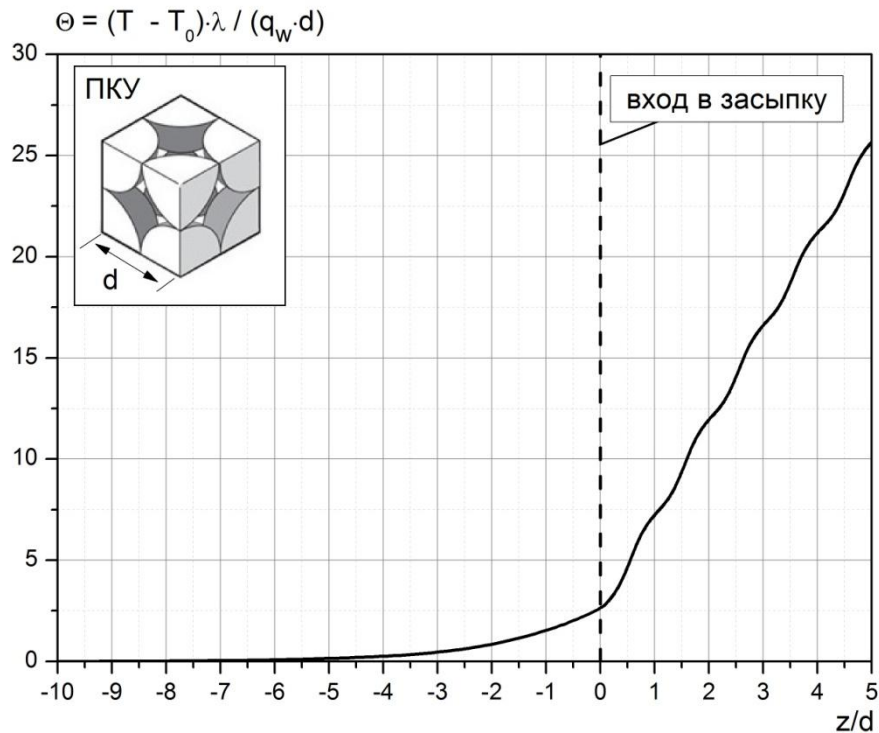


**Рис. 3.29.** Зависимость средней безразмерной температуры газа  $\Theta$  от безразмерной продольной координаты  $z/d$ . Течение в ПКУ при  $Re_d = 1$



**Рис. 3.30.** Зависимость числа Нуссельта  $Nu_{sg}$  от числа Рейнольдса  $Re_d$  для ПКУ и ОЦКУ при  $T_w = \text{const}$ : 1 – ПКУ, 2 – ОЦКУ

Следующая серия расчетов была выполнена для варианта с заданной плотностью теплового потока на поверхности сфер ( $q_w = \text{const}$ ). В этом случае картина температурного поля иная. При  $q_w = 1 \text{ Вт/м}^2$  (характерная плотность теплового потока в режиме сорбции водорода) неоднородный тепловой слой перед засыпкой практически отсутствует. Зависимость безразмерной средней температуры жидкости  $\Theta = (T - T_0) \lambda / (q_w d)$  от безразмерной продольной координаты представлена на рис. 3.31. Рассчитать значение числа Нуссельта  $Nu_{sg}$  в данном случае не удалось по следующим причинам. Во-первых, разность температур оказывается крайне малой. Во-вторых, в отличие от случая  $T_w = \text{const}$  нужно рассчитать разность температур на ненулевом фоне, что приводит к снижению точности расчета. В-третьих, в местах контакта частиц наблюдается локальный перегрев, величина которого зависит от выбора сетки. Хотя величина данного перегрева незначительна, но с учетом первых двух факторов она приводит к существенному разбросу в получаемых числах Нуссельта. По данной причине определить значения  $Nu_{sg}$  при числах  $Re_d \leq 1$  не удалось, но полученные результаты убедительно свидетельствуют о наличии локального равновесия между температурами стенки и жидкости. Отношение разницы между температурами фаз  $\Delta T$  к максимальной разнице температур в одной ячейке  $\Delta T_{MAX}$  при  $Re_d = 1$  для трех типов упаковок не превысило  $5 \cdot 10^{-2}$  (такое значение соответствует ПКУ при  $Re_d = 1$ ), что соответствует локальному равновесию между температурами фаз.

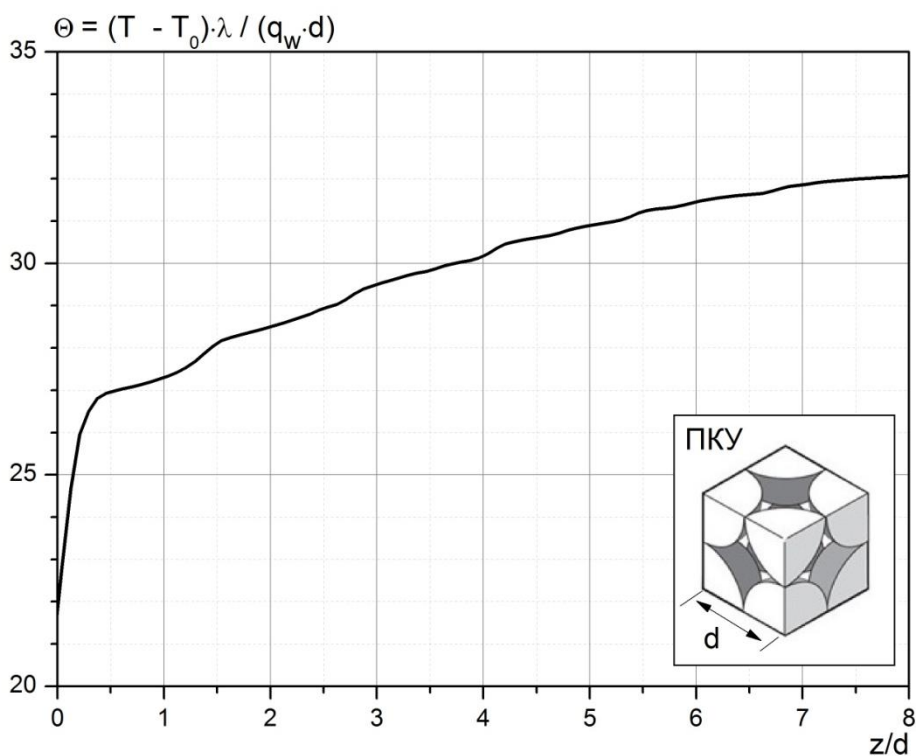


**Рис. 3.31. Зависимость средней безразмерной температуры жидкости  $\Theta$  от безразмерной продольной координаты  $z/d$ . Течение в ПКУ при  $Re_d = 1$**

Проблемы, возникнувшие при определении числа Нуссельта  $Nu_{sg}$  при граничном условии второго рода на поверхности сфер, являются следствием некоторой искусственности такой постановки задачи – в ней «отсутствует» твердая фаза, благодаря высокой теплопроводности которой различия в локальных температурах поверхности одной частицы на практике будут существенно ниже (При заданных тепловых условиях на поверхности сфер необходимость решения уравнения теплопроводности внутри частиц отсутствует, что при использовании неструктурной расчетной сетки позволяет исключить узловые точки внутри частиц). Для большего соответствия модельной задачи реальным условиям в металлгидридных засыпках требуется моделировать засыпку из частиц с заданной плотностью внутреннего тепловыделения. Однако такая постановка задачи приведет к заметному увеличению узлов расчетной сетки и длительности расчетов.

С учетом сказанного был произведен тестовый расчет гидродинамики и теплообмена в ПКУ с учетом твердой фазы при  $Re_d=0,01$  на относительно

«грубой» сетке. Вдоль координаты  $z$  упаковка содержала 8 ячеек симметрии. Количество узлов сетки – 2500 дробных КО на одну сферу. Свойства твердого материала соответствовали свойствам СНВ  $\text{LaNi}_5$ : плотность –  $7600 \text{ кг/м}^3$ , теплоемкость –  $400 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ , теплопроводность –  $12,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ , плотность внутреннего тепловыделения задавалась равной  $q_v = 3 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^3$  (или  $q_w = 1 \text{ Вт/м}^2$  в пересчете в поверхностную плотность теплового потока). Численное решение задачи демонстрировало крайне медленную сходимость. Для получения удовлетворительной точности требовалось более 60 тысяч итераций. Для сравнения - аналогичный вариант без твердой фазы требовал порядка 500 итераций. Профиль осредненной температуры представлен на рис. 3.32. Отношение разницы между температурами фаз  $\Delta T$  к максимальной разнице температур в одной ячейке  $\Delta T_{\text{MAX}}$  составило  $\sim 1,4 \cdot 10^{-3}$ , что с высокой точностью соответствует локальному равновесию температур фаз.



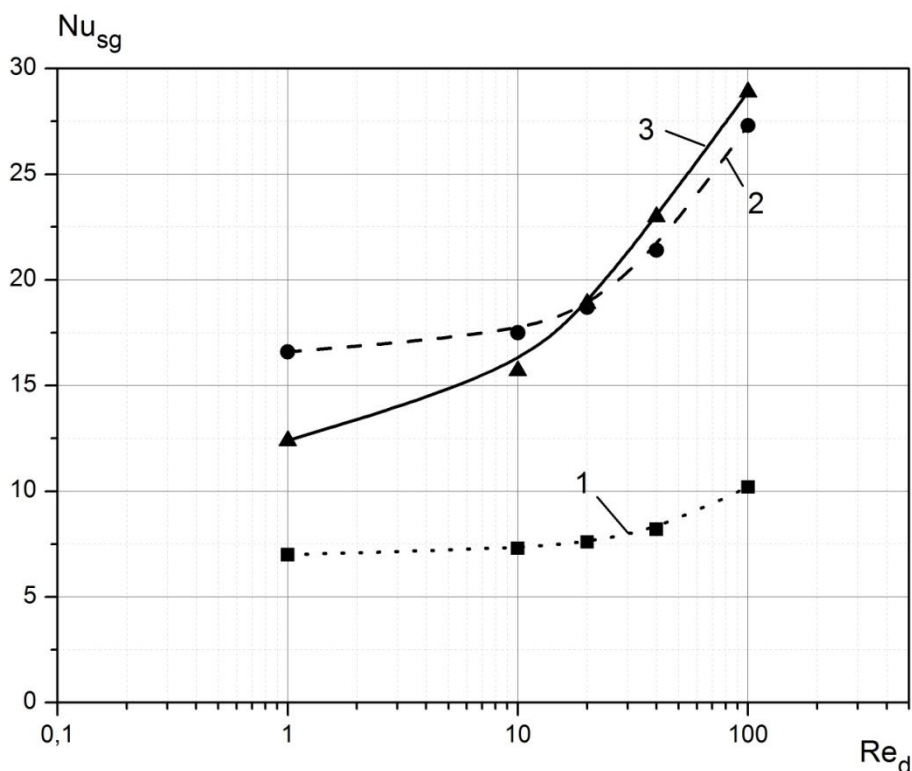
**Рис. 3.32.** Зависимость средней безразмерной температуры  $\Theta$  от безразмерной продольной координаты  $z/d$ . Течение в ПКУ при  $Re_d = 0,01$



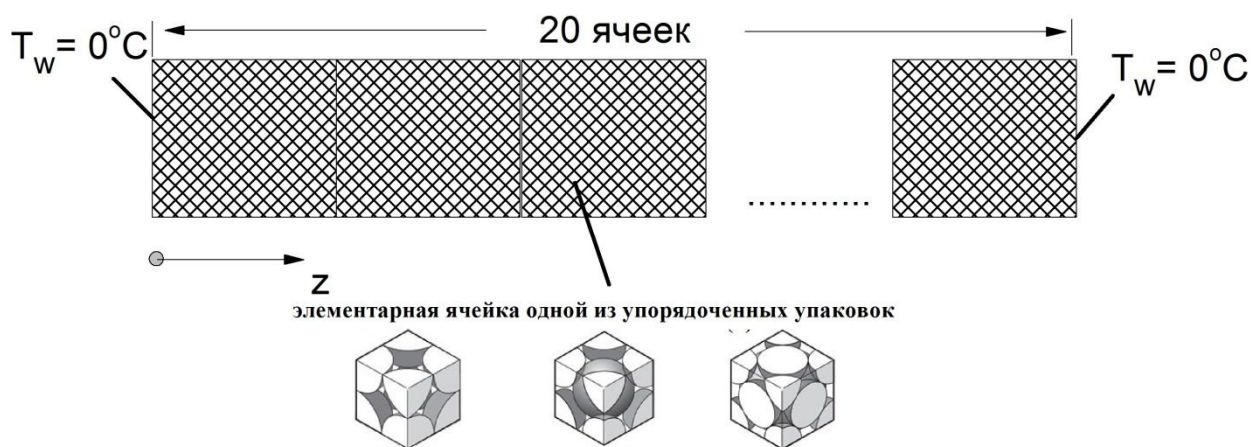
Аналогичные расчеты были выполнены и для двух других типов упаковок. Отношение разницы между температурами фаз  $\Delta T$  к максимальной разнице температур в одной ячейки упаковки  $\Delta T_{MAX}$  составило для ОЦКУ -  $\sim 1,8 \cdot 10^{-3}$ , для ГЦКУ -  $\sim 3,5 \cdot 10^{-4}$ . Тестовые примеры показали высокую ресурсоемкость такой постановки задачи.

Без изменения расчетной сетки была выполнена серия расчетов для трех типов упаковок в диапазоне чисел Рейнольдса  $Re_d$  от 1 до 100. Зависимость числа Нуссельта  $Nu_{sg}$  от числа Рейнольдса представлена на рис. 3.33. При более низких числах Рейнольдса рассчитать число Нуссельта  $Nu_{sg}$  не удалось из-за крайне малой разницы между температурами фаз. Рассчитанные числа Нуссельта для ПКУ и ОЦКУ с учетом внутреннего тепловыделения отличаются от ранее полученных чисел Нуссельта для граничного условия  $T_w = \text{const}$  не более чем на 20%. Отчасти данное расхождение связано с использованием грубой сетки, что привело к отличиям в пористости (на 4%). В отличие от тестовых примеров (см. раздел 3.4.2) в использованной сетке половина КО приходится на твердую фазу, соответственно количество КО, относящихся к газу, составляет порядка  $10^3$  на одну ячейку.

Для исследования поведения числа Нуссельта в предельном случае  $Re_d = 0$  была выполнена следующая серия расчетов. Для трех типов упаковок решалась задача теплопроводности в заданной пространственной конфигурации (упрощение также позволило увеличить количество КО, приходящихся на одну ячейку, до  $10^4$ ). Внутри сфер задавалось объемное тепловыделение. Длина упаковки составила – 20 элементарных ячеек, на левой и правой границе вдоль координаты  $z$  фиксировалось постоянное значение температуры -  $T_w = 0$  °С. Схема расчетной области представлена на рис. 3.34.

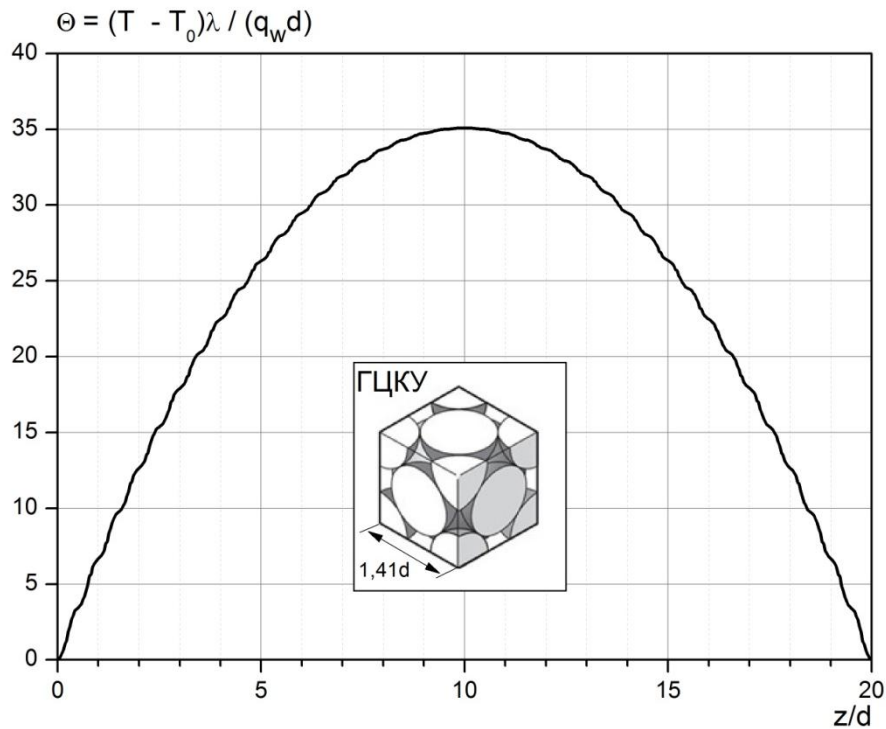


**Рис. 3.33.** Зависимость числа Нуссельта  $Nu_{sg}$  от числа Рейнольдса  $Re_d$  для ПКУ, ОЦКУ и ГЦКУ. Вариант с учетом теплопроводности по твердой фазе и заданной мощностью объемного тепловыделения в нем: 1 – ПКУ, 2 – ОЦКУ, 3 - ГЦКУ



**Рис. 3.34.** Схема расчетной области для упрощенной постановки задачи

Распределение средней безразмерной температуры для ГЦКУ представлено на рис. 3.35. Для трех типов упаковок отношение разницы между температурами фаз  $\Delta T$  к максимальной разнице температур в одной ячейке упаковки  $\Delta T_{MAX}$  составило для ПКУ –  $1,4 \cdot 10^{-3}$ , для ОЦКУ –  $2,5 \cdot 10^{-3}$ , для ГЦКУ –  $1,1 \cdot 10^{-3}$ , что соответствует локальному равенству температур фаз.



**Рис. 3.35. Зависимость средней безразмерной температуры  $\Theta$  от безразмерной продольной координаты  $z/d$  в ГЦКУ при  $Re_d=0$**

### **3.5. Расчет массоотдачи в упаковках из сферических частиц**

При интенсивной сорбции водорода из газовой смеси возможно диффузионное ограничение кинетики, связанное с недостаточной скоростью подвода водорода к поверхности частиц интерметаллида. Так как в большинстве работ, посвященных кинетике, изучалась сорбция чистого водорода, возможные ограничения, связанные с данным обстоятельством, не учитывались. Нами была проведена серия расчетов для выявления возможности диффузионного ограничения кинетики при сорбции водорода из смеси газов.

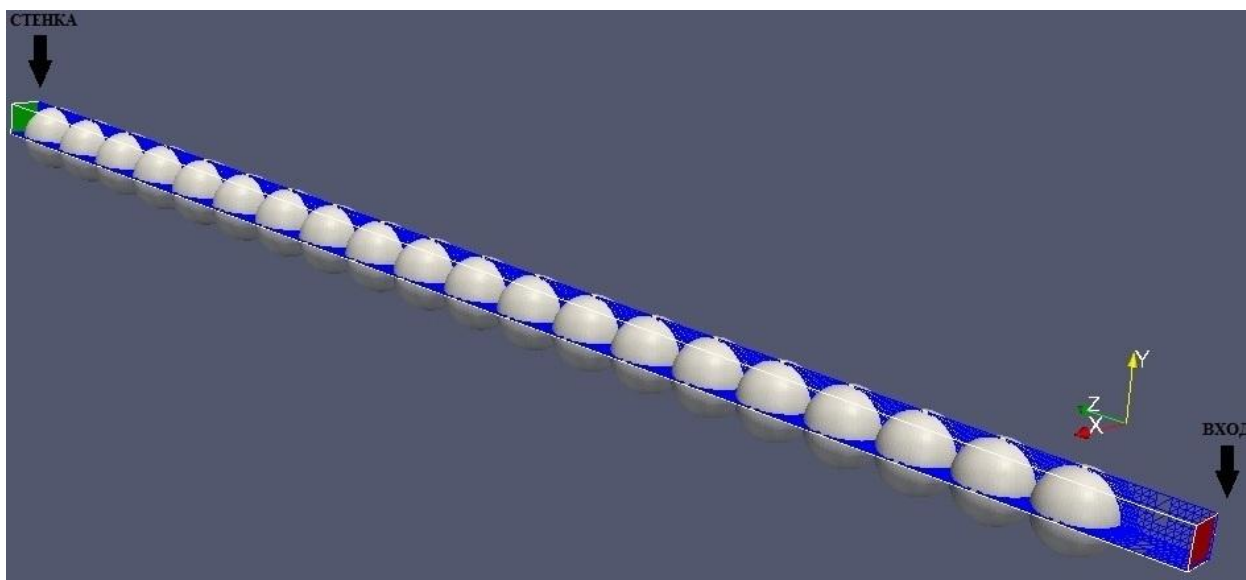
Для определения скорости поглощения водорода в расчетах использовалась зависимость, предложенная в работе [65] для сорбции чистого водорода сплавом на основе  $LaNi_5$ .

$$\dot{m} = C_a (1 - \varepsilon) \rho_s^0 \frac{M_H}{M_{Me}} \left( \frac{H}{Me} \right)_{max} \exp \left( - \frac{E_a}{RT} \right) \ln \left( \frac{p_{H_2}}{p_{eq}} \right) (1 - X), \quad (3.11)$$

где  $C_a = 59,187$  ( $\text{с}^{-1}$ ),  $E_a = 21,170$  (кДж/моль  $\text{H}_2$ ),  $(H/Me)_{max} = 6$  [65],  $X = x/x_{max}$ .

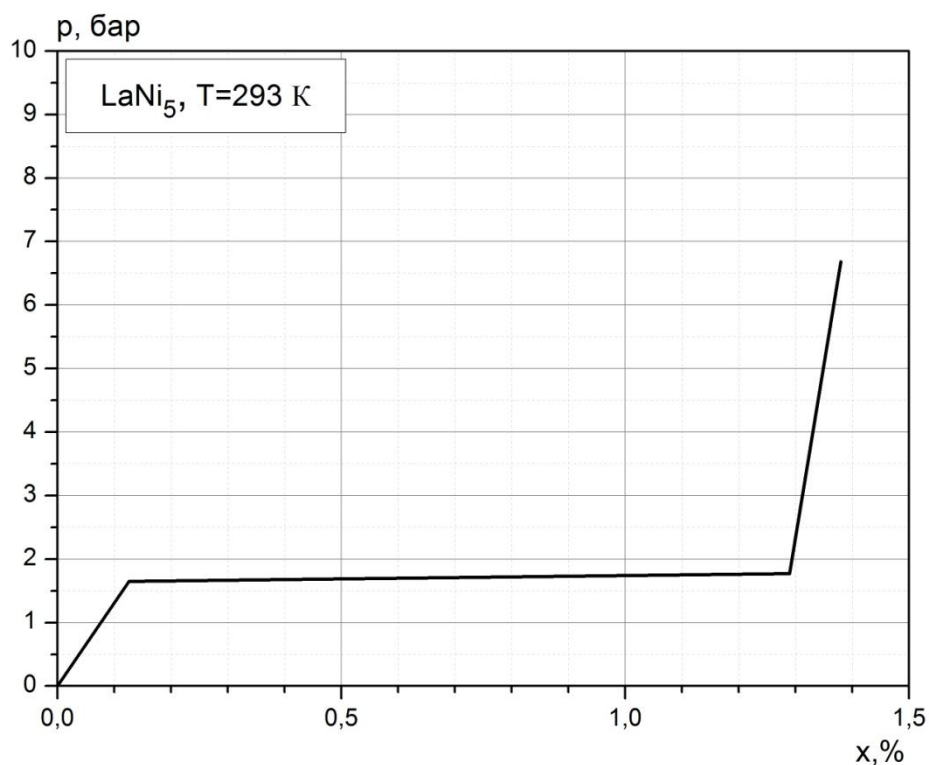
Присутствие примесей в газовой фазе учтено с помощью замены в уравнении (3.11) полного давления газа парциальными давлением водорода  $p_{H_2}$  вблизи поверхности твердой частицы [24]. Предложенная модификация исходных соотношений для скорости реакции может рассматриваться только для случая «пассивных» примесей ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.). Выбор модели кинетики для целей, поставленных в данном разделе, не существенен, так как модель нужна только для оценки массового потока водорода, который должен обеспечиваться механизмом диффузии. Учитывая, что при моделировании процессов тепломассопереноса в системах хранения водорода решаются осредненные уравнения гетерогенной среды, окончательной целью является ответ на вопрос – насколько существенно отличие осредненной по объему концентрации водорода от концентрации на поверхности частиц интерметаллида и может ли это отличие повлиять на кинетику сорбции.

С этой целью был выполнен расчет процессов сорбции водорода сплавом  $\text{LaNi}_5$  для газовой смеси, состоящей из водорода, азота и диоксида углерода. Расчеты проводились для простой кубической решетки, состоящей из частиц, диаметр которых равен  $10^{-4}$  м. Длина упаковки вдоль оси  $z$  составляла 20 элементарных ячеек. Конфигурация расчетной области представлена на рис. 3.36.



**Рис. 3.36. Конфигурация расчетной области**

Для расчета равновесного давления использовалась аппроксимация экспериментально измеренных изотерм равновесного давления для сплава  $\text{LaNi}_5$  [67]. На рис. 3.37 в качестве примера показана изотерма 293 К.

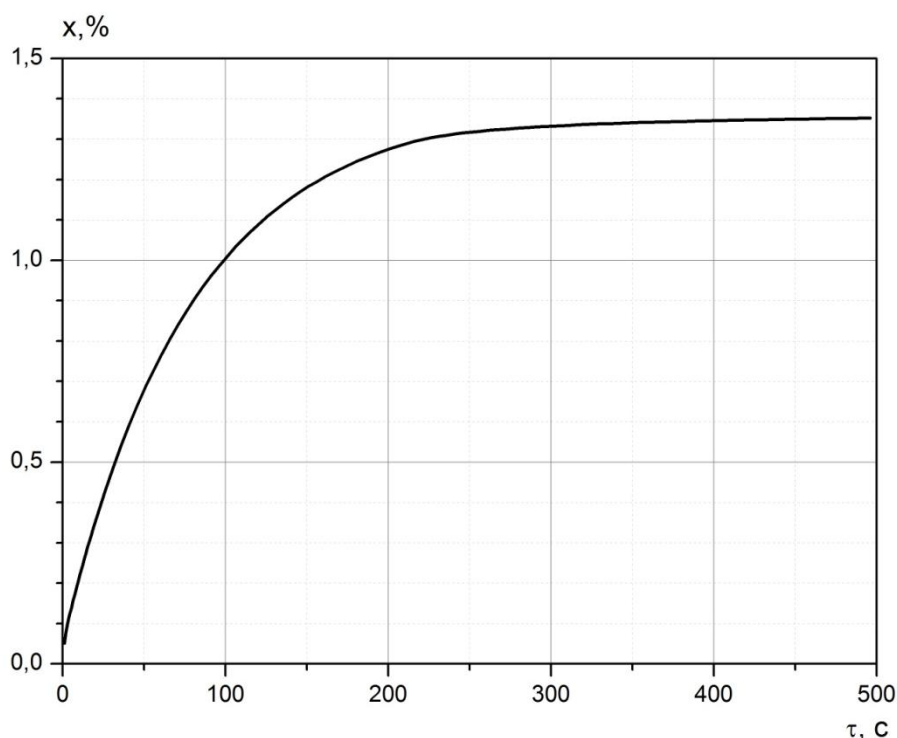


**Рис. 3.37. Изотерма 293 К для сплава  $\text{LaNi}_5$**

Давление на входе в засыпку принималось равным 0,6 МПа. Расчетная область считалась изотермической, ее температура задавалась равной 20°C.

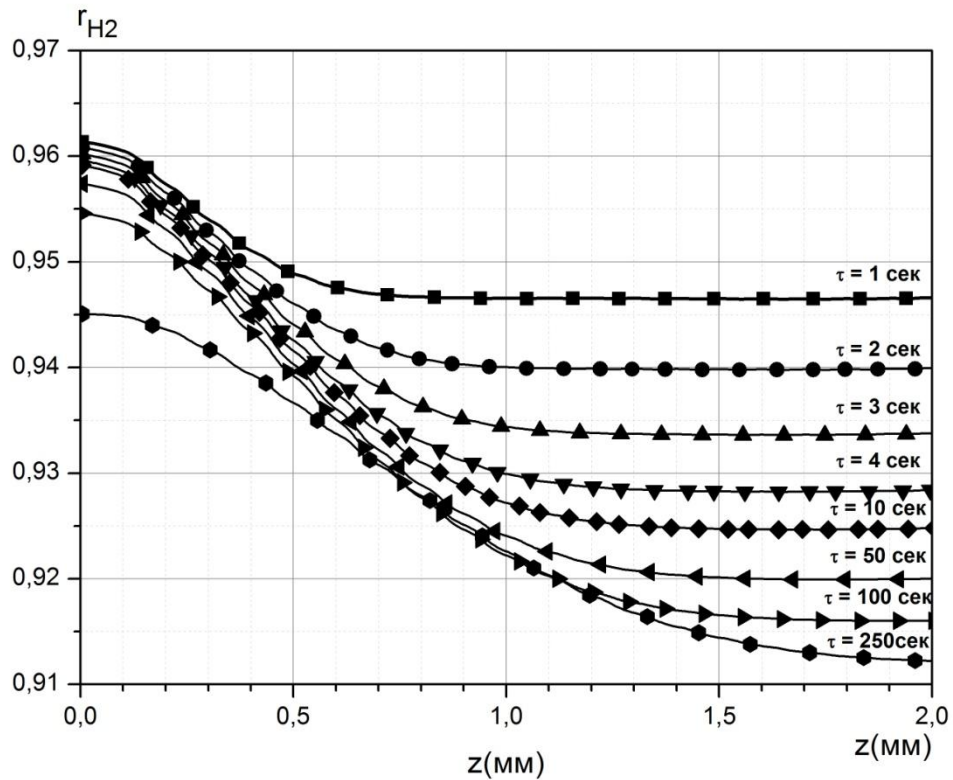
Начальная массовая доля связанного водорода составляла 0,014%. При расчете сорбции водорода из газовой смеси, состоящей из водорода, азота и диоксида углерода, массовые доли компонентов в смеси составляли 0,6, 0,2 и 0,2 соответственно.

Полученные данные по динамике сорбции показывают, что для всех частиц, формирующих расчетную область, отличие в величине  $x$  составляет не более чем 2%, где  $x$  - массовая доля связанного водорода. График зависимости массовой доли связанного водорода от времени представлен на рис. 3.38.



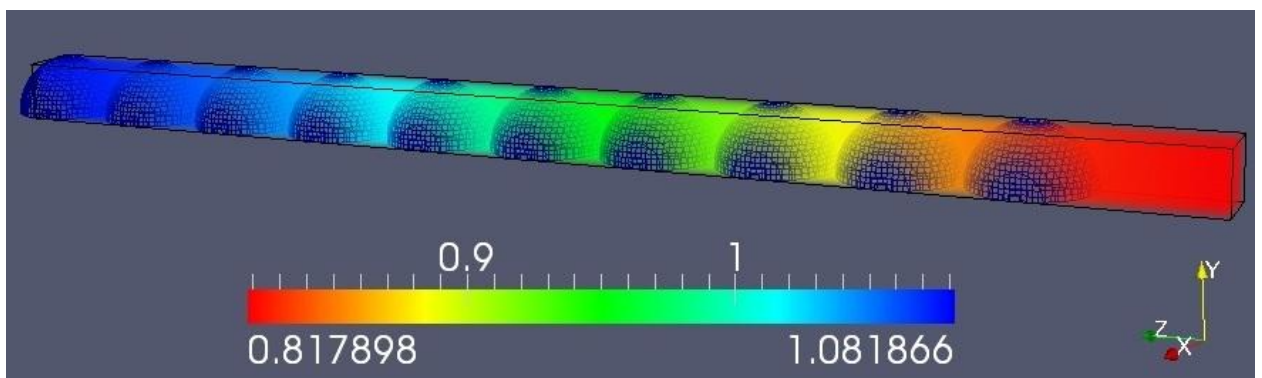
**Рис. 3.38. Массовая доля связанного водорода**

На рис. 3.39 представлено изменение мольной доли водорода в газовой фазе по длине упаковки для различных моментов времени. В каждом отдельном сечении по  $z$  различие между парциальным давлением водорода вблизи поверхности частицы и парциальным давлением, осредненным по окружающему частицу объему, составляет менее сотых долей процента.

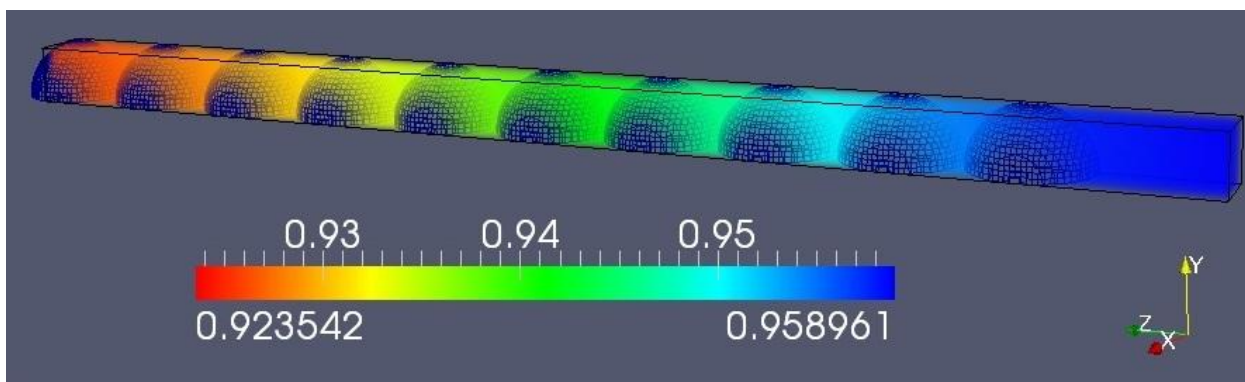


**Рис. 3.39. Изменение мольной доли водорода в газовой фазе  $x$  по длине упаковки в различные моменты времени**

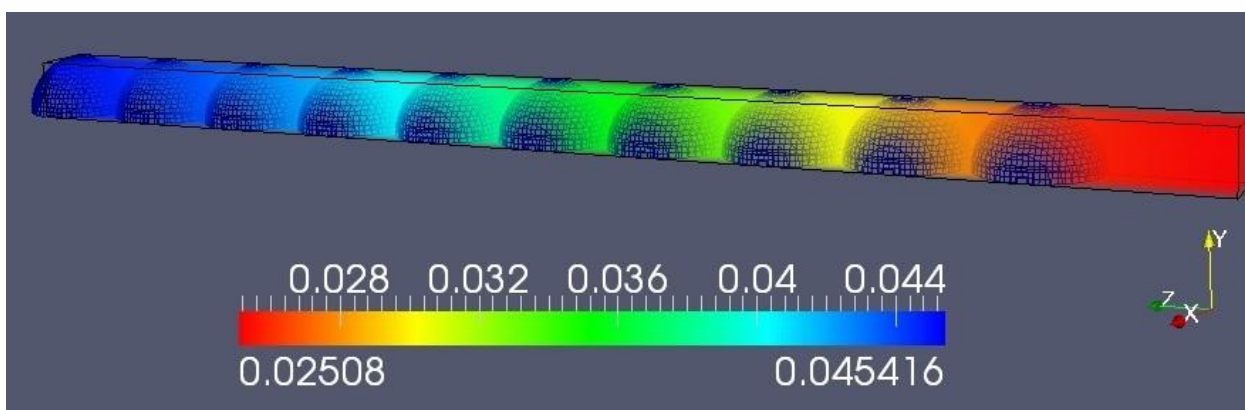
На рис 3.40 - 3.43. представлены поля плотности смеси и мольных долей каждого компонента при  $t = 19$  с. (изображена часть засыпки).



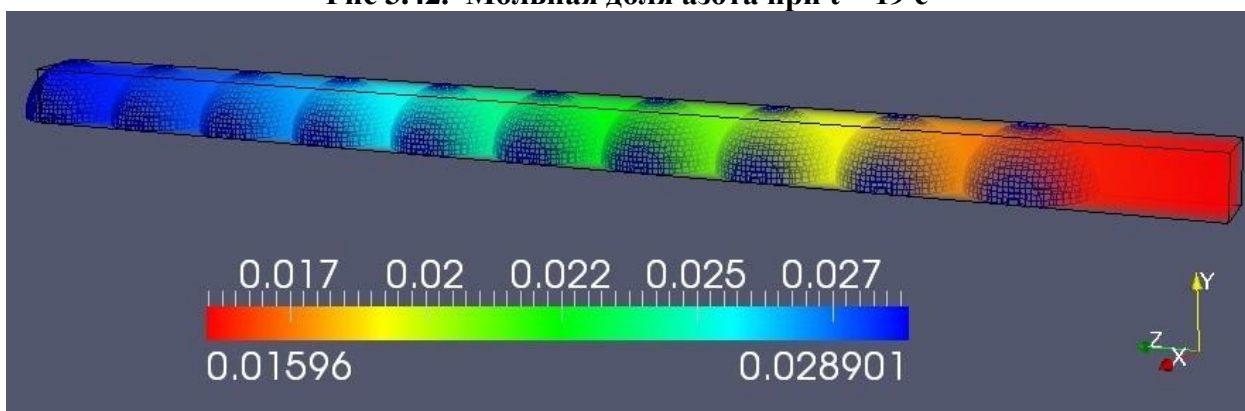
**Рис 3.40. Плотность смеси при  $t = 19$  с**



**Рис 3.41. Мольная доля водорода при  $t = 19$  с**



**Рис 3.42. Мольная доля азота при  $t = 19$  с**



**Рис 3.43. Мольная доля диоксида углерода при  $t = 19$  с**

Полученные результаты являются ожидаемыми (математически постановка задачи аналогична рассмотренной в предыдущем разделе тепловой задачи с заданной плотностью теплового потока на стенке) и свидетельствуют об отсутствии диффузионного ограничения.

Для окончательной проверки полученного результата была выполнена серия расчетов сорбции водорода из сильно загрязненной газовой смеси при



продувке ПКУ (из трех ячеек) с числами Рейнольдса характерными для систем хранения и очистки водорода. При этом посредством изменения числа Шмидта варьировались коэффициенты диффузии. Расчет гидродинамики и массообмена производился для течения с числом Рейнольдса  $Re_d = 10^{-3}$  при трех значениях числа Шмидта  $Sc = 0,01; 1; 100$ . Расчетная область считалась изотермической, ее температура задавалась равной  $20^\circ\text{C}$ . Начальная массовая доля связанного водорода составляла 0,014%. При расчете сорбции водорода из газовой смеси, состоящей из водорода и азота, массовые доли компонентов в смеси составляли 0,162, 0,838 соответственно. Уравнения кинетики сорбции водорода и свойства материала соответствовали предыдущему варианту расчета. Разница между концентрацией вблизи поверхности частиц и концентрацией, осредненной по объему, мала и составляет сотые доли процента от разницы концентраций на входе и выходе из ячейки.

### 3.6. Выводы

Анализ полученных данных по эффективной теплопроводности, гидравлическом сопротивлении и интенсивности межфазной теплоотдачи для различных структур из сферических частиц позволяет сделать несколько общих выводов:

1. Соотношение Бруггемана для расчета эффективной теплопроводности при отсутствии кнудсеновских эффектов применимо в широком диапазоне пористости в системах, в которых теплопроводность твердой фазы значительно превосходит теплопроводность газа-наполнителя.
2. Константы в соотношении Эргуна (2.14-2.15) не универсальны и зависят от структуры пористой среды.
3. При одних и тех же значениях пористости и размерах образующих систему частиц гидравлическое сопротивление упорядоченных

структур несколько ниже гидравлического сопротивления свободно насыпанных слоев.

4. Для свободно насыпанных слоев из сфер одинакового диаметра и сфер с заданной функцией распределения по размерам значение коэффициента  $f_v$  (2.15) при  $Re_d \leq 1$  постоянно и достаточно консервативно - разброс для различных пористых структур при надлежащем выборе определяющего размера не превышает 15%.
5. Данные об интенсивности межфазной теплоотдачи в упорядоченных структурах свидетельствуют о наличии предельных чисел Нуссельта, значение которых превышают значение числа Нуссельта для одиночной сферы в несколько раз (для ПКУ в 3 раза, для ОЦКУ в 10 раз).
6. Данные о теплообмене в упорядоченных структурах при малых числах Рейнольдса ( $Re_d \leq 1$ ) свидетельствуют о выполнении с высокой точностью равенства температур фаз.
7. Различием концентрации водорода в газовой смеси, осредненной по объему, и концентрации вблизи поверхности частиц при условиях, реализуемых в системах хранения и очистки водорода, можно пренебречь (отсутствие диффузионного ограничения).

## ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ (ДЕСОРБЦИИ) ВОДОРОДА В СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

### 4.1. Замыкающие соотношения математической модели

В данной разделе представлены замыкающие соотношения для системы уравнений (1.1) - (1.5), описывающей теплообмен в системах хранения и очистки водорода. Как отмечалось выше, для решения этих уравнений необходимы дополнительные данные по межфазному теплообмену, проницаемости гетерогенной среды, пористости, удельной межфазной поверхности, кинетике процессов сорбции/десорбции.

**Коэффициент межфазной теплоотдачи.** Математическая модель является двухтемпературной, поэтому для ее замыкания необходимо привлечь соотношение для расчета коэффициента теплоотдачи на межфазной поверхности. Опираясь на результаты прямого численного моделирования процессов теплообмена в упорядоченных структурах из сферических частиц (глава 3), в данной работе используется следующее соотношение для расчета теплоотдачи при  $Re_d \leq 1$ :

$$Nu_{sg} = C, \quad (4.1)$$

где  $Nu_{sg} = \frac{\alpha_{sg} \bar{d}_p}{\lambda}$  – число Нуссельта,  $\bar{d}_p$  – средний диаметр частиц (м),  $C \geq 2$  – некоторая константа.

Значение константы  $C$  было принято равным 6, что соответствует значению числа Нуссельта для простой кубической упаковки сфер при граничных условиях первого рода. Заметим, что даже при  $C = 2$  в системе с хорошей точностью выполняется равенство между температурами твердой и газовой фаз и различие между ними можно не учитывать.

**Коэффициент проницаемости.** Для определения коэффициента проницаемости пористой среды  $k'$  использовалось уточненное соотношение Козени-Кармана. Значение входящего в него числового коэффициента

определялось по результатам прямого численного моделирования процессов гидродинамики в свободно насыпанных слоях из сферических частиц с заданной функцией распределения по размерам:

$$k' = \frac{\varepsilon^2 \bar{d}_p}{200 \cdot (1-\varepsilon)^2}, \quad (4.2)$$

$$\bar{d}_p = \int_0^{+\infty} x^3 \cdot f(x) dx / \int_0^{+\infty} x^2 \cdot f(x) dx, \quad (4.3)$$

$$\bar{d}_p = \left[ \sum_i \frac{V_i}{V} \cdot \frac{1}{d_i} \right]^{-1}, \quad (4.4)$$

где  $\varepsilon$  – пористость,  $\bar{d}_p$  – характерный размер, определяемый по формуле (4.3), если используется распределение частиц по размерам, и по формуле (4.4), если используется распределение частиц по массам (или равнозначное ему распределение по объемам) ( $m$ ),  $f(x)$  – распределение частиц по размерам,  $V_i$  – объем частиц с диаметром  $d_i$  ( $m^3$ ),  $V$  – суммарный объем всех частиц ( $m^3$ ).

**Кинетика реакции сорбции/десорбции.** Для определения скорости поглощения/выделения водорода использовались зависимости, предложенные в работе [65] для сплавов на основе  $LaNi_5$ .

▪ Абсорбция

$$\dot{m} = C_a (1 - \varepsilon) \rho_s^0 \frac{M_H}{M_{Me}} \left( \frac{H}{Me} \right)_{max} \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) \ln \left( \frac{p_{H_2}}{p_{eq}} \right) (1 - X), \quad (4.5)$$

где  $C_a = 59,187$  ( $c^{-1}$ ),  $E_a = 21,170$  (кДж/моль  $H_2$ ),  $(H/Me)_{max} = 6$  [65],  $X = x/x_{max}$ , энергии активации  $E_a = 21,170$  кДж/моль  $H_2$

▪ Десорбция

$$\dot{m} = -C_d (1 - \varepsilon) \rho_s^0 \frac{M_H}{M_{Me}} \left( \frac{H}{Me} \right)_{max} \exp \left( -\frac{E_d}{RT} \right) \frac{p_{eq} - p_{H_2}}{p_{eq}} X, \quad (4.6)$$

где  $C_d = 9,57$  ( $c^{-1}$ ),  $E_d = 16,42$  (кДж/моль  $H_2$ ) [65].

Присутствие примесей в порах учтено с помощью замены полного давления газа парциальным давлением водорода  $p_{H_2}$ . Такой же подход реализован в [146]. Предложенная модификация исходных соотношений для скорости реакции может рассматриваться только для случая «пассивных»

примесей (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и др.). «Отравляющие» металлогидрид примеси (NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> и др.) в работе не рассматриваются.

**Изотермы равновесного давления.** В качестве сплавов-накопителей водорода в системах, рассматриваемых в данной работе, использовались сплавы P9(Mm<sub>0,8</sub>La<sub>0,2</sub>(Ni<sub>4,1</sub>Fe<sub>0,8</sub>Al<sub>0,1</sub>)), P10(LaFe<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,3</sub>Ni<sub>4,8</sub>) и P11(La<sub>0,5</sub>Nd<sub>0,2</sub>Al<sub>0,1</sub>Fe<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Ni<sub>4,3</sub>) изготовленные в МГУ им. М.В. Ломоносова [148]. На рис. 4.1. приведены изотермы равновесного давления для сплава P10, экспериментально полученные в ОИВТ РАН [147]. На рис. 4.2-4.3 приведены изотермы равновесного давления для сплавов P9(293 К) и P11(298 К и 353 К), экспериментально полученные его разработчиками. Приведенные изотермы использовались в качестве “базовых” для расчета равновесного давления ( $p_{eq}$ ) в зависимости от массовой доли поглощенного водорода ( $x$ ) и температуры ( $T$ ). Для произвольной температуры  $T$  равновесное давление  $p_{eq}$  определялось по соотношению, следующему из уравнения Вант – Гоффа:

$$p_{eq}(T, x) = p_{eq}(T_0, x) \exp\left(-\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right), \quad (4.7)$$

где  $\Delta H$  – тепловой эффект реакции десорбции,  $x$  – массовая доля водорода в твердофазном связанном состоянии,  $T_0$  – ближайшая к температуре  $T$  изотерма.

**Эффективный коэффициент теплопроводности.** Для расчета эффективной теплопроводности в настоящей работе использовалась методика, предложенная в работе [36], подробное описание которой приведено в обзоре литературы (глава 2). Правомерность использования формулы Бруггемана для расчета эффективной теплопроводности пористой среды при заданной теплопроводности газа-наполнителя подтверждена во второй главе настоящей диссертации методом прямого численного моделирования.

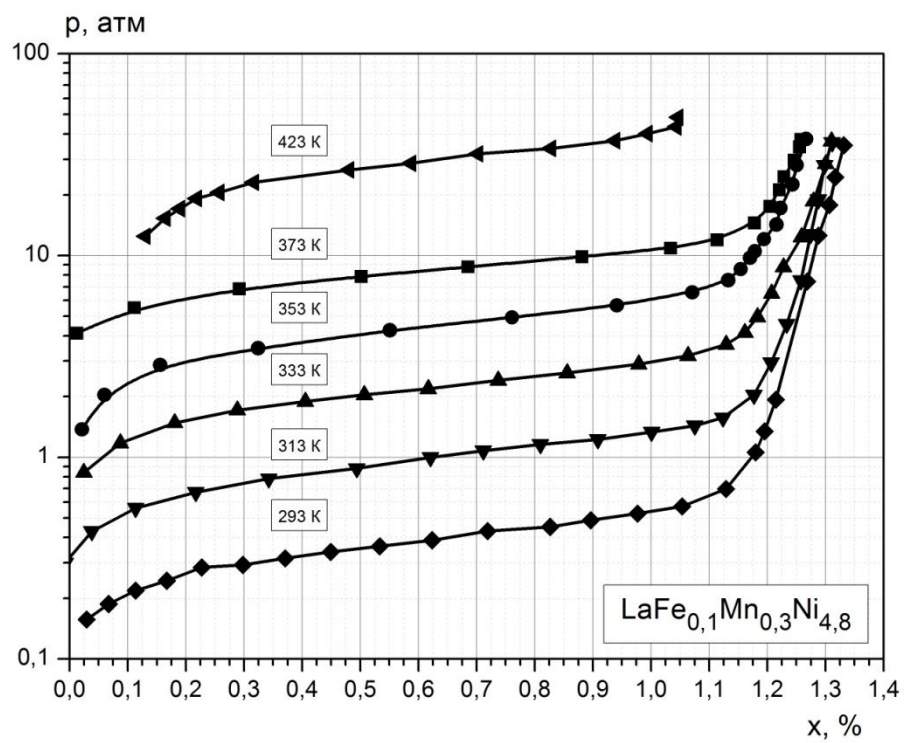


Рис. 4.1. Изотермы десорбции водорода сплава P10 ( $\text{LaFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{4.8}$ ) [147]

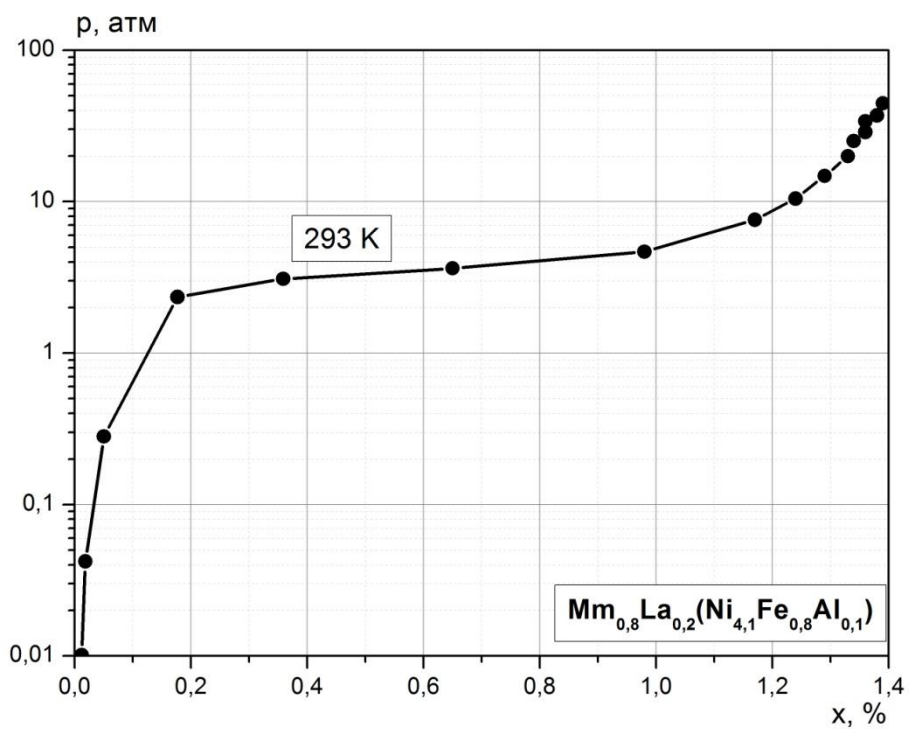


Рис. 4.2. Изотерма десорбции водорода сплава P9 ( $\text{Mm}_{0.8}\text{La}_{0.2}(\text{Ni}_{4.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.1})$ )

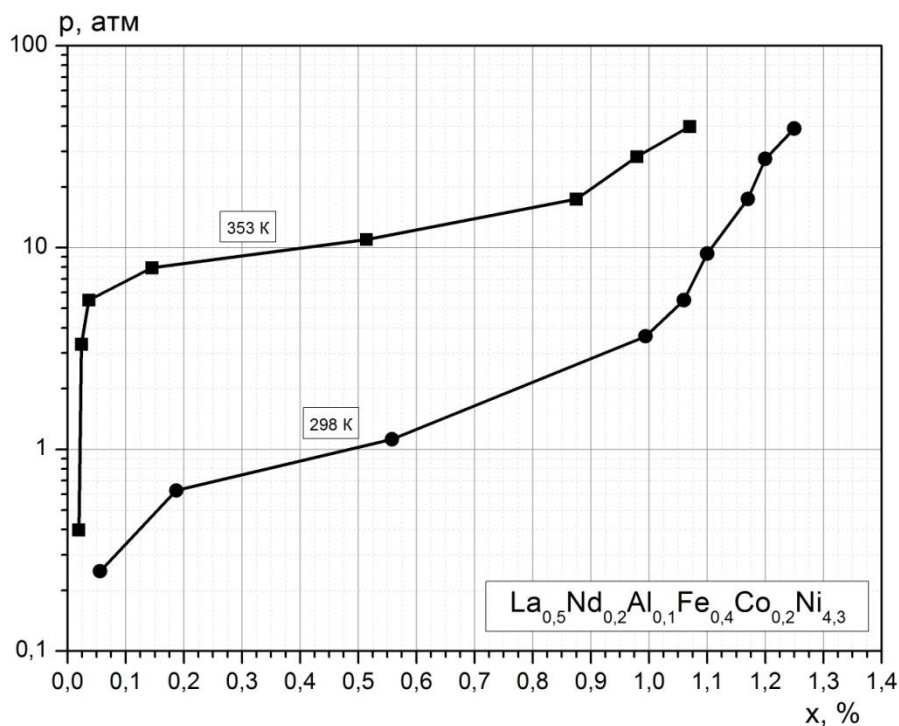


Рис. 4.3. Изотермы десорбции водорода сплава P11 ( $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,2}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{4,3}$ )

## 4.2. Результаты моделирования десорбции водорода в аккумуляторе РХО-1 ОИВТ РАН

### 4.2.1. Описание конструкции реактора РХО-1

В рамках данного исследования было выполнено численное моделирование процессов теплообмена для конструкции металлгидридного аккумулятора ОИВТ РАН – РХО-1 [25] и проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Основные причины, обуславливающие целесообразность проведения расчетов для РХО-1 – наличие относительно надежных P-C-T диаграмм для используемого в данном аккумуляторе ИМС Р9 ( $\text{Mm}_{0,8}\text{La}_{0,2}(\text{Ni}_{4,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,1})$ ), хорошо контролируемые условия проведения эксперимента, относительная простота конструкции (рис. 4.4).

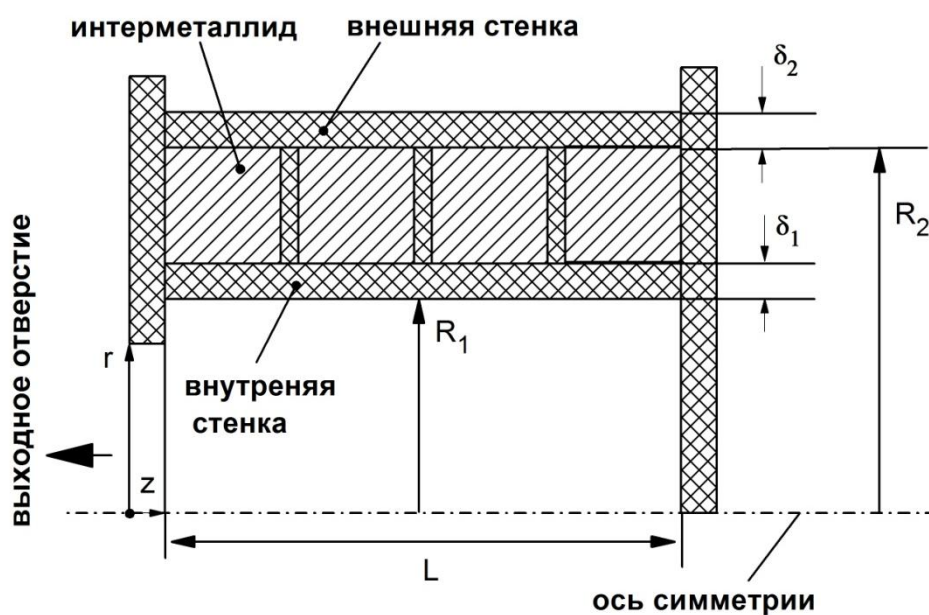


Рис. 4.4. Схема реактора РХО-1

Внутренний объем реактора содержит четыре секции, каждая из которых заполнена металлогидридной засыпкой примерно на 80%. Внешняя цилиндрическая стенка реактора непроницаема и снаружи интенсивно охлаждается, внутренняя стенка проницаема для газа. Один из торцов выполнен глухим, в другом имеется отверстие для подвода/отвода газа. Порошковый ИМС заключен в пространство между внешней и внутренней проницаемой цилиндрическими стенками секции. Основные характеристики реактора приведены в таблице 4.1. Компьютерная модель реактора ОИВТ РАН изображена на рис. 4.5.

Средний размер частиц сплава Р9 ( $Mm_{0,8}La_{0,2}(Ni_{4,1}Fe_{0,8}Al_{0,1})$ )  $\bar{d}_p = 2$  мкм, пористость засыпки  $\varepsilon = 0,43$ , начальная плотность ИМС  $\rho_s^0 = 7600$  кг/м<sup>3</sup>, молекулярный вес  $M_M = 421,5$  кг/моль, тепловой эффект реакции  $\Delta H = 26,1$  кДж/моль, число атомов водорода в расчете на формульную единицу  $(H/Me)_{\max} = 6$ .



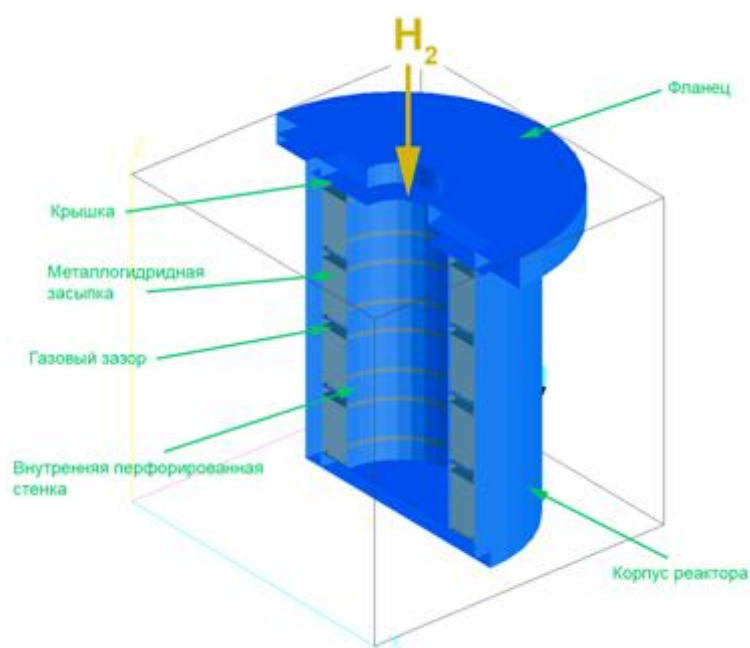


Рис. 4.5. Компьютерная модель реактора РХО - 1

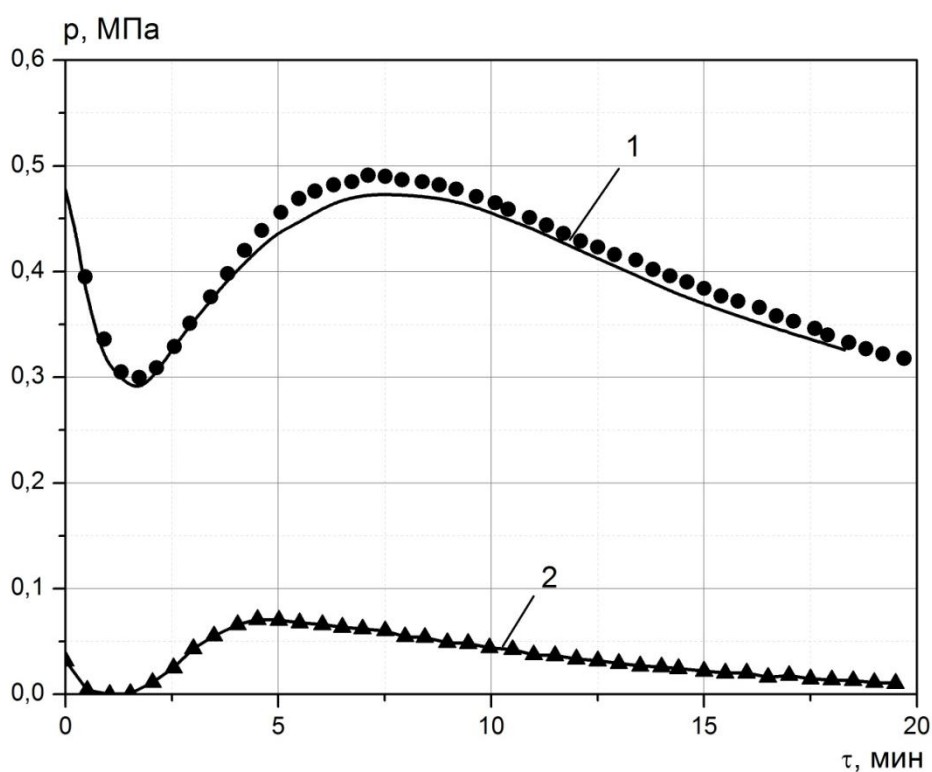
Таблица 4.1

**Основные геометрические и режимные параметра параметры реактора РХО - 1**

Коэффициент теплоотдачи от стенок реактора к нагревающей жидкости	$\alpha_f = 2000 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$
Длина реактора	$L = 1100 \text{ мм}$
Толщина внутренней пористой трубки	$\delta_1 = 0,1 \text{ мм}$
Толщина внешней трубки	$\delta_2 = 1 \text{ мм}$
Диаметр внешней трубки	$D = 2 \times R_2 = 110 \text{ мм}$
Диаметр внутренней трубки	$d = 2 \times R_1 = 90 \text{ мм}$

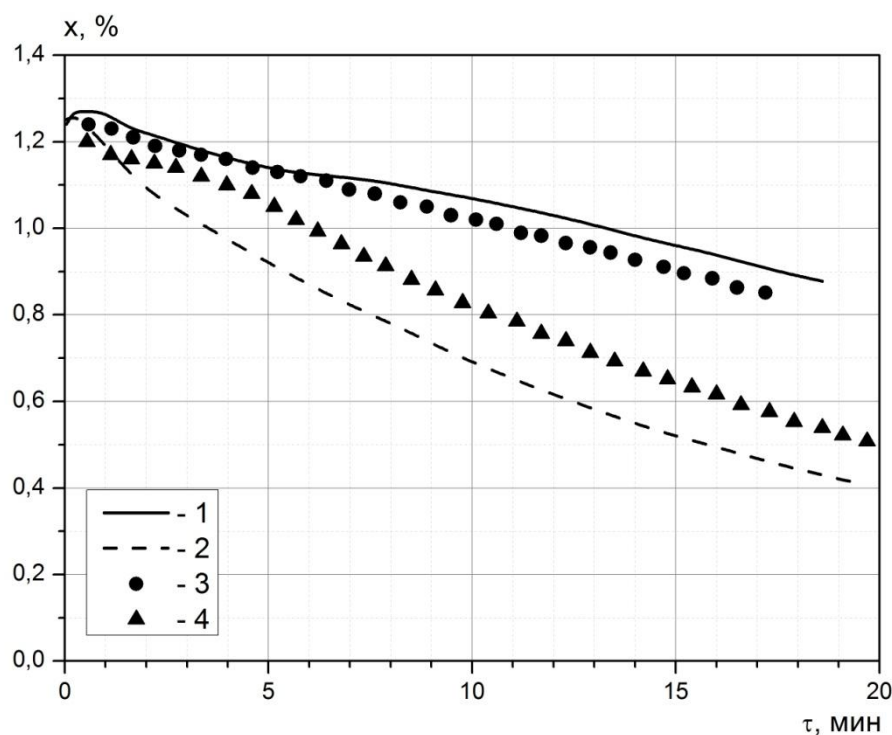
**4.2.3. Результаты численного моделирования процессов десорбции водорода в аккумуляторе РХО-1**

Для металлогидридного аккумулятора РХО-1 из экспериментально исследованных в ОИВТ РАН режимов были выбраны два режима десорбции с ограничением расхода на выходе (12 и 120 н.л./мин) и температурой греющего теплоносителя 90<sup>0</sup>С. Измеренные в экспериментах зависимости давления в аккумуляторе от времени представлены на рис. 4.6. В расчетах эти зависимости (точнее их аппроксимации) задавались в качестве исходных данных, а расход десорбируемого водорода являлся искомой функцией.



**Рис. 4.6.** Изменение давления в режимах десорбции с ограничением расхода на выходе: 1 -  $\dot{V}=12$  н.л./мин; 2 -  $\dot{V}=120$  н.л./мин; линия – аппроксимация, используемая в расчетах

Полученные данные об изменении во времени массовой доли водорода в твердофазном состоянии в сравнении с результатами экспериментов приводятся на рис. 4.7. В целом можно констатировать вполне удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных. Интересно также отметить, что начиная с  $\tau \approx 5$  мин темпы разрядки аккумулятора, полученные как в расчетах, так и в экспериментах, практически совпадают. Это означает, что рассчитанные расходы десорбируемого водорода совпадают с экспериментальными.



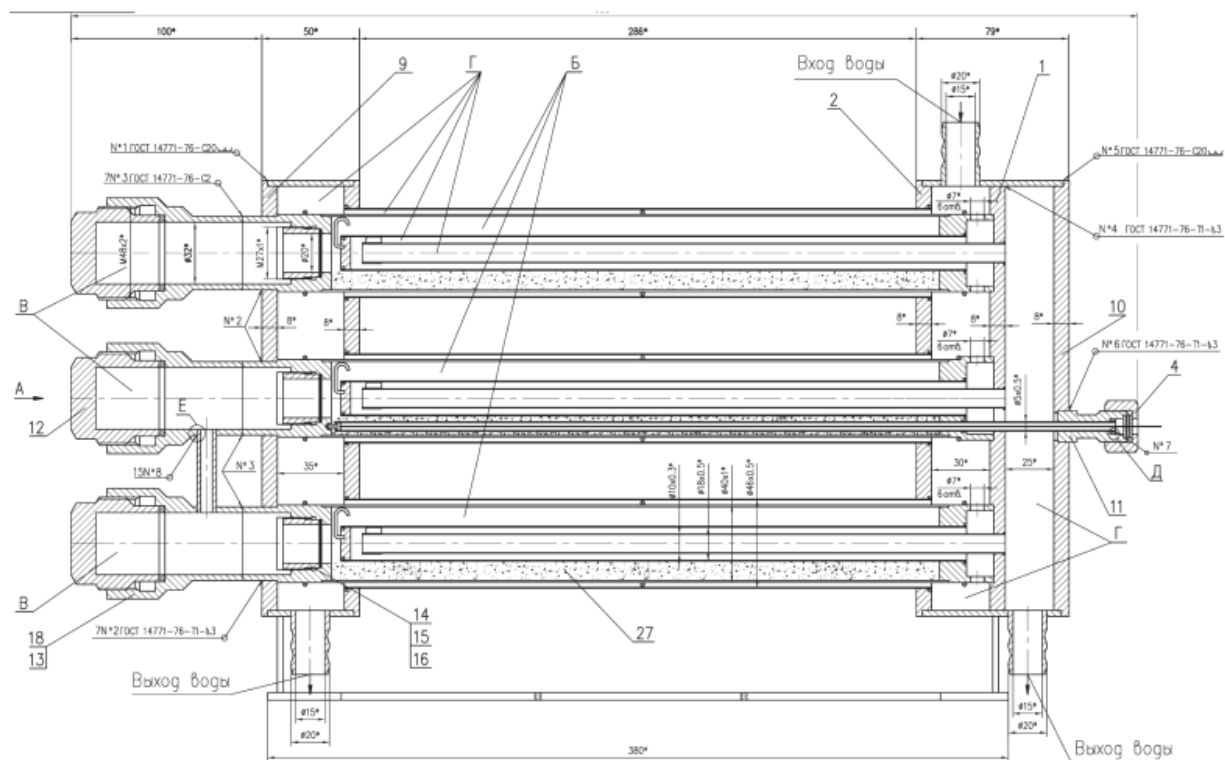
**Рис. 4.7.** Зависимость среднеинтегральной массовой доли водорода в твердой фазе от времени при десорбции водорода с ограничением расхода на выходе: 1,2 – результаты расчета для  $\dot{V}=12$  н.л./мин; 120 н.л./мин; 3, 4 – экспериментальные данные ОИВТ РАН  $\dot{V}=12$  н.л./мин; 120 н.л./мин

### **4.3. Результаты моделирования десорбции водорода в аккумуляторе РХО-3 ОИВТ РАН**

В рамках данного исследования было выполнено численное моделирование процессов теплообмена для новой конструкции металлгидридного аккумулятора ОИВТ РАН – РХО-3, и проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Основные причины, обуславливающие целесообразность проведения расчетов для РХО-3 – наличие подробных Р-С-Т диаграмм для используемого в данном аккумуляторе ИМС Р10 ( $\text{LaFe}_{0,1}\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{4,8}$ ), хорошо контролируемые условия проведения эксперимента, наличие данных о температуре внутри засыпки.

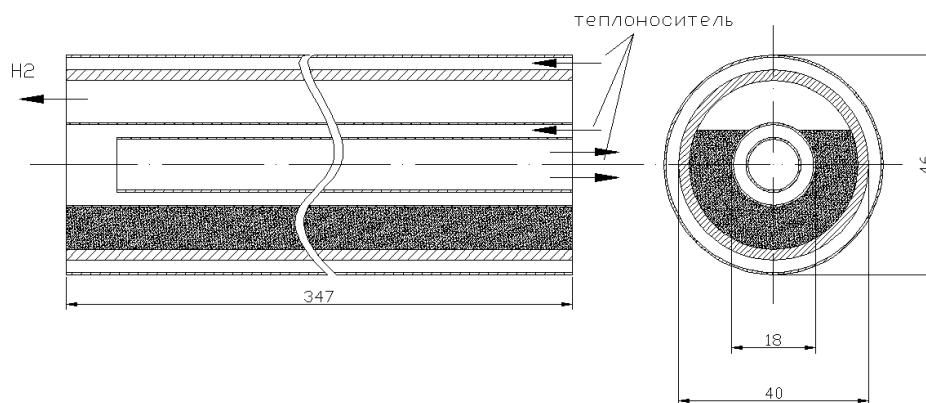
#### **4.3.1. Описание конструкции реактора РХО-3 и экспериментальных данных ОИВТ РАН.**

Металлогидридный реактор РХО-3 предназначен для хранения и очистки водорода. Сборочный чертеж реактора представлен на рис.4.7.



**Рис. 4.7. Сборочный чертеж металлгидридного реактора РХО-3**

Конструкция реактора представляет собой набор из семи цилиндрических трубок (картриджей), собранных в пучок треугольной упаковки. Продольный и поперечный разрезы картриджа представлены на рис. 4.8.



**Рис. 4.8. Продольный и поперечный разрезы картриджа**

В кольцевом зазоре между внешней и внутренней стенкой картриджа находится ИМС. Он занимает примерно 2/3 объема, остальное пространство занимает водород. Для поддержания теплового режима картриджа в процессе сорбции/десорбции по его внутреннему двухходовому и внешнему одноходовому каналам циркулирует вода. Данные каналы имеют общие входные и выходные коллекторы. Основные технические характеристики РХО - 3 представлены в таблице 4.2.

*Таблица 4.2*

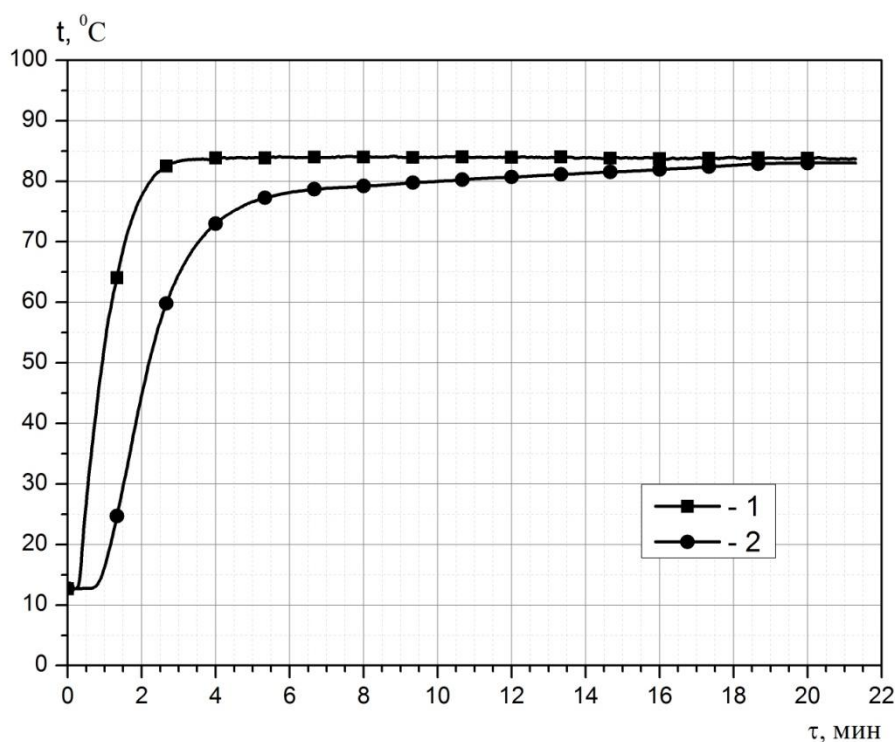
**Основные технические характеристики РХО – 3**

масса поглощающего сплава, кг	5
рабочая температура теплоносителя на входе в режимах охлаждения, К	278 - 293
рабочая температура теплоносителя на входе в режимах нагрева, К	353 - 423
расход воды, л/с	0,1 – 0,2

Средний размер частиц сплава P10 ( $\text{LaFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{4.8}$ )  $\bar{d}_p = 2$  мкм, пористость засыпки  $\varepsilon = 0,5$ , начальная плотность ИМС  $\rho_s^0 = 8250$  кг/м<sup>3</sup>, молекулярный вес  $M_M = 442,7$  кг/моль, тепловой эффект реакции  $\Delta H = 34,89$  кДж/моль, число атомов водорода в расчете на формульную единицу  $(\text{H/Me})_{\text{max}} = 6$ .

Методика эксперимента заключалась в следующем. Предварительно заряженный водородом металлгидридный реактор в начальный момент времени находится в состоянии равновесия при температуре окружающей среды  $t_0 = 12,7$  °С. Давление внутри реактора – 7,73 бар. В момент времени  $\tau$

= 0 с на вход в реактор начинает подаваться теплоноситель (вода) с расходом 0,12 кг/с. Изменение температуры с течением времени показано на рис. 4.9. При  $\tau = 90$  с отпирается выходной клапан реактора и происходит десорбция водорода с выбросом в окружающую среду. Расход водорода на выходе ограничивается регулятором (не более 75 н.л./мин). На рис. 4.10-4.12 представлены экспериментально измеренные зависимости давления в реакторе и расхода десорбируемого водорода от времени, а также данные температурных датчиков, расположенных внутри картриджей.



**Рис. 4.9.** Температуры воды во входном и выходном коллекторах аккумулятора в зависимости от времени: 1 – входной коллектор, 2 – выходной коллектор. Данные ОИВТ РАН

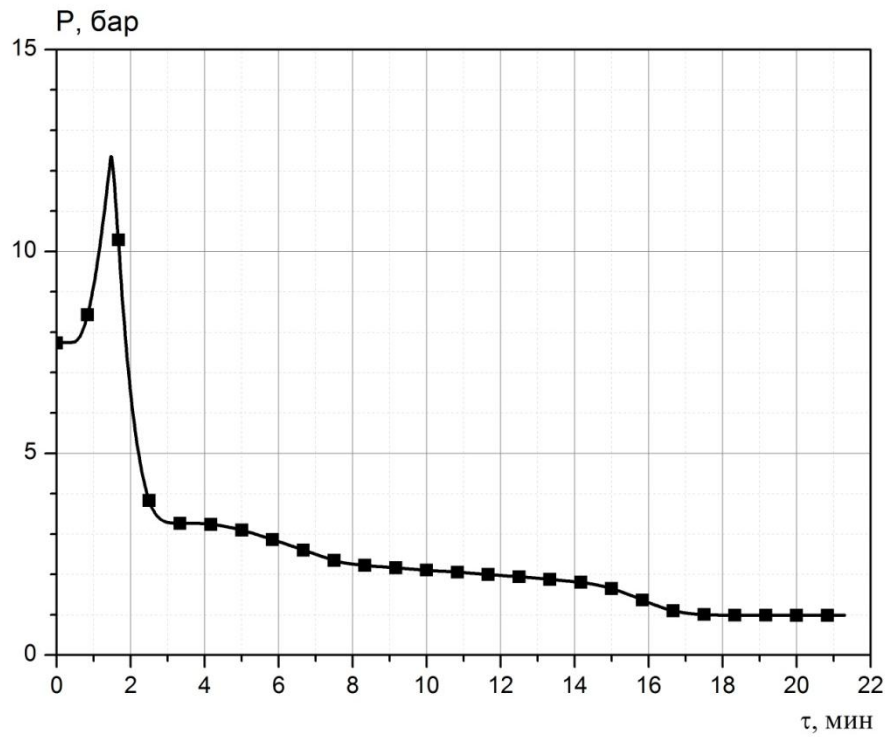


Рис. 4.10. Давление в реакторе РХО - 3 в зависимости от времени. Данные ОИВТ РАН

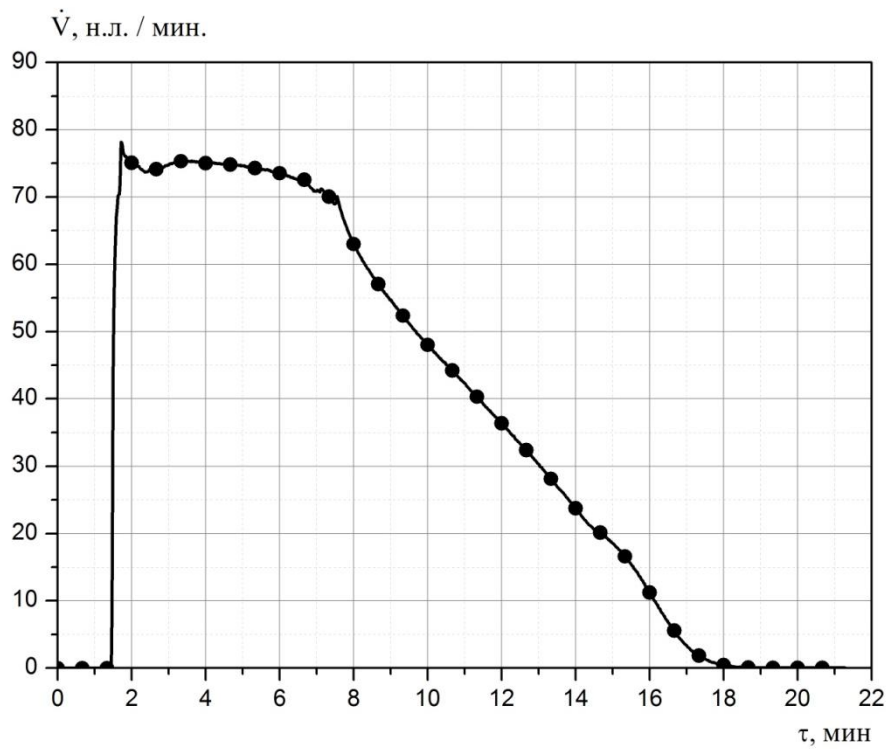
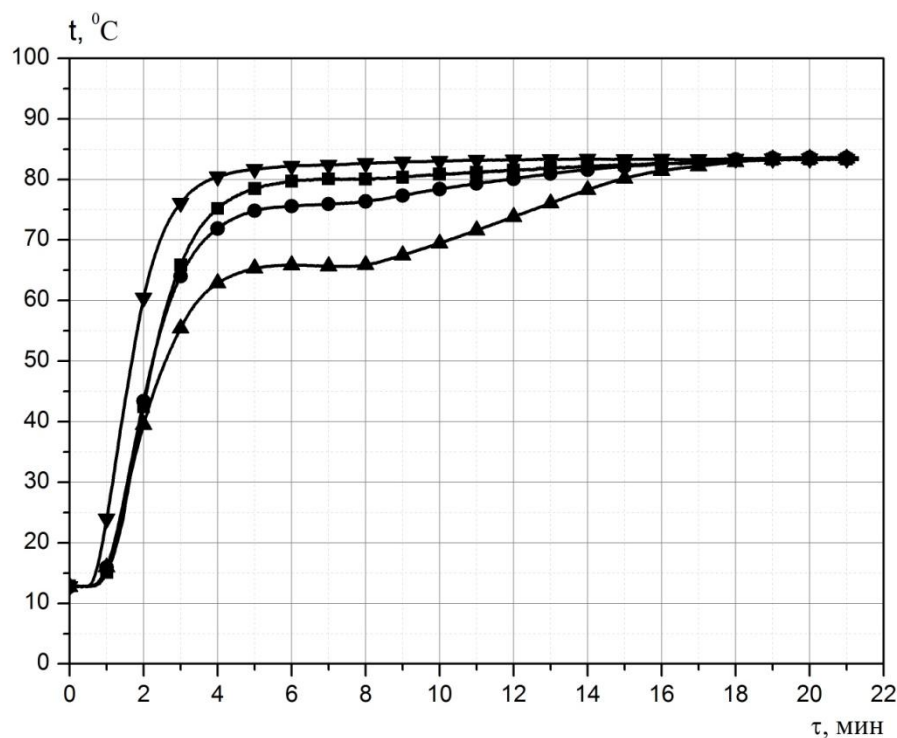


Рис. 4.11. Расход десорбируемого водорода в зависимости от времени. Данные ОИВТ РАН



**Рис. 4.12. Данные температурных датчиков внутри картриджа в зависимости от времени. Данные ОИВТ РАН**

На экспериментальных кривых можно выделить несколько участков:

- начальный участок  $0 < \tau < 90$  с, на котором происходит увеличение давления в реакторе из-за десорбции водорода с ростом температуры нагревающей воды;
- промежуточный участок  $90 < \tau < 180$  с, на котором резко падает давление в системе из-за открытия клапана;
- участок «установившейся» десорбции  $\tau > 180$  с, на котором происходит десорбция основной массы водорода до тех пор, пока давление в системе не станет равным 1 атм.

#### **4.3.2. Результаты численного моделирования процессов десорбции водорода в аккумуляторе РХО-3**

Целью расчета была попытка воспроизвести экспериментальные данные, полученные в ОИВТ РАН на установке с РХО-3. Расчет проводился для отдельно взятого картриджа металлгидридного реактора. Для сравнения



с экспериментальными данными результаты расчета масштабировались путем умножения их на количество картриджей в установке.

Модель расчетной области показана на рис. 4.13. Координаты поверхностей, которые ограничивают засыпку, равны:  $r = 9$  и  $19$  мм,  $\varphi = 60$  и  $180^\circ$ ,  $z = 36$  и  $347$  мм. Основные режимные параметры и начальные условия, используемые в расчете, приведены в таблице 4.3. В качестве граничных условий на выходе из картриджа задавался расход водорода.

Таблица 4.3

Основные режимные параметры

Начальное давление водорода в реакторе	7,73 бар
Внешний и внутренний теплоноситель	вода
Расход внешнего теплоносителя	0,03 кг/с
Расход внутреннего теплоносителя	0,09 кг/с
Начальная температура в реакторе	12,7 °С
Начальная концентрация водорода в твердой фазе	1,282 %
Температура окружающей среды	12,7 °С
Коэффициент теплоотдачи на внешней поверхности картриджа	10 Вт/(м <sup>2</sup> К)

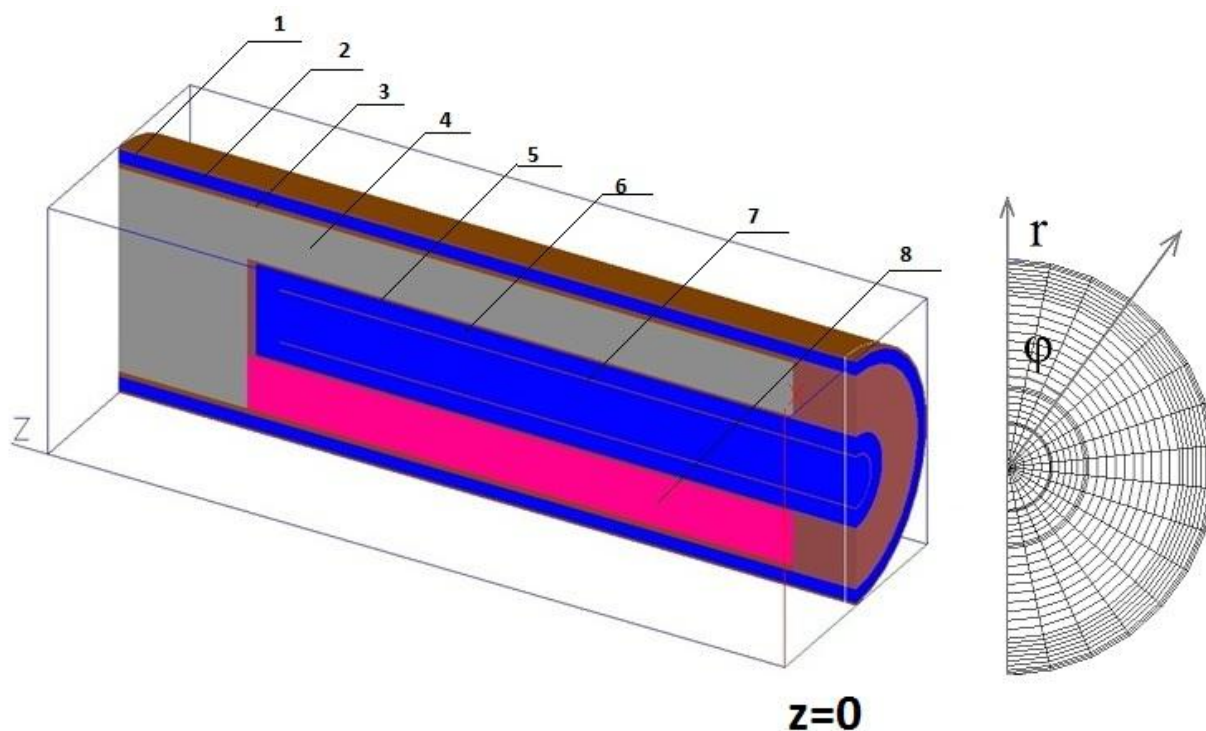


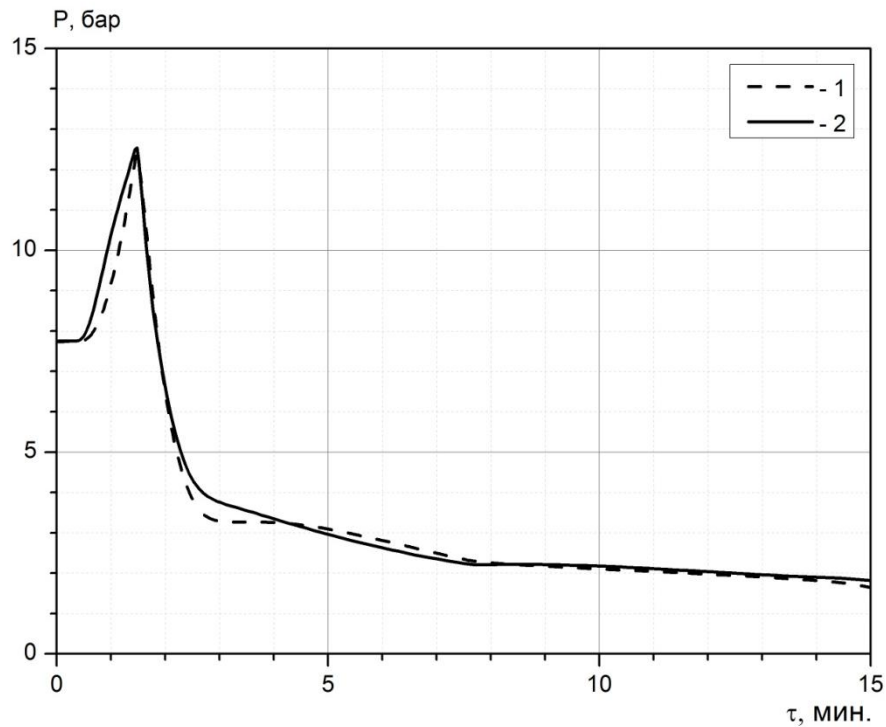
Рис. 4.13. Геометрия расчетной области (пропорции искажены) и расчетная сетка в сечении  $z = \text{const}$ . 1, 3, 5, 7 - цилиндрические трубки; 2, 6 - теплоноситель; 4 - водород; 8 - ИМС

Наиболее сложным оказался вопрос определения начальной массовой концентрации водорода  $X_0$  и действительного расхода десорбируемого водорода в опытах. Если исходить из предположения, что в начальный момент времени система находится в равновесии при  $t = 12,7$  °С и давлении  $p = 7,73$  бар, то в соответствии с имеющейся Р—С—Т диаграммой  $X_0 = 1,282$  % масс., что соответствует 718 н.л. аккумулированного водорода. Если же проинтегрировать экспериментальную кривую расхода, то получается, что из системы десорбировало 775 н.л. водорода, что примерно на 8 % больше, чем значение, полученное с использованием Р—С—Т диаграммы и заданных  $p$  и  $T$ . Это расхождение может быть вызвано следующими причинами. Во-первых, погрешностью при измерении расхода на выходе, так как датчик расхода работал, по существу, на нижнем пределе по расходу; во-вторых, погрешностью в определении массового содержания водорода при измерении Р—С—Т диаграммы сплава Р10, которая может быть значительной при высоких  $X$ , так как при этих условиях трудно измерить свободный объем, занятый водородом, вследствие изменения объема ИМС при сорбции водорода до 20 %. Если считать, что Р—С—Т диаграмма соответствует действительности, реальный расход десорбируемого водорода должен быть на 8—10 % ниже измеренного. В связи с этим в качестве граничного условия на выходе задавался объемный расход десорбируемого водорода  $\dot{V} = \dot{V}(\tau)$ , равный 90 % от экспериментально измеренного.

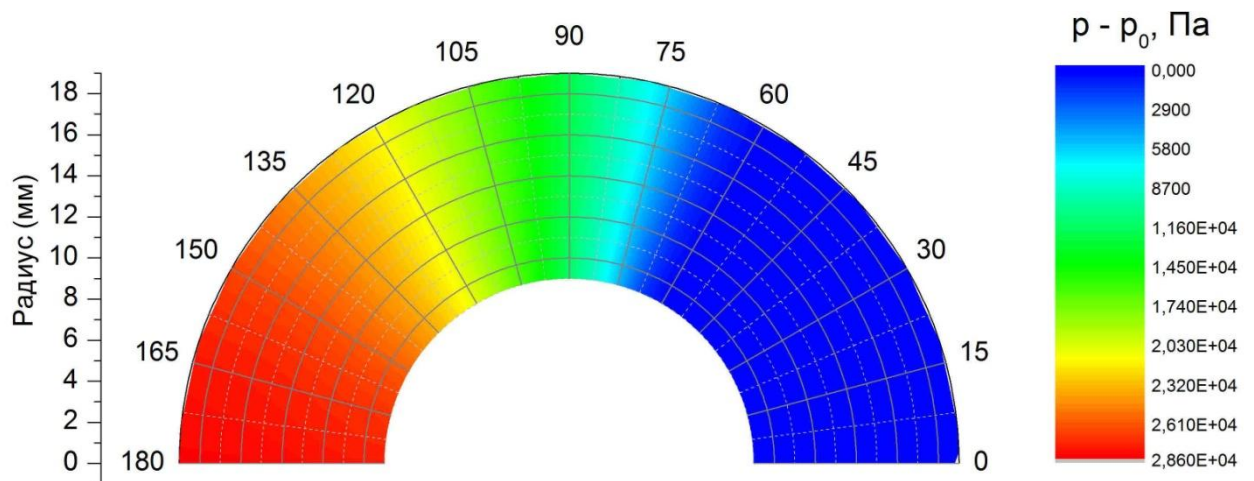
Рассчитанная и экспериментально измеренная динамика изменения давления в свободном объеме реактора показана на рис. 4.14.

На рис. 4.15 представлено поле относительного давления через 450 с после начала десорбции. Именно в этот момент времени перепад давления в засыпке достигает своего максимального значения  $\Delta p = 28,6$  кПа.

Зависимость перепада давления по угловой координате при  $r = 14,5$  мм в сечении  $z = 171$  мм показано на рис. 4.16.



**Рис. 4.14.** Давление в реакторе в зависимости от времени: 1 – экспериментальные данные ОИВТ РАН, 2 – результаты расчета



**Рис. 4.15.** Поле относительного давления в реакторе через 450 с после начала расчета;  $z = 43$  мм.

На рис. 4.17 представлены данные по среднеинтегральной массовой концентрации водорода в гидриде, а на рис. 4.18—4.25 поля массовой концентрации в различных сечениях засыпки ИМС. Хорошо видно, что наиболее активно десорбция водорода протекает около нагреваемых внешним теплоносителем стенок картриджа.

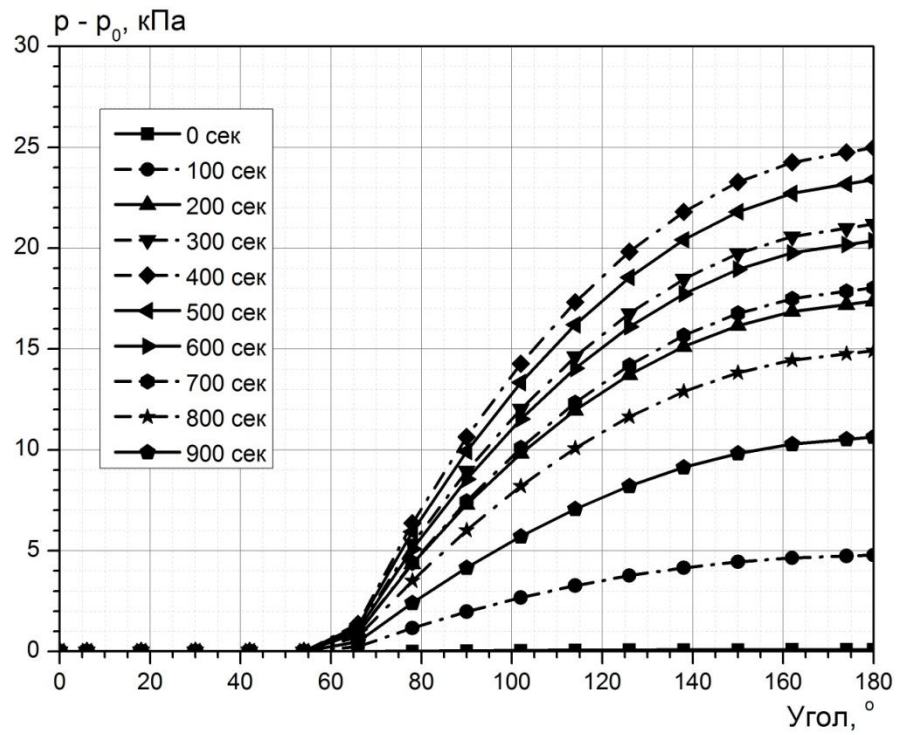


Рис. 4.16. Зависимость давления от угла при  $r = 14,5$  мм,  $z = 171$  мм

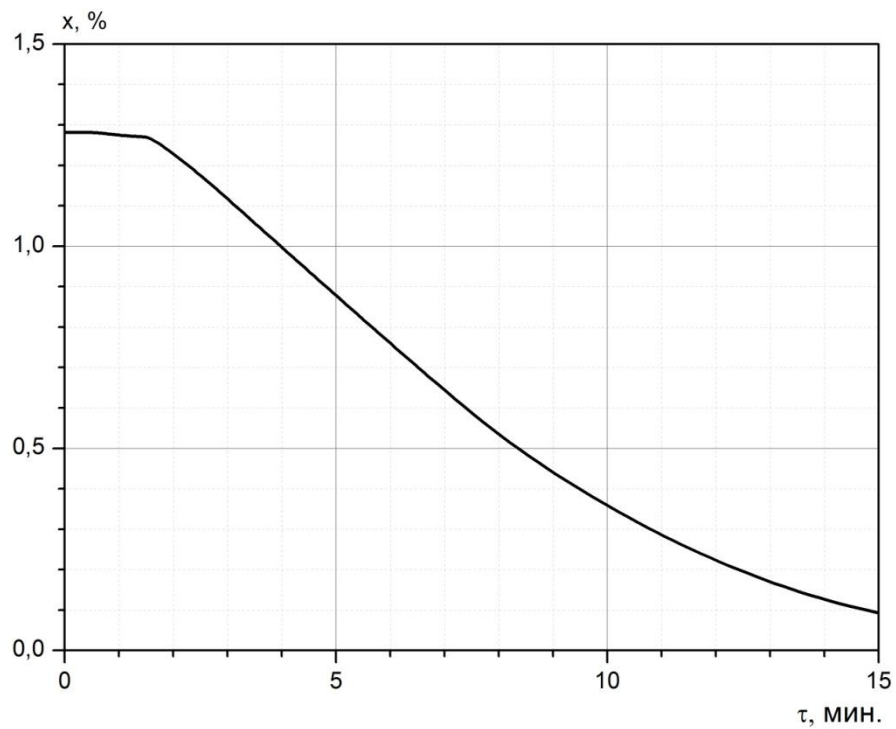


Рис. 4.17. Изменение среднеинтегральной массовой концентрации связанного водорода в гидриде от времени

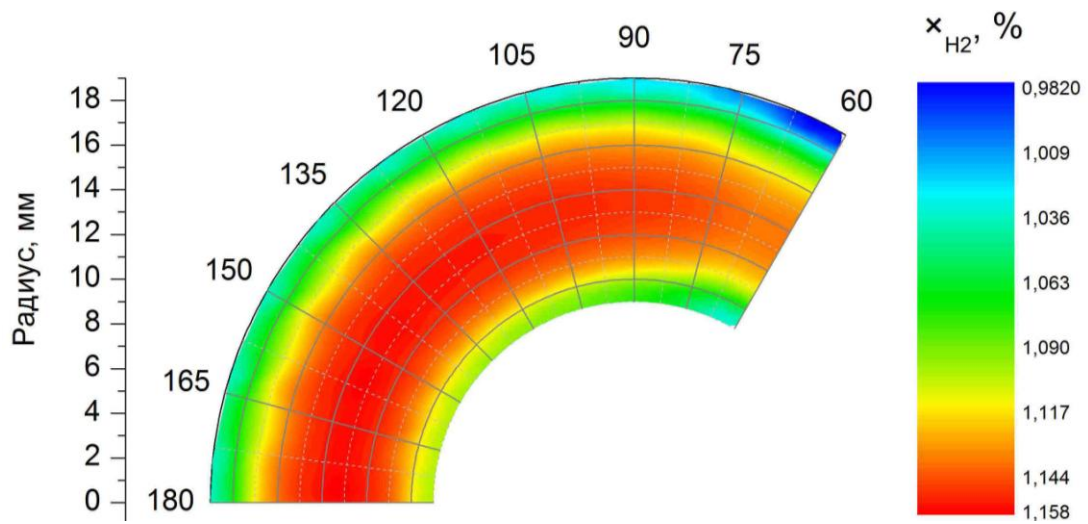


Рис. 4.18. Поле массовой концентрации водорода через 180 с после начала десорбции при  $z = 171$  мм

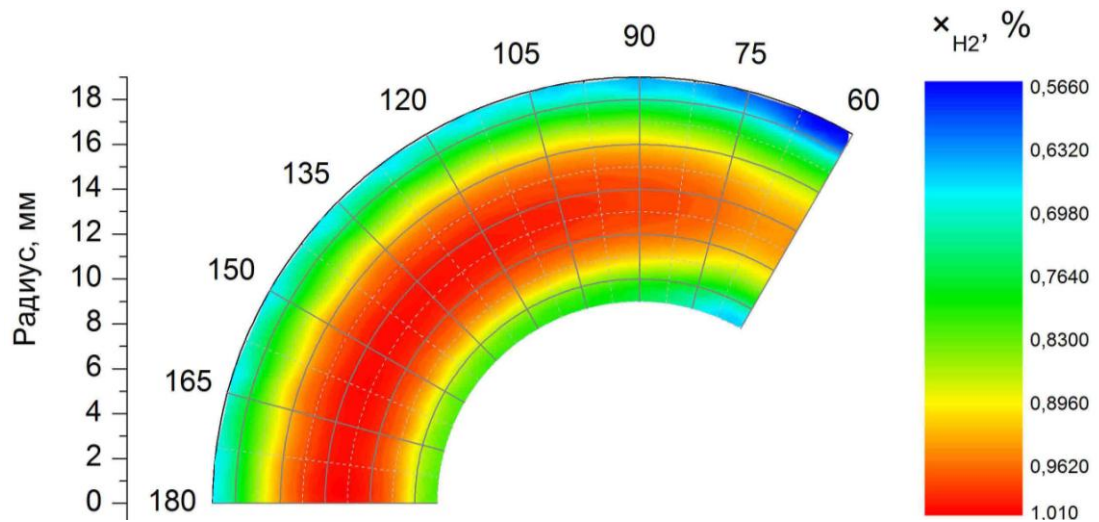


Рис. 4.19. Поле массовой концентрации водорода через 300 с после начала десорбции при  $z = 171$  мм

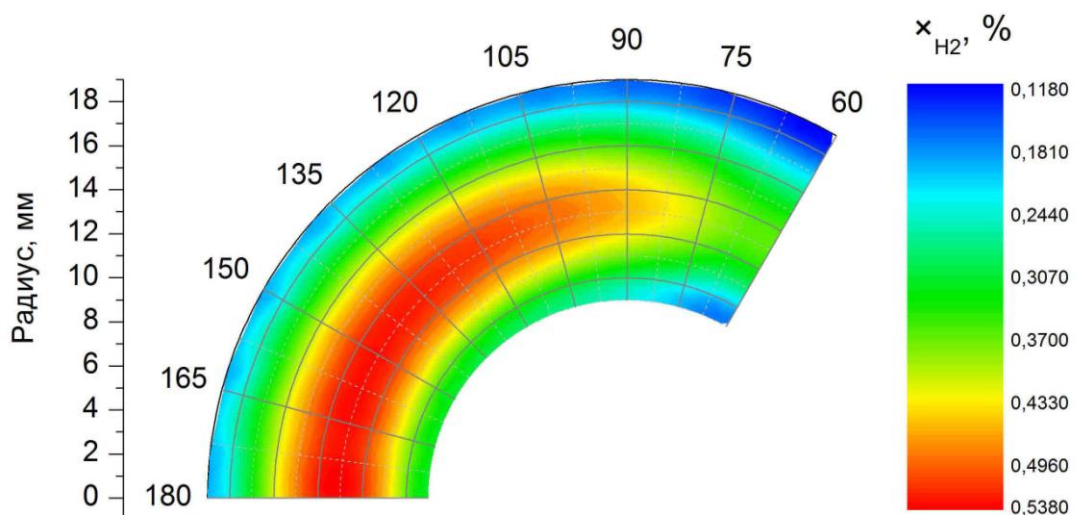


Рис. 4.20. Поле массовой концентрации водорода через 600 с после начала десорбции при  $z = 171$  мм

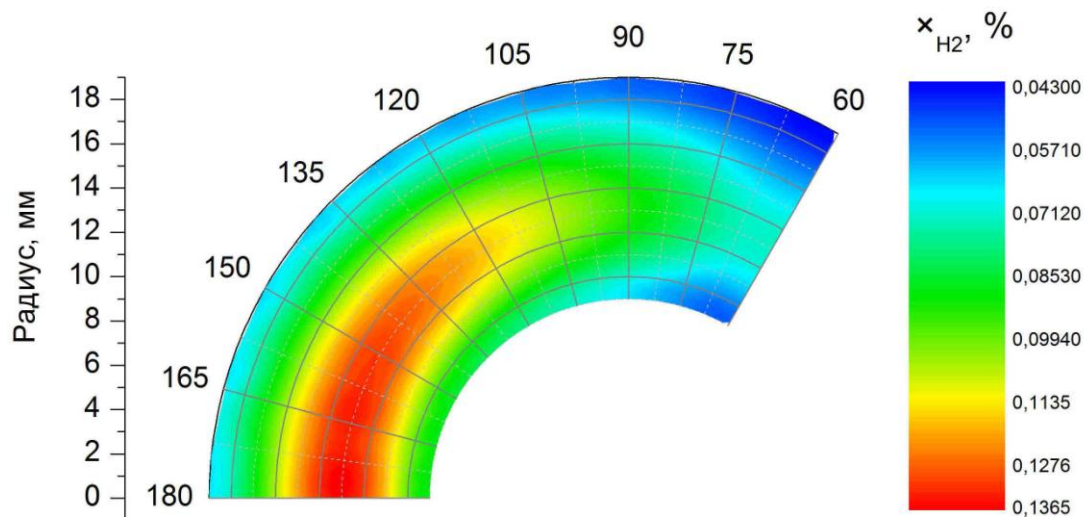


Рис. 4.21. Поле массовой концентрации водорода через 900 с после начала десорбции при  $z = 171$  мм

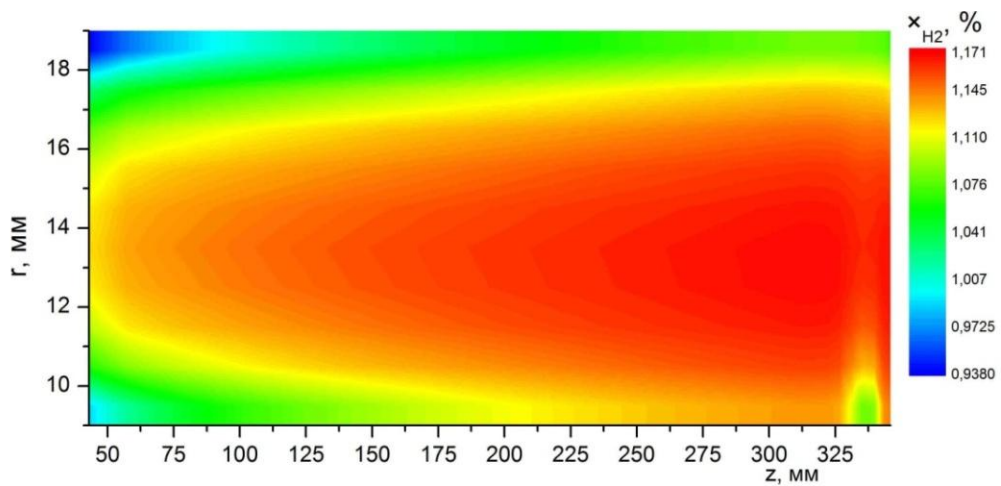


Рис. 4.22. Поле массовой концентрации водорода через 180 с после начала десорбции при  $\varphi = 180^\circ$

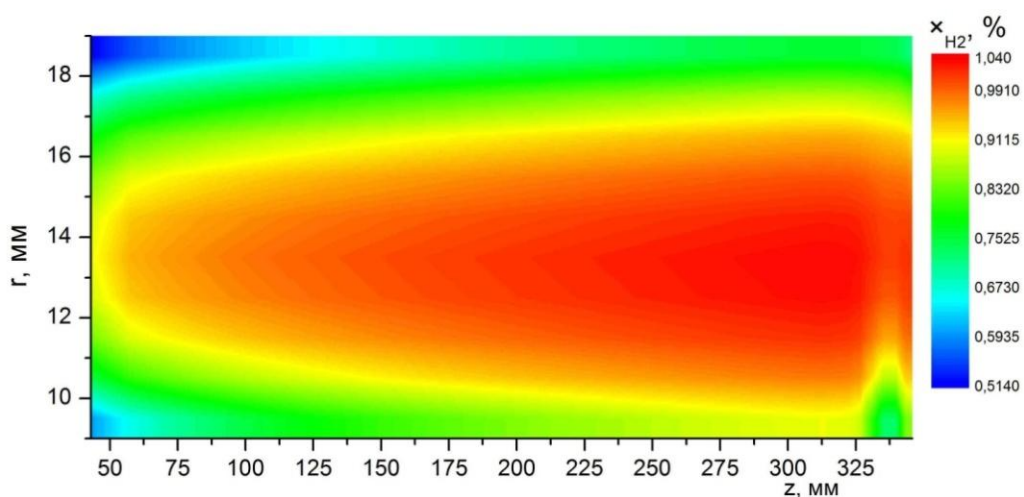
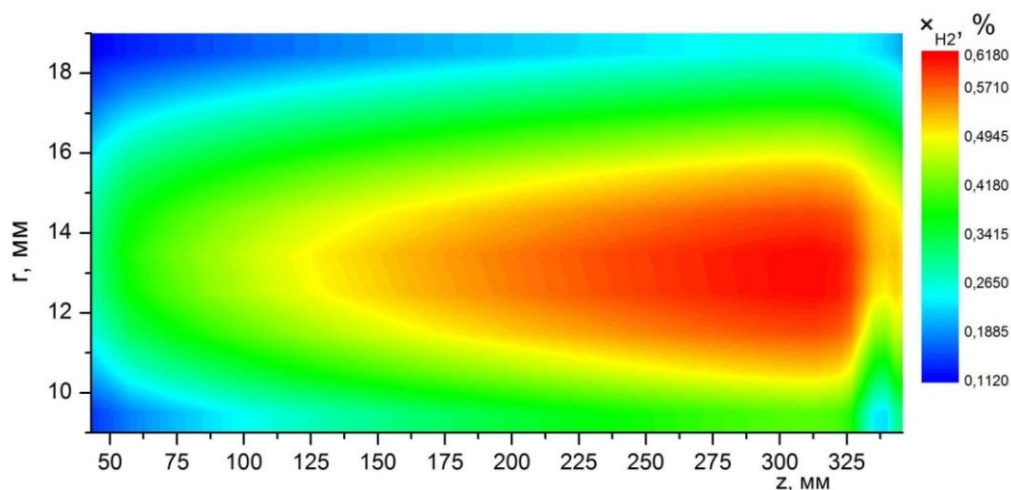
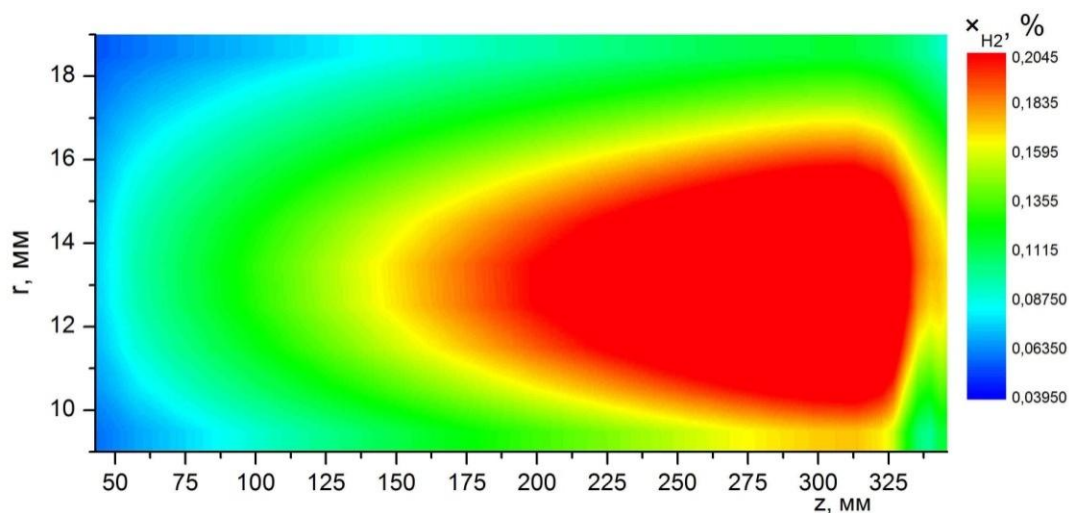


Рис. 4.23. Поле массовой концентрации водорода через 300 с после начала десорбции при  $\varphi = 180^\circ$



**Рис. 4.24. Поле массовой концентрации водорода через 600 с после начала десорбции при  $\varphi = 180^\circ$**



**Рис. 4.25. Поле массовой концентрации водорода через 900 с после начала десорбции при  $\varphi = 180^\circ$**

На рис. 4.26 представлены зависимости массовой концентрации водорода от времени в разных точках засыпки в сечении  $z = 171$  мм.

Зависимость средней по объему температуры засыпки от времени и сравнение ее с экспериментальными данными представлены на рис. 4.27. Следует отметить, что точное расположение датчиков температуры в экспериментальном реакторе не известно. Именно поэтому в качестве расчетной кривой приводится зависимость средней по объему температуры засыпки.

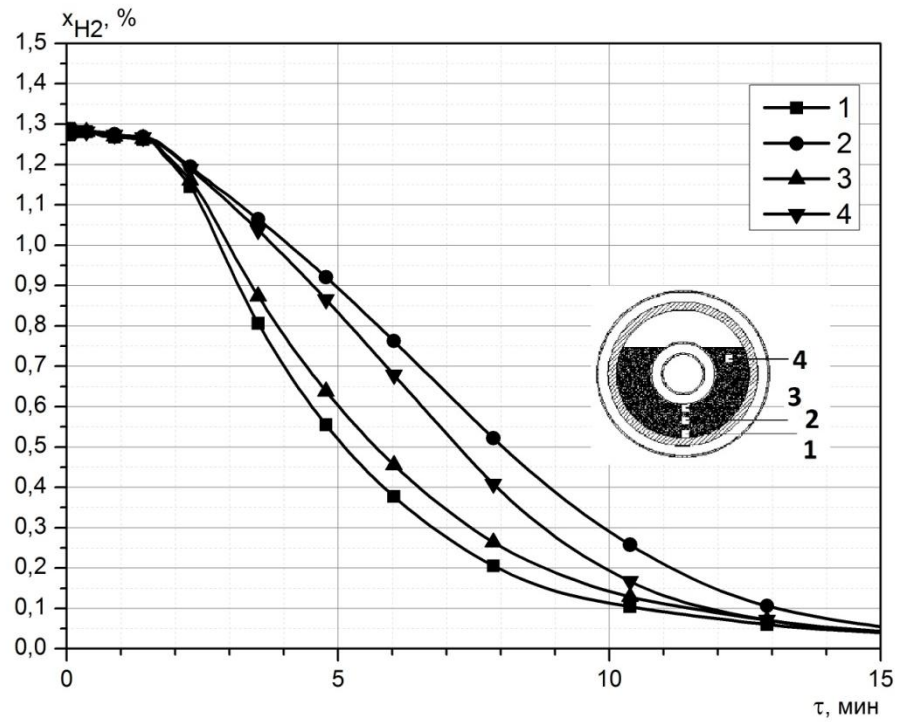


Рис. 4.26. Изменение массовой концентрации водорода от времени в разных точках засыпки в сечении  $z = 171$  мм

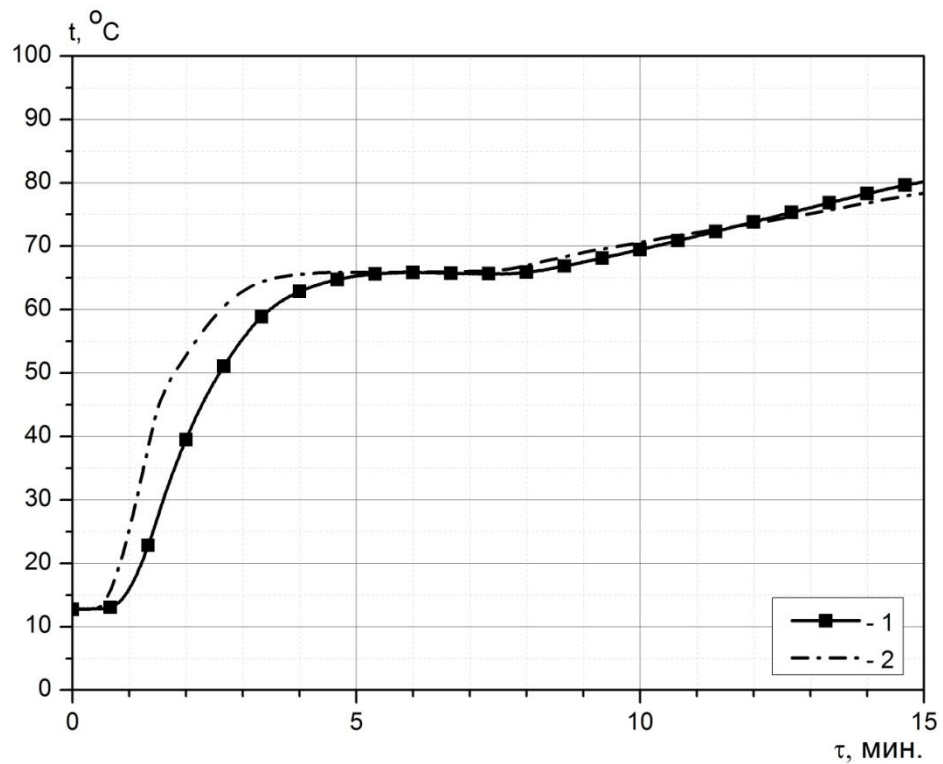


Рис. 4.27. Зависимость средней температуры засыпки от времени и сравнение ее с экспериментом: 1 – экспериментальные данные ОИВТ РАН, 2 – средняя температура засыпки, по результатам расчета



На рис. 4.28—4.33 показаны поля температур в разные моменты времени.

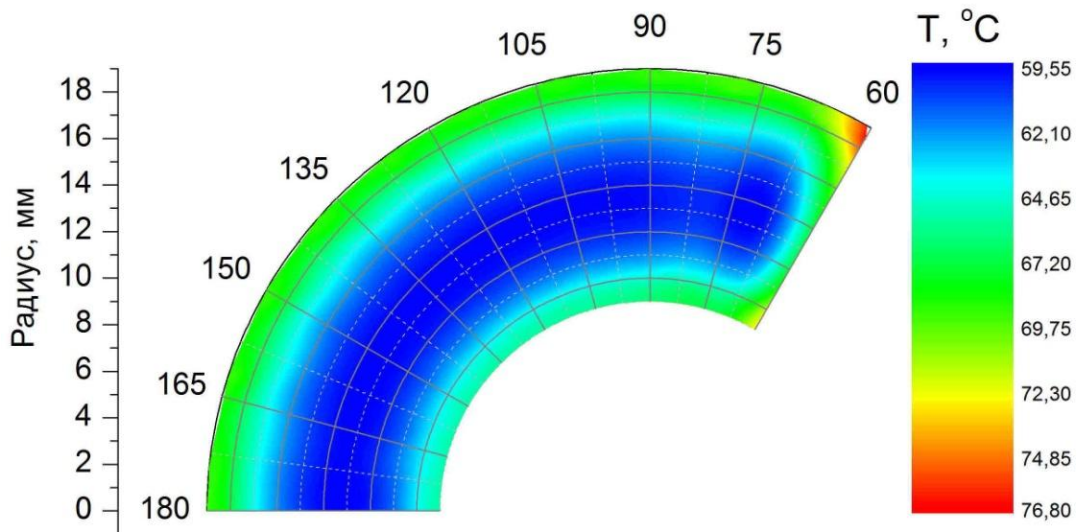


Рис. 4.28. Температурное поле в засыпке в момент времени  $\tau = 180$  с,  $z = 171$  мм

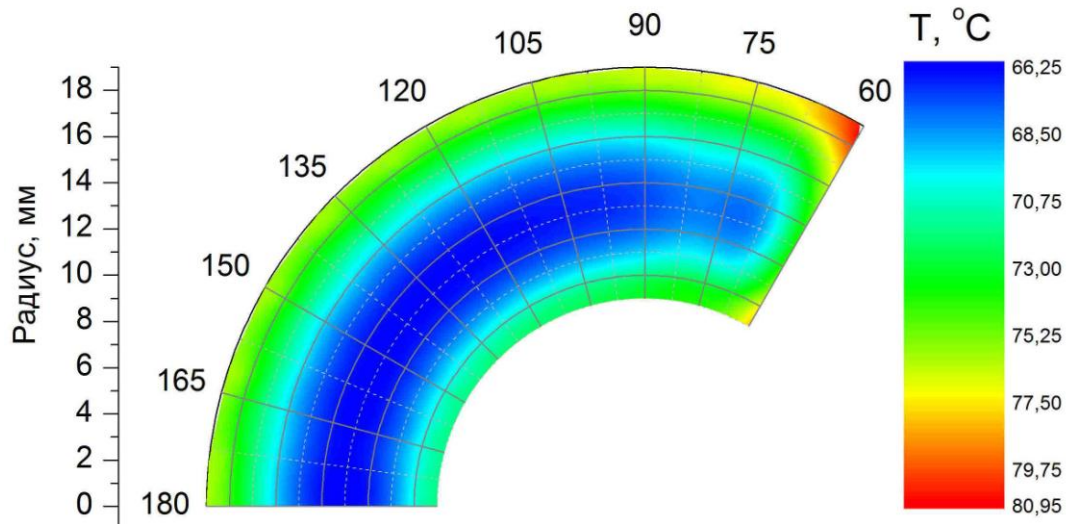


Рис. 4.29. Температурное поле в засыпке в момент времени  $\tau = 600$  с,  $z = 171$  мм

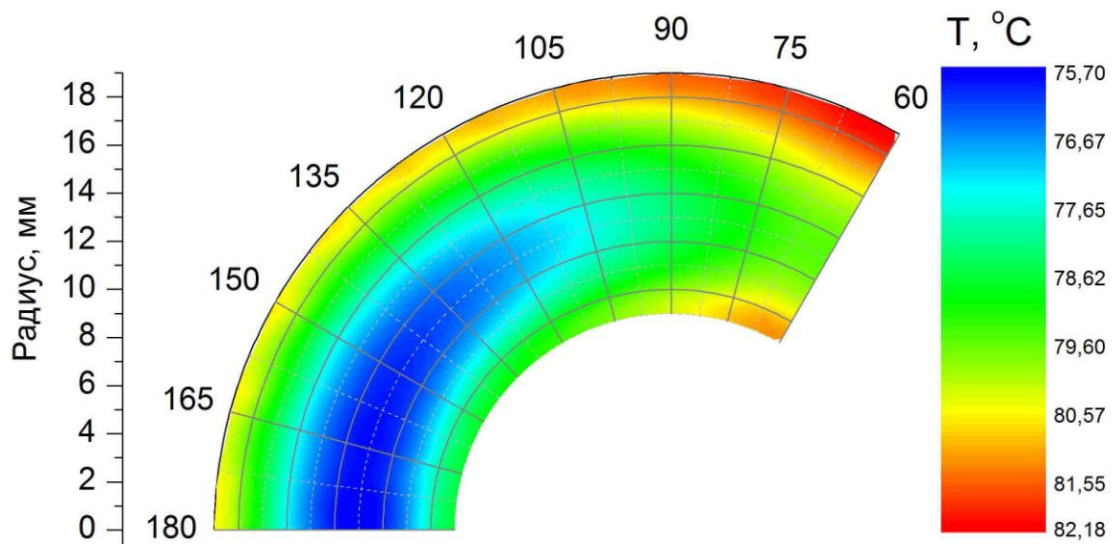


Рис. 4.30. Температурное поле в засыпке в момент времени  $\tau = 900$  с,  $z = 171$  мм

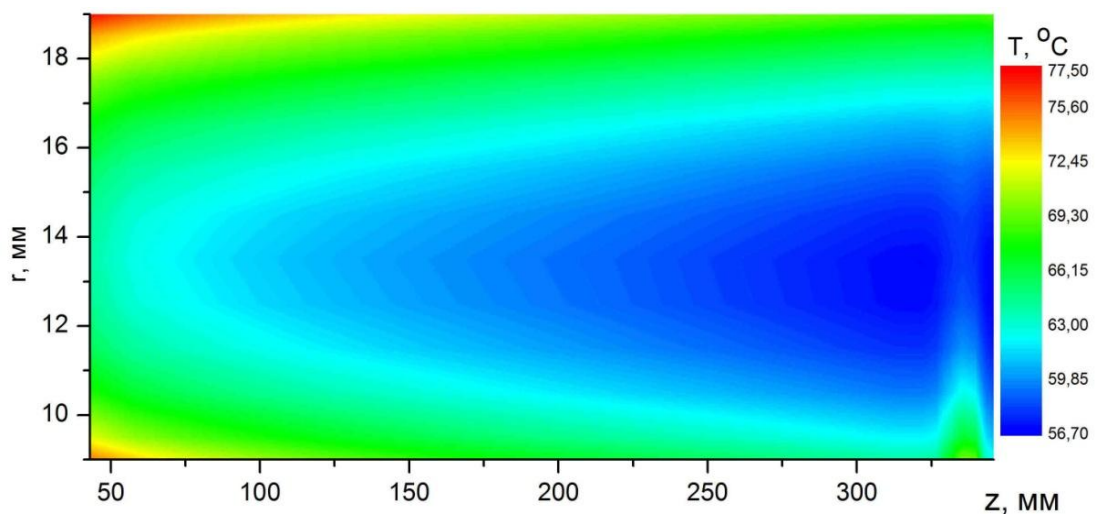


Рис. 4.31. Температурное поле в засыпке в момент времени  $\tau = 180$  с,  $\phi = 180^{\circ}$

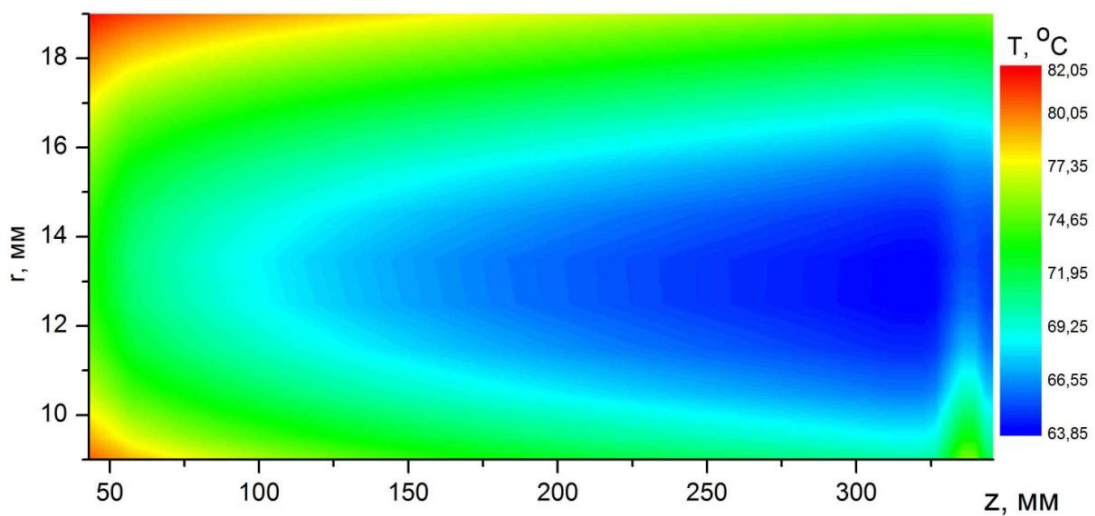


Рис. 4.32. Температурное поле в засыпке в момент времени  $\tau = 600$  с,  $\phi = 180^{\circ}$

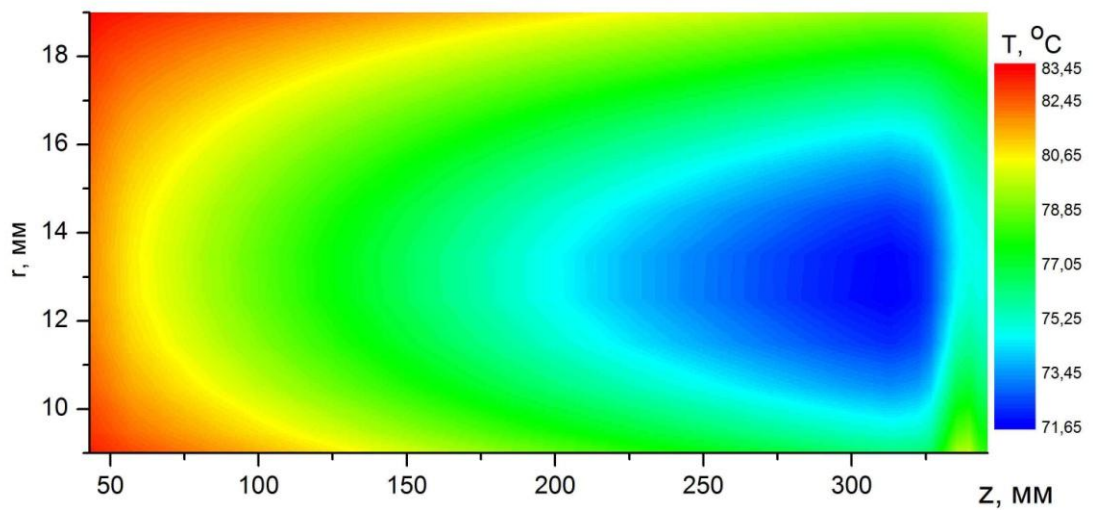


Рис. 4.33. Температурное поле в засыпке в момент времени  $\tau = 900$  с,  $\varphi = 180^\circ$

Рис. 4.34. иллюстрирует зависимость температуры засыпки от радиуса в разные моменты времени. Графики зависимостей температуры засыпки от времени в различных точках засыпки представлены на рис. 4.35.

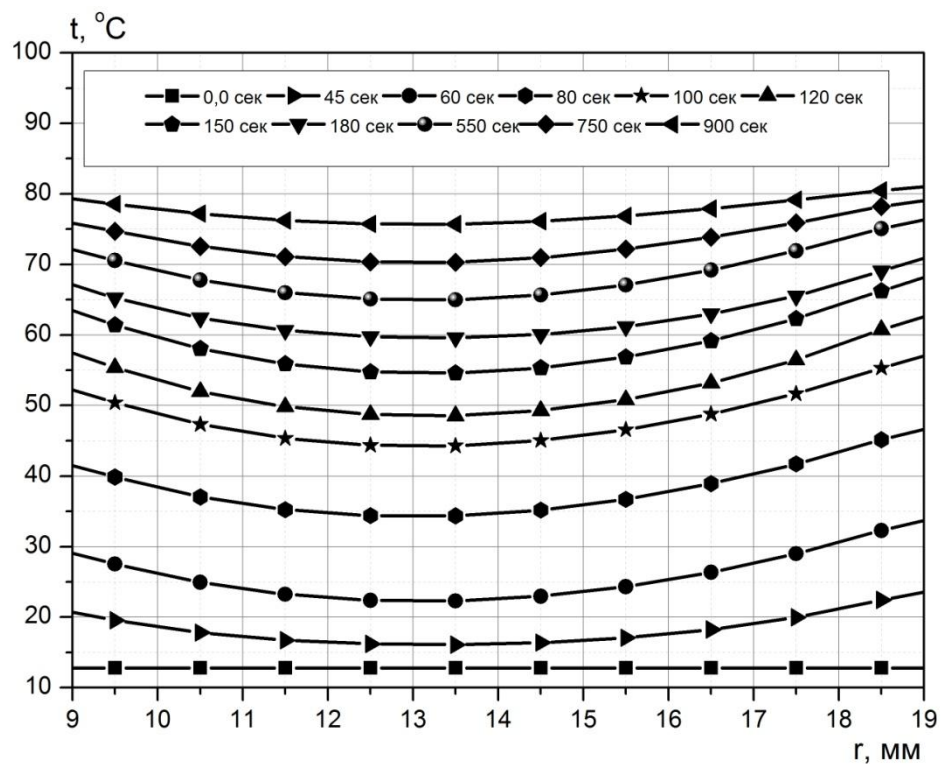
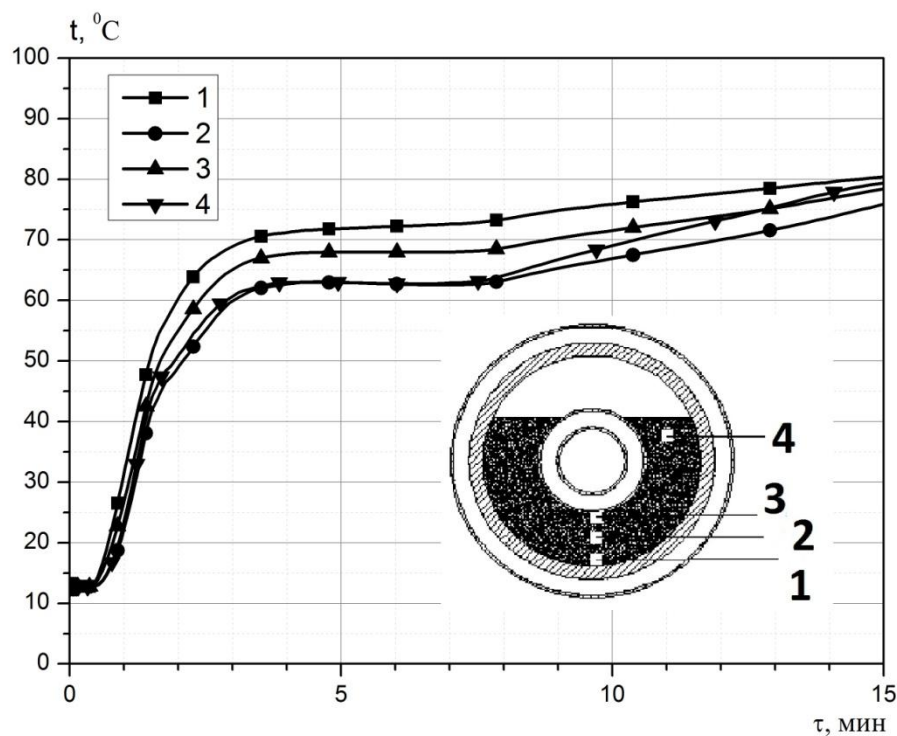
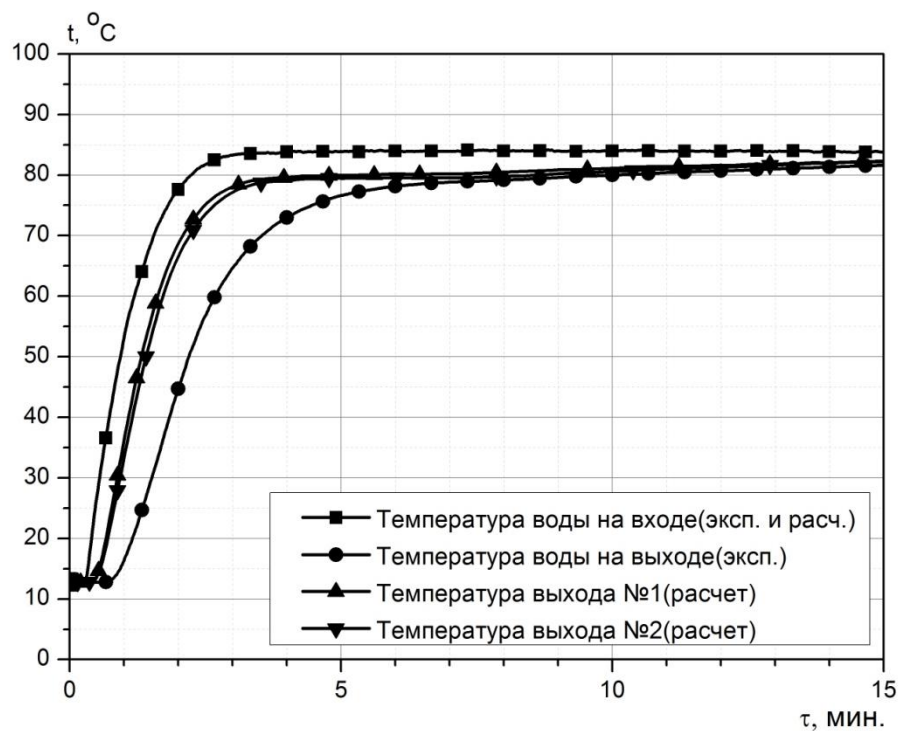


Рис. 4.34. Зависимость температуры засыпки от радиуса в разные моменты времени;  $z = 171$  мм,  $\varphi = 180^\circ$



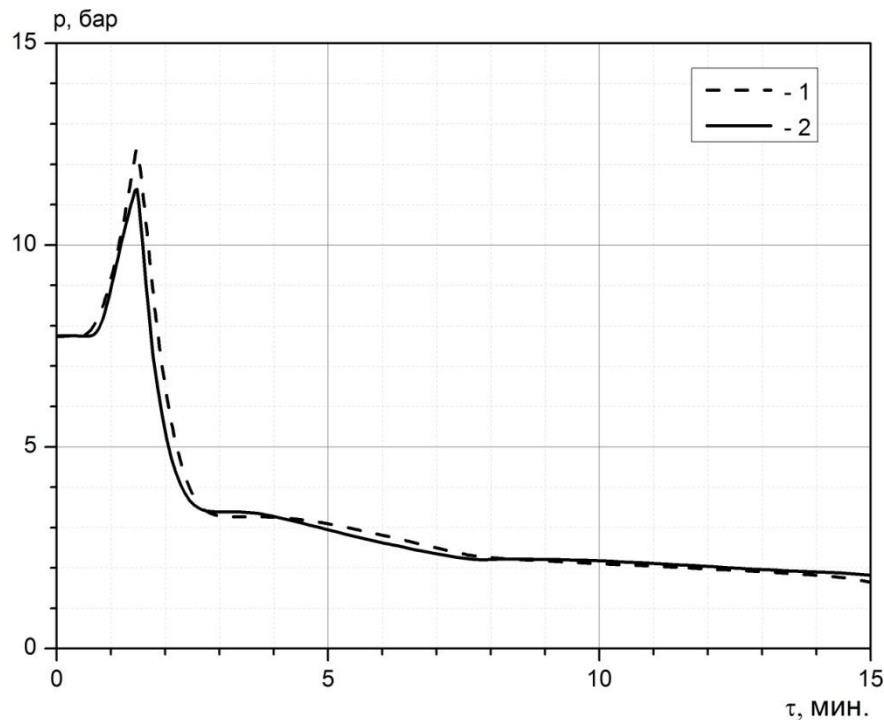
**Рис. 4.35.** Изменение температуры засыпки от времени в разных точках,  $z = 171$  мм

Расчетные и экспериментально полученные графики изменения среднемассовой температуры обогревающей воды на входе и выходе из нагревающего канала приведены на рис. 4.36. При сравнении этих графиков следует иметь в виду следующее. Во-первых, экспериментальный реактор имеет общие коллекторы для входа и выхода внутреннего и внешнего теплоносителя, а в расчетной схеме реализован отдельный вход и выход для каждого из них. Во-вторых, в связи с тем, что в математической модели не реализованы технологические коммуникации, содержащие в начальный момент времени «холодный» теплоноситель, следует учитывать временной «сдвиг» между экспериментальными и расчетными температурными графиками, который равен времени, которое требуется нагревающей воде для того, чтобы «вытолкнуть» из балластных объемов находящуюся там холодную воду.



**Рис. 4.36. Изменение температуры воды на входе и выходе из установки**

Оценка указанного временного сдвига приводит к следующим результатам: для воды на входе — 15 с, для воды на выходе — более 30 с. С учетом данных оценок были проведены уточняющие расчеты. График зависимости полученного давления в реакторе представлен на рис. 4.37. В целом зависимость на рис. 4.37. выглядит так же, как и на рис. 4.14, хотя «полочка» при  $\tau = 2.5—5$  мин оказалась ближе к экспериментальной.



**Рис. 4.37.** Давление в реакторе с учетом временного сдвига в зависимости от времени. 1 – экспериментальные данные ОИВТ РАН, 2 – результаты расчета

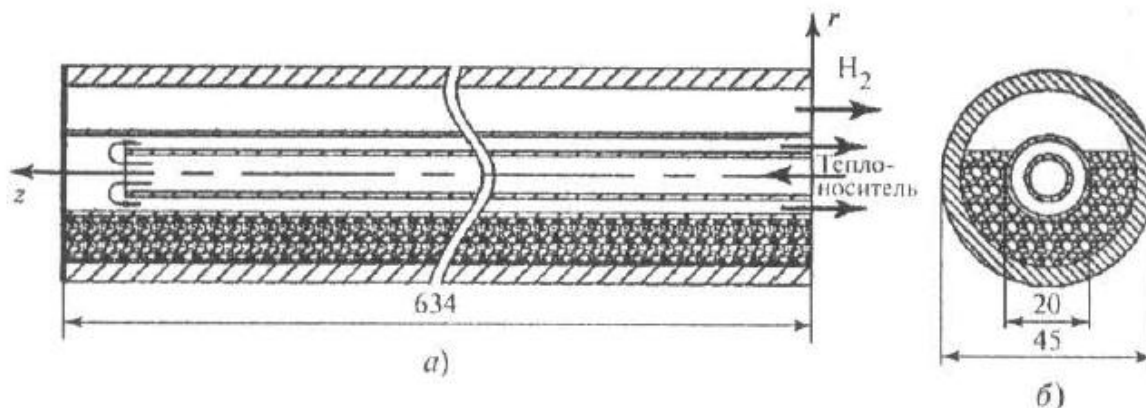
#### **4.4. Результаты моделирования десорбции водорода в аккумуляторе РХ-1 ОИВТ РАН при различных схемах подвода греющего теплоносителя**

В данном разделе представлены результаты численного моделирования процессов теплообмена для металлгидридного аккумулятора ОИВТ РАН – РХ-1. В экспериментах ОИВТ РАН данный аккумулятор снабжал водородом топливный элемент GenCore 4B58 мощностью 5 кВт. Сотрудниками лаборатории водородных энергетических технологий ОИВТ РАН было проведено исследование системы «металлогидридный аккумулятор – топливный элемент» при изменяющейся во времени мощности нагрузки [8].

##### **4.4.1. Описание конструкции реактора РХ-1 и экспериментальных данных ОИВТ РАН**

Металлогидридный реактор РХ-1, разработанный в ОИВТ РАН, предназначен для хранения водорода. Его конструкция напоминает конструкции реактора РХО – 3 (рис. 4.7). Отличия в размерах, количестве

картриджей и отсутствие внешнего кожуха с водяным охлаждением вокруг каждого из них. Реактор РХ - 1 представляет собой систему из 49 цилиндрических картриджей закрепленных в трубных досках. Продольный и поперечный разрезы картриджа представлены на рис. 4.38.



**Рис. 4.38. Продольный и поперечный разрезы картриджа (размеры даны в миллиметрах).**

В кольцевом зазоре между внешней и внутренней стенкой картриджа находится ИМС. Он занимает примерно 2/3 объема, остальное пространство занимает водород. Для поддержания теплового режима картриджа в процессе сорбции/десорбции через его внутренний двухходовой канал циркулирует вода, а наружная поверхность картриджа охлаждается/нагревается окружающим воздухом. Основные технические характеристики РХ - 1 представлены в таблице 4.4.

*Таблица 4.4.*

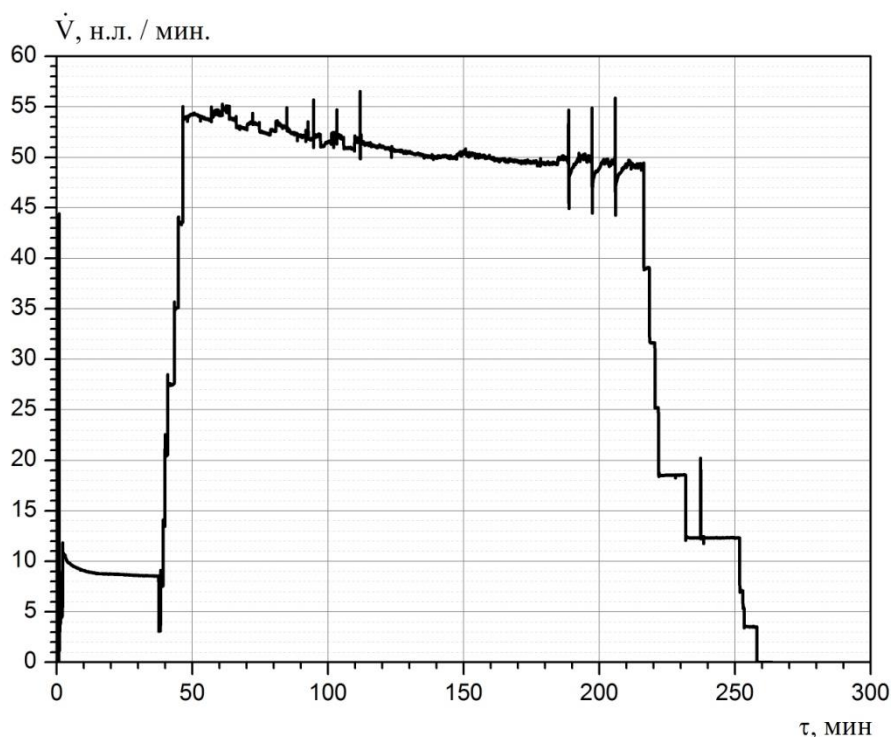
**Основные технические характеристики РХ – 1**

масса поглощающего сплава, кг	81
температура воды на входе, К	368
температура воздуха, К	298-308
расход воды, кг/ч	100-200

В качестве сплава-накопителя водорода в реакторе РХ – 1 используется сплав Р11 ( $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,2}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{4,3}$ ). Средний размер частиц сплава  $\bar{d}_p = 2$  мкм, пористость засыпки  $\varepsilon = 0,5$ , начальная плотность ИМС  $\rho_s^0 = 7600$  кг/м<sup>3</sup>, молекулярный вес  $M_M = 421,5$  кг/моль, тепловой эффект реакции  $\Delta H =$

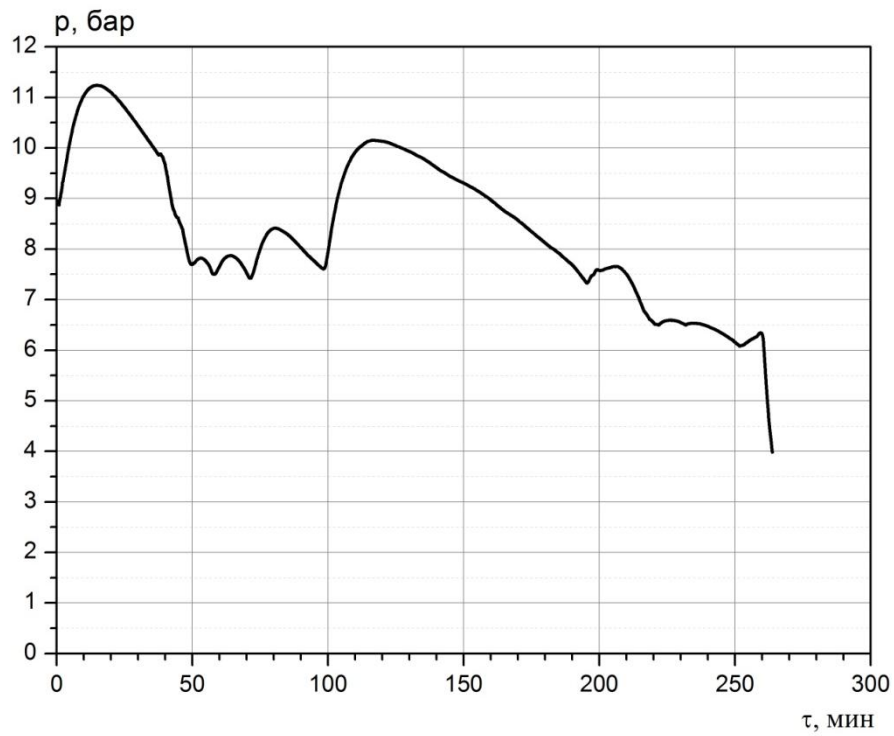
35 кДж/моль, число атомов водорода в расчете на формульную единицу  $(H/Me)_{\max} = 6$ .

В экспериментах ОИВТ РАН аккумулятор РХ-1 снабжал водородом топливный элемент GenCore 4B58 мощностью 5 кВт. Методика эксперимента заключалась в следующем. Предварительно заряженный водородом металлгидридный реактор в начальный момент времени находится в состоянии равновесия при температуре окружающей среды  $t_0 = 15,0$  °С. Начальное давление внутри реактора – 8,9 бар. В дальнейшем реактор включается и обеспечивает массовый поток десорбируемого водорода, требуемый для работы топливного элемента. Необходимый расход водорода обеспечивается соответствующими регуляторами расхода и температурой греющего теплоносителя. На рис. 4.39-4.41 представлены полученные в ОИВТ РАН[8] зависимости объемного расхода десорбируемого водорода, давления в реакторе, температуры воды на входе и выходе из нагревающих каналов в зависимости от времени.

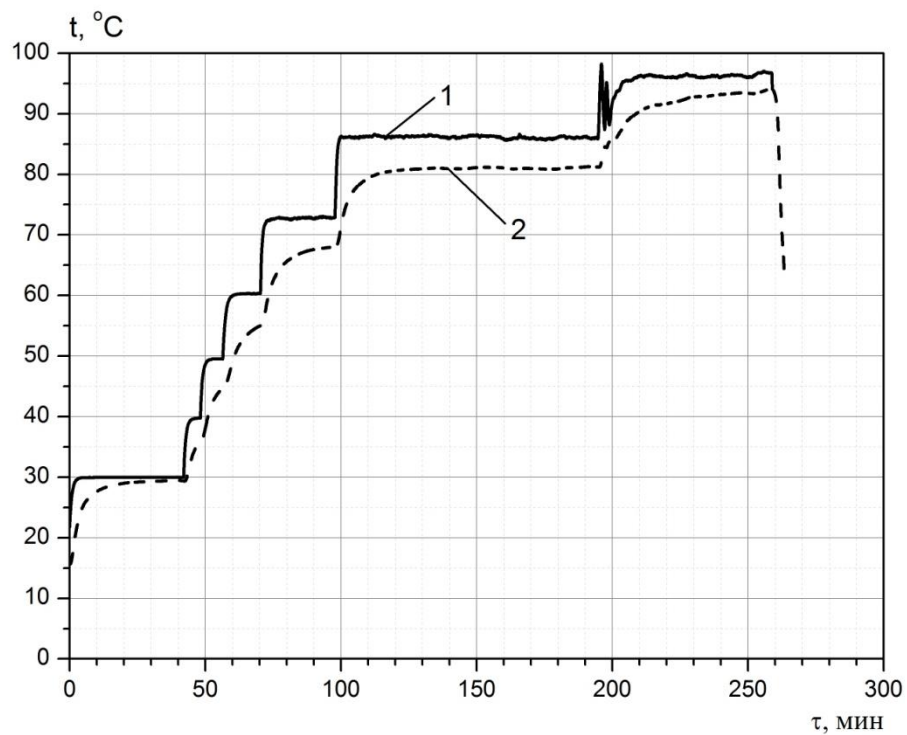


**Рис. 4.39. Зависимость объемного расхода десорбируемого водорода в реакторе РХ - 1 от времени. Экспериментальные данные ОИВТ РАН[8]**





**Рис. 4.40.** Зависимость давления в реакторе РХ – 1 от времени. Экспериментальные данные ОИВТ РАН[8]



**Рис. 4.41.** Зависимости температуры воды на входе в реактор (1) и выходе из нагревающих каналов (2) в реакторе РХ -1 от времени. Экспериментальные данные ОИВТ РАН[8]

На экспериментальной кривой  $\dot{V} = \dot{V}(\tau)$  хорошо различимы участки, соответствующие трем режимам: режиму с малым расходом водорода  $\dot{V} \approx 8 - 9 \text{ н.л./мин.}$  при  $0 \leq \tau \leq 40$  мин., переходному режиму  $40 \leq \tau \leq 47$  мин. и режиму с высоким расходом водорода  $\dot{V} \approx 50 - 55 \text{ н.л./мин.}$  при  $47 \leq \tau \leq 150$  мин. Переходный режим был реализован в эксперименте с помощью практически ступенчатого изменения температуры греющего теплоносителя от 30 до 40 °С. Дальнейшее ступенчатое повышение температуры обусловлено необходимостью поддержания расхода водорода на уровне 50-55 н.л./мин. При этом, как видно на рис. 4.40, давление в реакторе изменяется крайне нерегулярно.

#### **4.4.2. Результаты численного моделирования процессов десорбции водорода в аккумуляторе РХ-1**

Расчет производился для отдельно взятого картриджа металлгидридного реактора. Для сравнения с экспериментальными данными результаты расчета масштабировались путем умножения их на количество картриджей в установке. Модель расчетной области практически аналогична модели реактора РХО – 3 (рис. 4.13). Отличия заключаются в размерах и в отсутствии у РХ – 1 внешнего канала с нагревающей водой. Основные режимные параметры и начальные условия, используемые в расчете, приведены в таблице 4.5. В качестве граничных условий на выходе из картриджа задавался расход водорода, а на входе в нагревающие каналы - расход и температура поступающей воды. Все экспериментальные зависимости, используемые в качестве граничных условий, аппроксимировались кусочно-линейными функциями.

Наиболее неопределенным параметром экспериментов являлась начальная массовая концентрация водорода  $x_0$ . Как и в опытах с реактором РХО-3 экспериментально измеренное количество водорода, поглощенное реактором в процессе зарядки, не соответствует количеству водорода,

определяемому по Р-С-Т диаграмме (рис. 4.3) и соответствующему температуре и давлению в системе в начальный момент времени. Поэтому для того, чтобы в расчете начальные условия и используемая Р-С-Т диаграмма были согласованы, исходная концентрация водорода в твердой фазе  $x_0$  была принята равной 1,15%.

Таблица 4.5.

**Основные режимные параметры для одного картриджа реактора РХ – 1**

Начальное давление водорода в реакторе	8,9 бар
Внутренний теплоноситель	вода
Расход внутреннего теплоносителя	0,002 кг/с
Начальная концентрация водорода в твердой фазе	1,15 %
Температура окружающей среды	15,0 °С
Коэффициент теплоотдачи на внешней поверхности картриджа	10 Вт/(м <sup>2</sup> К)

Сопоставление рассчитанной и экспериментально измеренной зависимостей давления в свободном объеме аккумулятора от времени представлено на рис. 4.42.



**Рис. 4.42.** Зависимость давления в свободном объеме аккумулятора от времени. 1 – экспериментальные данные ОИВТ РАН[8], 2 – результаты расчета

Можно отметить существенное рассогласование (до 100%) между кривыми рис. 4.42, хотя качественно поведение кривых практически идентично. Рассчитанное значение давления в установке опускалось ниже минимально допустимого давления по паспортным данным ТЭ GenCore 4B58 (4,5 бар). Столь сильное различие, скорее всего, связано в недостаточной точности имеющихся Р-С-Т диаграмм для сплава Р11. Для сплава Р11 в настоящее время существует всего лишь 2 изотермы  $T = 293$  и  $353$  К, полученные его разработчиками для неактивированного сплава (рис 4.3). Есть все основания полагать, что после активации сплава Р—С—Т диаграмма будет заметно отличаться от начальной. При больших концентрациях абсорбированного водорода в экспериментах трудно точно определить свободный от ИМС объем, занятый водородом, так как частицы сплава могут значительно изменять свой объем (до 20 %), о чем упоминалось ранее. Еще одна неопределенность в Р—С—Т диаграммах связана с зависимостью экспериментально определенного равновесного давления от массы ИМС, находящегося в аккумуляторе. Этот факт представляется весьма удивительным и неожиданным, и тем не менее он зафиксирован в экспериментах ОИВТ РАН [147]. На рис. 4.43 и 4.44 представлены данные о равновесном давлении сплава Р10 при  $T = 373$  К, полученные на экспериментальном реакторе, заполненном разным количеством ИМС. Хорошо видно, что кривая  $p_{eq} = p_{eq}(x)$ , полученная для массы 100 г, располагается существенно выше аналогичной кривой для массы 500 г. Совпадающие данные, полученные для двух времен выдержки (24 и 48 час.), свидетельствуют о том, что различие в кривых не связано с кинетикой десорбции.

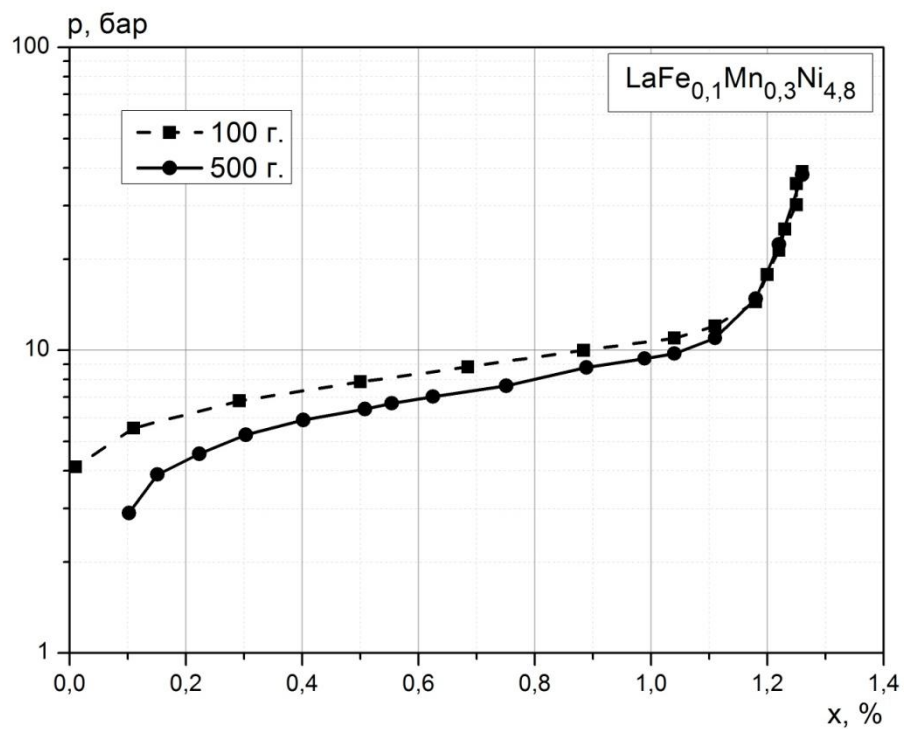


Рис. 4.43. Сравнение изотерм десорбции образцами массой 100 и 500 г (время выдержки 24 часа) по данным работы [147]

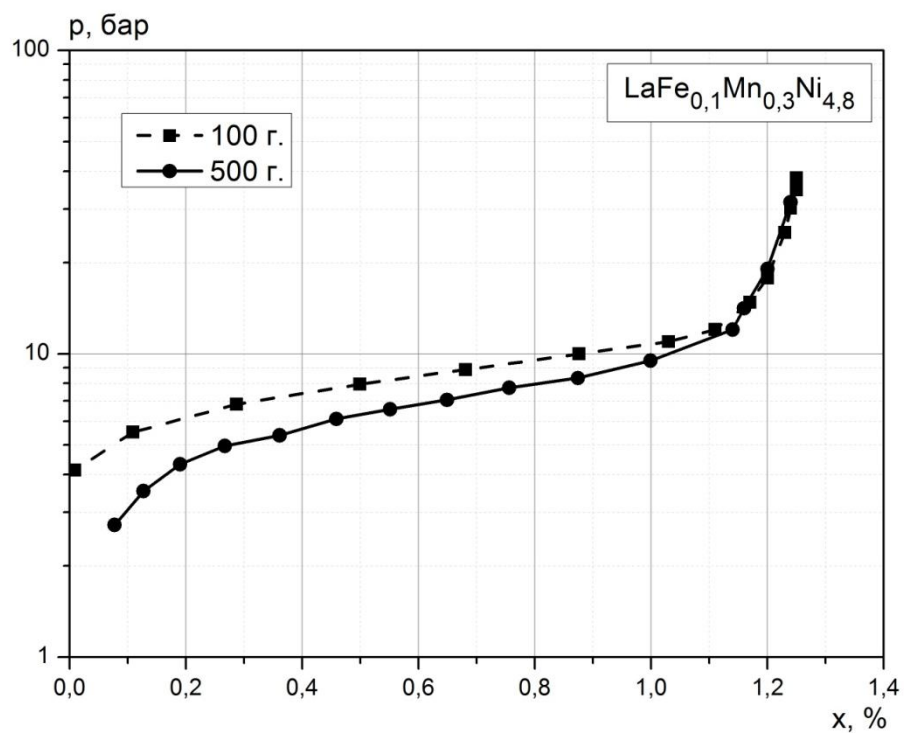
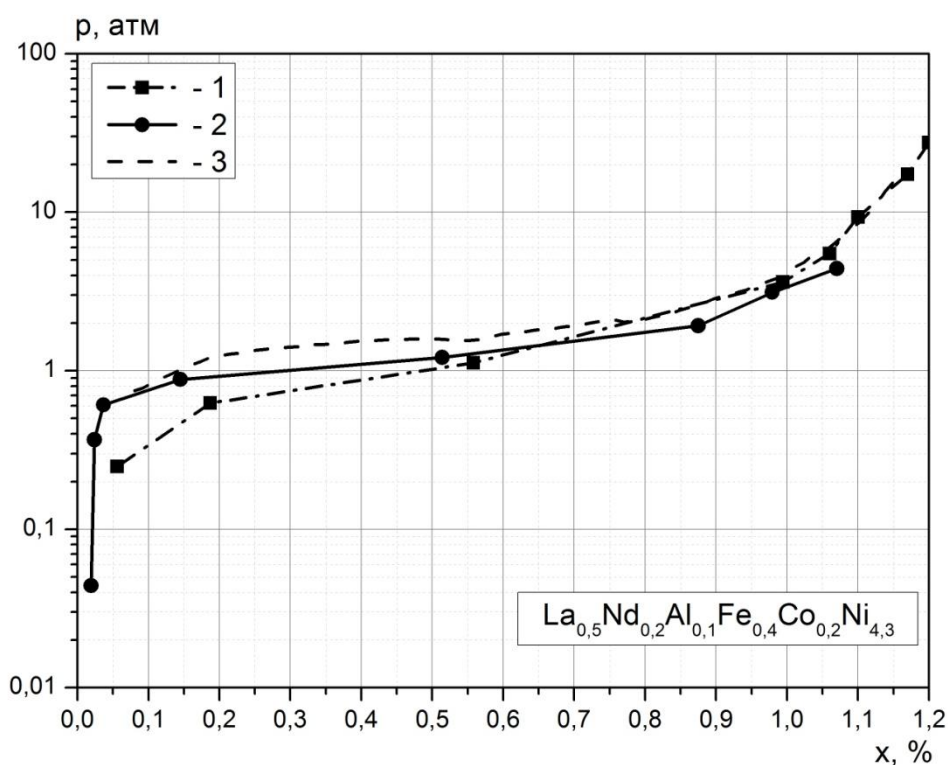


Рис. 4.44. Сравнение изотерм десорбции образцами массой 100 и 500 г (время выдержки 48 часов) по данным работы [147]

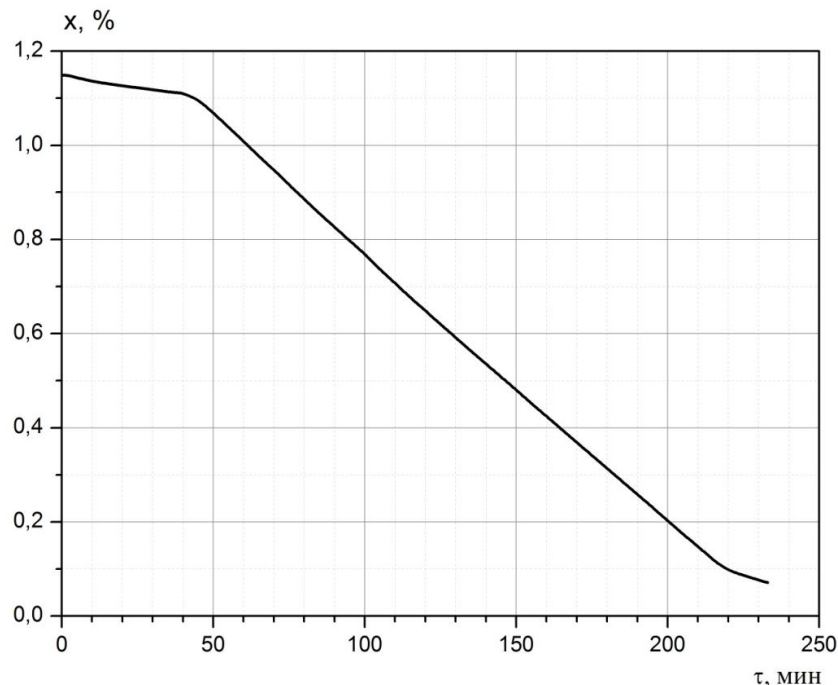
Учитывая особенности, перечисленные выше, для сплава P11 была подобрана «опорная» изотерма  $T = 298$  К, изображенная на рис. 4.45. Там же приведена полученная разработчиками сплава изотерма  $T = 353$  К, пересчитанная на 298 К по соотношению (4.7). Следует отметить, что различие между подобранной и рекомендованной разработчиками сплава P11 изотермами не превышает возможных погрешностей (или неопределенностей) в измерениях зависимости  $p_{eq} = p_{eq}(X)$ , о которых упоминалось выше.



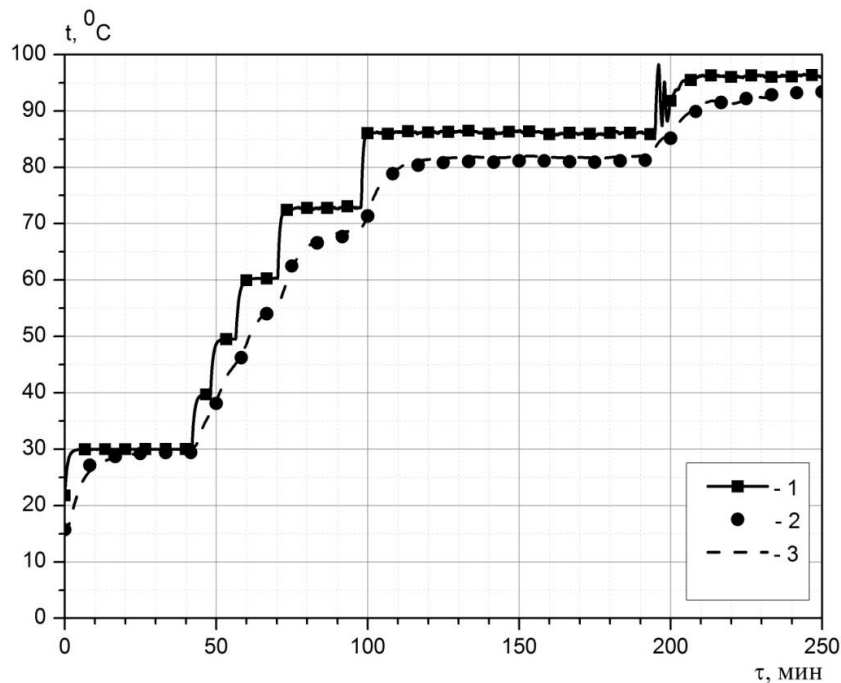
**Рис. 4.45** Изотермы равновесного давления P11 ( $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,2}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{4,3}$ ). 1 - рекомендованная изготовителями ИМС изотерма  $T = 298$  К, 2 - рекомендованная изготовителями ИМС изотерма  $T = 353$  К, пересчитанная на 298 К, 3 - подобранная «опорная» изотерма  $T = 298$  К

Результаты расчетов десорбции водорода из аккумулятора РХ-1 с использованием «опорной» изотермы представлены на рис. 4.46—4.48. В качестве исходных данных для расчета, так же как и в предыдущем случае, использовались экспериментальные зависимости от времени расхода водорода (рис. 4.39) и температуры греющего теплоносителя (воды) с

расходом 0,002 кг/с в расчете на один картридж (рис. 4.41). Сопоставление рассчитанной и экспериментально измеренной зависимостей давления в свободном объеме аккумулятора от времени представлено на рис. 4.48 и демонстрирует хорошее согласие.



**Рис. 4.46. Зависимость массовой концентрации водорода от времени**



**Рис. 4.47. Зависимость температуры нагревающей воды от времени. 1 – температура воды на входе (эксперимент и расчет), 2 – температура воды на выходе (эксперимент), 3 – температура воды на выходе (расчет). Экспериментальные данные ОИВТ РАН[8].**

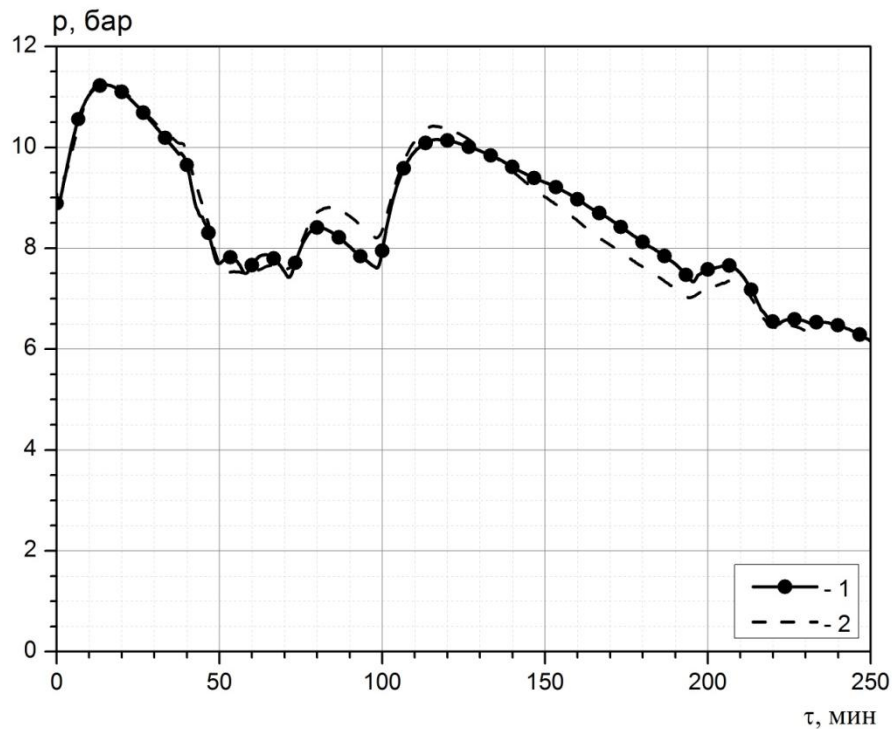


Рис. 4.48. Зависимость давления в свободном объеме аккумулятора от времени. 1 – экспериментальные данные ОИВТ РАН[8], 2 – результаты расчета

#### 4.4.3. Анализ энергозатрат для обеспечения заданного режима десорбции водорода

В экспериментах ОИВТ РАН подогрев греющего теплоносителя осуществлялся с помощью электронагревателя. В соответствии с данными нашего расчета и эксперимента ОИВТ РАН температурный перепад по воде на квазистационарном режиме при расходе водорода  $\sim 50$  н.л./мин составлял  $t_{out} - t_{in} \approx 5$  °С. Это означает, что в самом аккумуляторе снимаемая тепловая мощность равна:

$$P_1 = G_{water} c_p (t_{out} - t_{in}) = 0,1 \cdot 4,19 \cdot 10^3 \cdot 5 = 2,1 \text{ кВт.}$$

С другой стороны, в стационарном режиме от засыпки необходимо отводить тепловую мощность, равную:

$$P_2 = \dot{V}_{H_2} \Delta H,$$

где  $\dot{V}_{H_2}$  - количество молей водорода, выделяемое в секунду. При расходе водорода 50 н.л./мин  $\dot{V}_{H_2} = 0,037$  моль/с. С учетом того, что  $\Delta H = 35 \cdot 10^3$  Дж/моль  $P_2 = 1,3$  кВт.

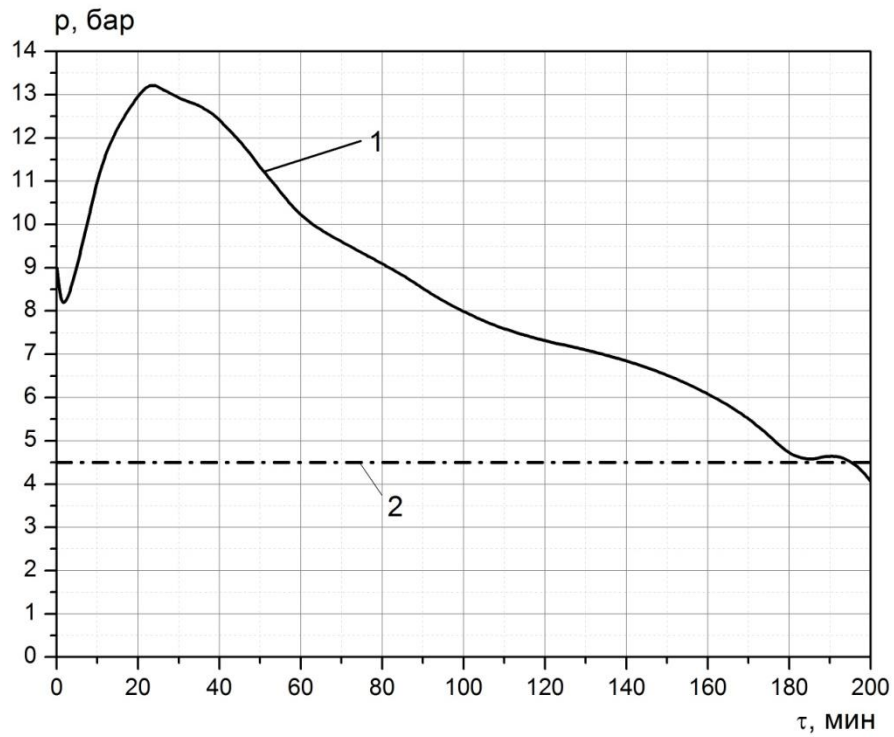


Разница  $P_1 - P_2$  представляет собой потери в окружающую среду от нагретых картриджей. Учитывая сказанное, представляет интерес исследовать возможность снижения расхода греющего теплоносителя с одновременной теплоизоляцией внешней поверхности картриджей.

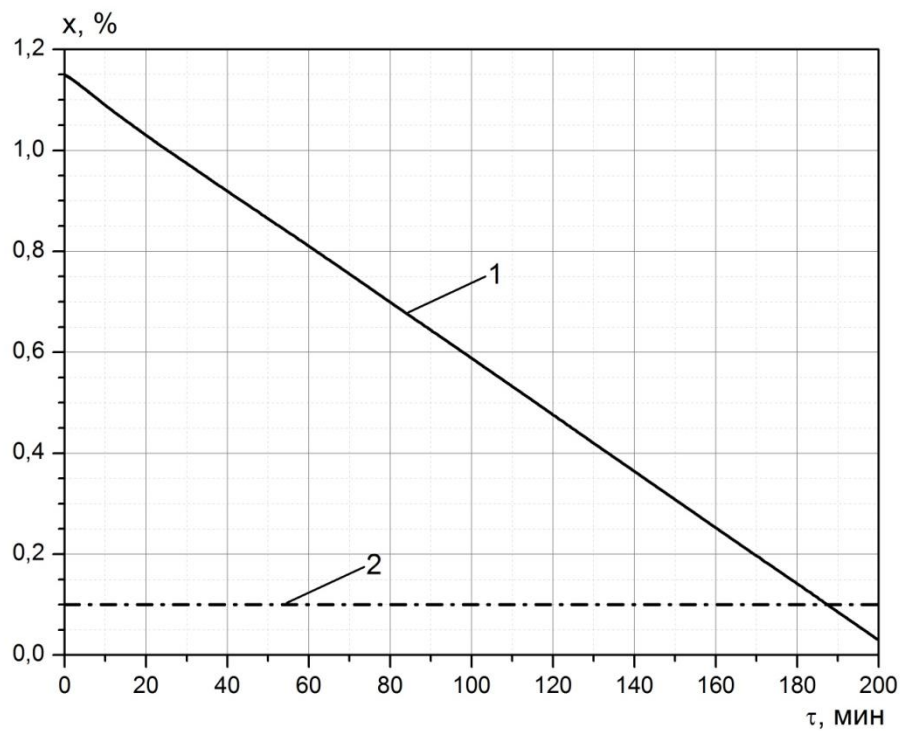
С этой целью было выполнено численное моделирование при следующих условиях:

- расход греющего теплоносителя (на 49 картриджей) — 0,03 кг/с;
- температура греющего теплоносителя на входе в РХ-1  $t_{in} = 80^\circ\text{C}$ ;
- расход десорбируемого водорода — 50 н.л./мин;
- давление в реакторе  $p \geq 0,45$  МПа, что соответствует минимально допустимому давлению по паспортным данным ТЭ GenCore 4B58.

Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 4.49—4.51 в виде зависимостей давления, массовой концентрации связанного водорода, температуры воды на входе и выходе из охлаждающих каналов от времени. Анализ полученных данных показывает, что при  $\tau = 183$  мин концентрация водорода в реакторе достигает значения близкого к  $x = 0,1\%$ . Примем это значение в качестве минимального, так как, во-первых, это значение примерно равно концентрации на левой границе Р—С—Т диаграммы, а во-вторых, попытки десорбировать незначительные «остатки» водорода влекут за собой слишком большие затраты на подогрев воды (см. рис. 4.51.) и поэтому нецелесообразны. Полученные для данного варианта результаты свидетельствуют о том, что заданные параметры греющей воды ( $t_{in} = 80^\circ\text{C}$ ,  $G_{\text{water}} = 30$  г/с) позволяют обеспечить постоянный расход водорода 50 н.л./мин из металлогидридного аккумулятора РХ-1 для обеспечения мощности ТЭ 5 кВт в течение 183 мин. При сокращении расходов греющего теплоносителя и постоянном расходе десорбируемого водорода 50 н.л./мин избежать понижения давления в реакторе ниже допустимого (0,45 МПа) можно только с помощью повышения температуры греющей воды.



**Рис. 4.49.** Зависимость давления в свободном объеме аккумулятора от времени при расходе воды  $3 \cdot 10^{-2}$  кг/с: 1 – результаты расчета, 2 – минимально допустимый уровень давления



**Рис. 4.50.** Зависимость среднеинтегральной концентрации водорода в твердой фазе при расходе воды  $3 \cdot 10^{-2}$  кг/с: 1 – результаты расчета, 2 – значение, принятое в качестве минимального

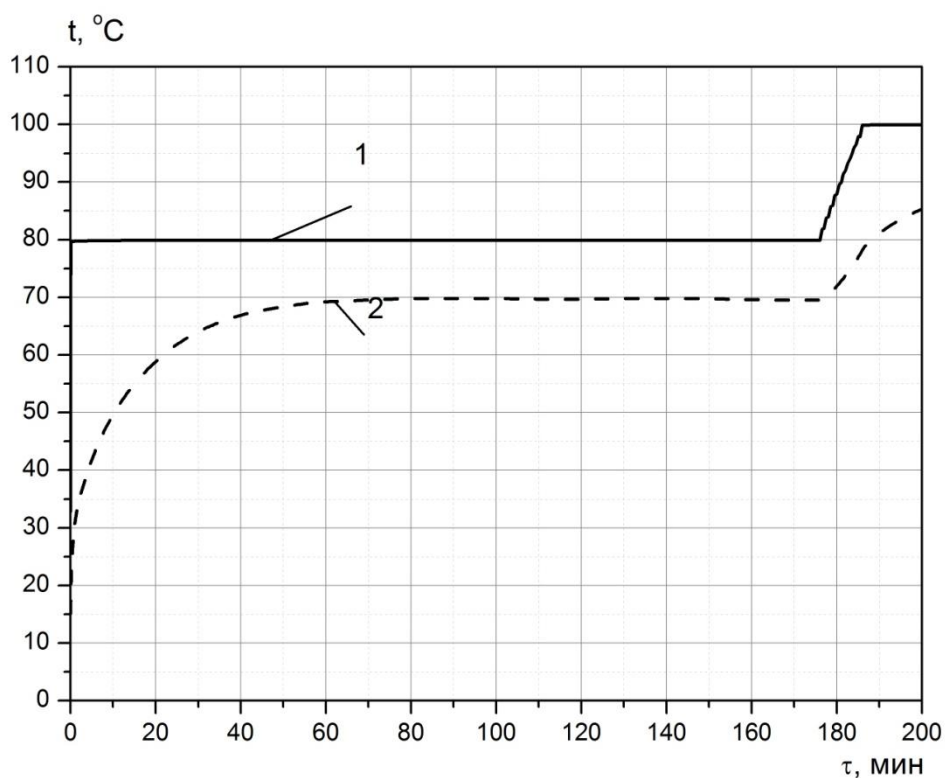


Рис. 4.51. Зависимость температуры воды на входе (1) и выходе (2) от времени при расходе воды  $3 \cdot 10^{-2}$  кг/с

#### 4.4.4. Подогрев картриджей смесью пропиленгликоль-вода

Как будет показано ниже, для подогрева засыпки вполне хватило бы той тепловой энергии, которая выделяется в ТЭ и рассеивается в окружающую среду. Однако для подогрева картриджей полезно можно использовать с пользой лишь часть этой низкопотенциальной энергии. Покажем справедливость этого утверждения на примере ТЭ GenCore 4B58, работающего на мощности 5 кВт. Рассмотрим токообразующие реакции:

- на аноде ТЭ окисляется водород:  $\text{H}_2 - 2e = 2\text{H}^+$ ,
- на катоде восстанавливается кислород и образуется вода:  $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}$ .

Суммарная токообразующая реакция:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(L)}$ .

Стандартная ЭДС ячейки определяется следующим образом:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{-474,8}{4 \cdot 96480} = 1,23 \text{ В},$$

где  $\Delta G^0$  - изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции, кДж/моль;  $n$  - число моль - эквивалентов на 1 моль превращенного вещества;  $F$  - постоянная Фарадея, равная 96480 Кл/моль-экв.

Стандартная энергия Гиббса:

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= 2\Delta_f \Delta G_{H_2O(L)}^0 - 2\Delta_f \Delta G_{H_2}^0 - 2\Delta_f \Delta G_{O_2}^0 = \\ &= 2 \cdot (-273,4) - 2 \cdot 0 - 0 = 474,8 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

**Термодинамический КПД ТЭ**

$$\eta_t = -\frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = -nF \frac{E^0}{\Delta H^0} = -4 \cdot 96500 \cdot \frac{1,23}{-571000} = 0,831,$$

где  $\Delta H^0$  - изменение стандартной энтальпии в результате токообразующей реакции, (кДж/моль).

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= 2\Delta_f \Delta H_{H_2O(L)}^0 - 2\Delta_f \Delta H_{H_2}^0 - 2\Delta_f \Delta H_{O_2}^0 = \\ &= 2 \cdot (-285,5) - 2 \cdot 0 - 0 = -571 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Обычно для расчета эффективного КПД необходимы дополнительные данные: КПД по напряжению, фарадеевский КПД и др. Однако в нашем случае можно поступить проще, зная необходимый для мощности 5 кВт расход водорода (50 н.л./мин.) из экспериментальных данных ОИВТ РАН

**КПД батареи топливного элемента (по водороду)**

$$\eta = \frac{P}{Q_H^P \cdot m_{H_2}} = \frac{5 \cdot 10^3}{10,8 \cdot 10^3 \cdot \frac{50 \cdot 10^{-3}}{60}} = 0,56,$$

где  $Q_H^P = 10,8 \cdot 10^3$  (кДж/м<sup>3</sup>) — низшая теплота сгорания водорода (при 298 К и 101 кПа);  $m_{H_2} = 0,835$  (н.л./с.) - потребление водорода топливным элементом при максимальной нагрузке 5 кВт.

Таким образом, в ТЭ выделяется тепловая мощность, приблизительно равная:

$$N(1 - \eta) = 5 \cdot 10^3 \cdot 0,44 = 2,2 \text{ кВт.}$$

Напомним, что для подогрева ИМС нам необходима подводимая мощность 1,3 кВт.

Отметим, что представленные оценки по тепловыделению в ТЭ являются заниженными, так как в них не учтена мощность на собственные нужды и др.

Охлаждение ТЭ осуществляется с помощью отвода тепла в контур принудительной циркуляции, использующий в качестве теплоносителя смесь пропиленгликоля и воды с примерно одинаковыми массовыми долями. Оценки, выполненные на основе экспериментальных данных ОИВТ РАН, показали, что расход смеси в ТЭ равен  $G_{\text{МІХ}} = (3\div 4) \cdot 10^{-2}$  кг/с, максимальная температура смеси — 60—70°C.

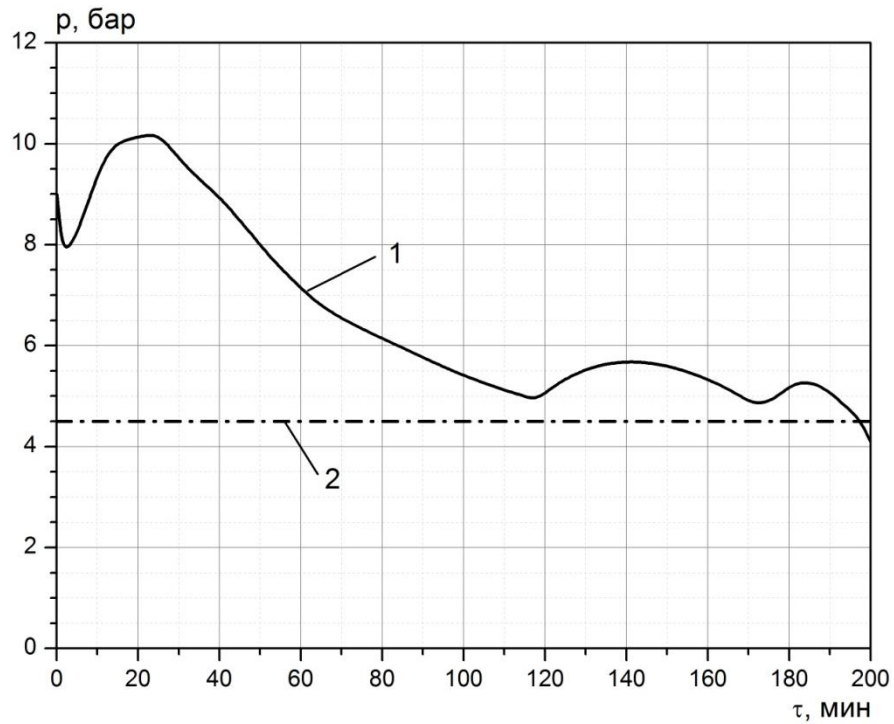
Физические свойства этой смеси были приняты следующими:

- плотность —  $10^3$  кг/м<sup>3</sup>;
- теплоемкость —  $3,8 \cdot 10^3$  Дж/(кг·К);
- теплопроводность — 0,39 Вт/(м·К);
- вязкость —  $1,1 \cdot 10^{-3}$  Па·с;

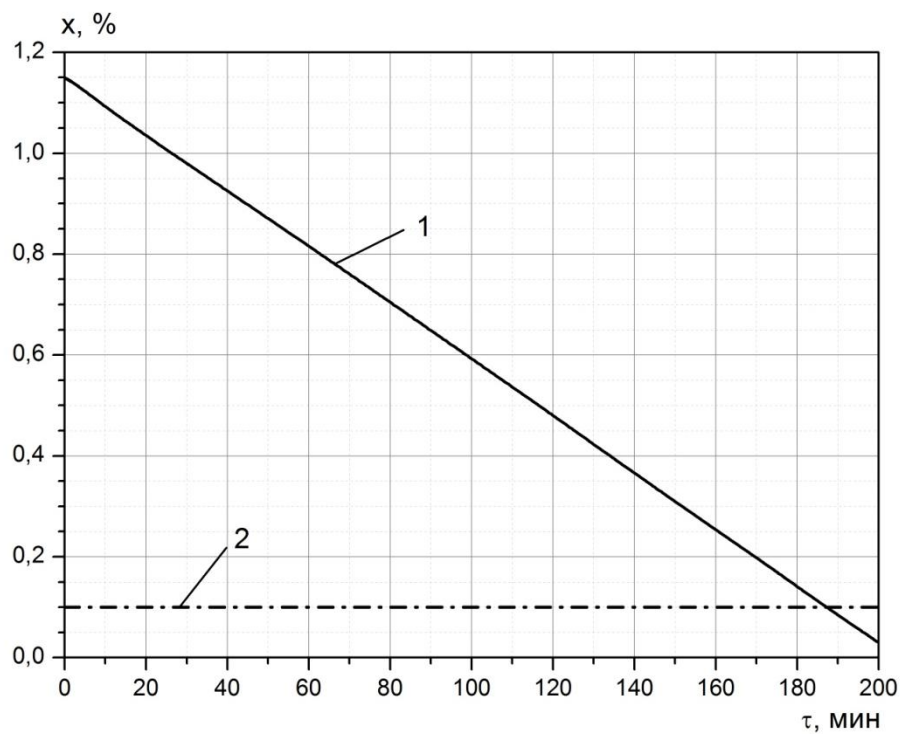
Результаты расчетов с подогревом картриджей смесью «пропиленгликоль-вода» получены для следующих двух расходов смеси  $G_{\text{МІХ}} = 3 \cdot 10^{-2}$  кг/с и  $G_{\text{МІХ}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$  кг/с.

Результаты расчетов представлены на рис. 4.52—4.57. Для обоих расходов температура смеси на входе в металлогидридный реактор принята равной 70°C. В случае  $G_{\text{МІХ}} = 3 \cdot 10^{-2}$  кг/с для поддержания давления в реакторе не ниже 0,45 МПа (рис 4.52.) при разрядке до  $X = 0,1\%$  (рис. 4.53) необходимо дополнительно подогревать смесь, начиная с 110 мин (рис. 4.54.). Дополнительный подогрев смеси на 8°C обеспечивает заданные расход и давление водорода в диапазоне  $110 \leq \tau \leq 170$  мин. Для достижения  $X = 0,1\%$  при  $170 \leq \tau \leq 185$  мин необходимо поддерживать температуру смеси на входе ~95°C.

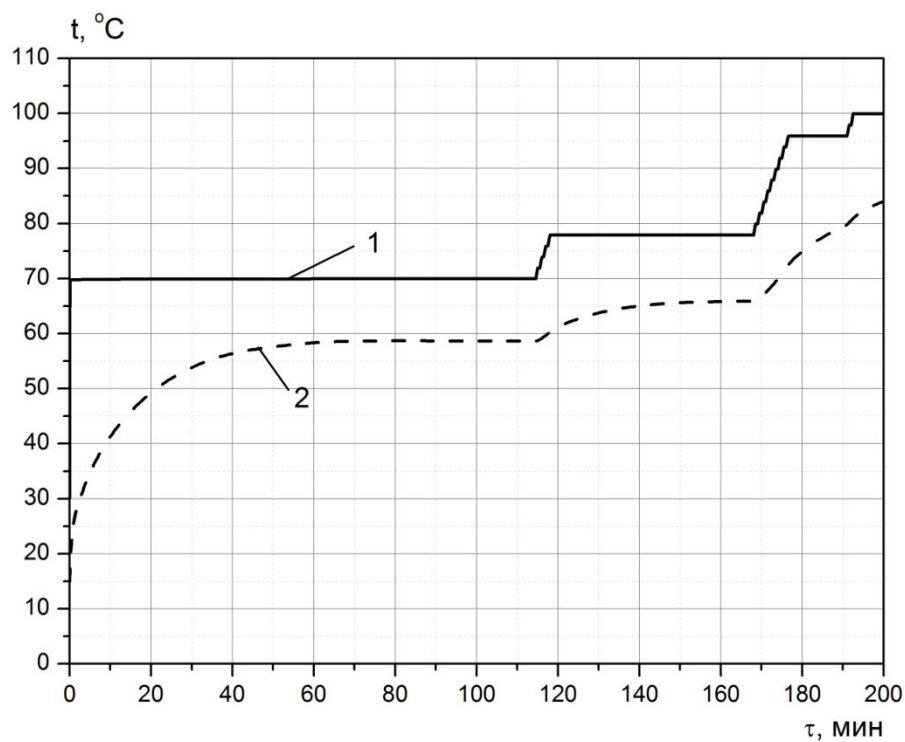
В случае с  $G_{\text{МІХ}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$  кг/с дополнительный нагрев смеси до ~100°C оказался необходимым уже при  $\tau > 15$  мин (рис. 4.57).



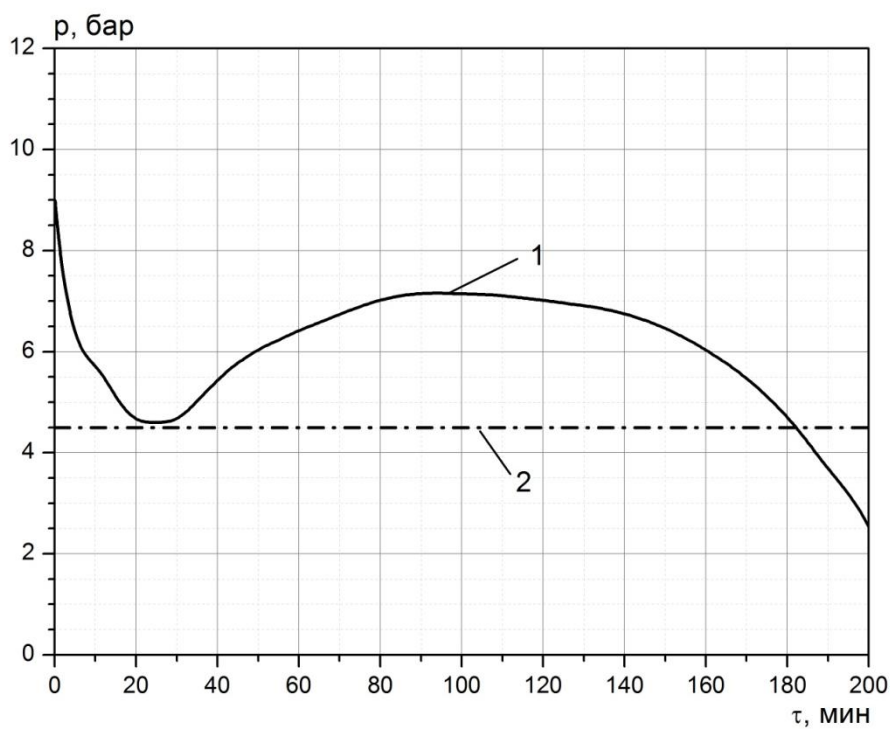
**Рис. 4.52.** Зависимость давления в свободном объеме аккумулятора от времени при расходе смеси  $3 \cdot 10^{-2}$  кг/с: 1 – результаты расчета, 2 – минимально допустимый уровень давления



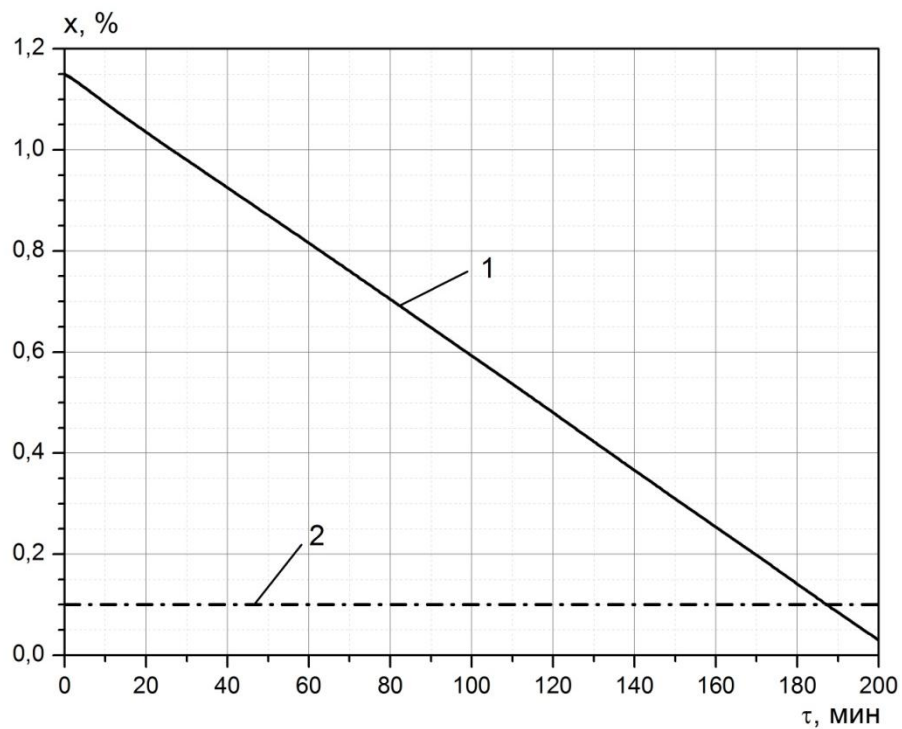
**Рис. 4.53.** Зависимость среднеинтегральной концентрации водорода в твердой фазе при расходе смеси  $3 \cdot 10^{-2}$  кг/с: 1 – результаты расчета, 2 – значение, принятое в качестве минимального



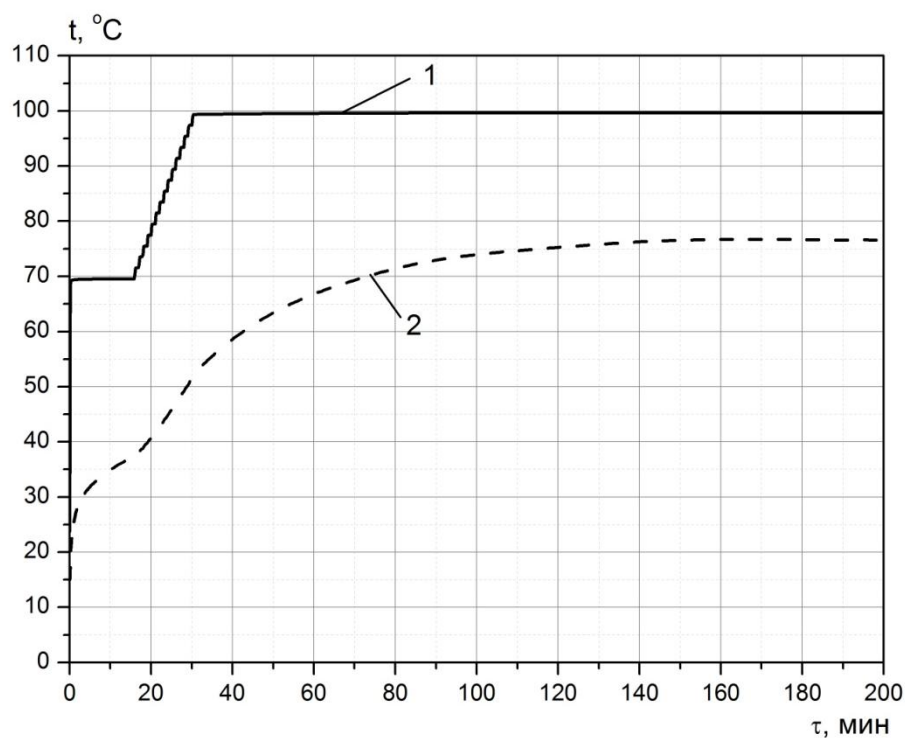
**Рис. 4.54.** Зависимость температуры на входе (1) и выходе (2) от времени при расходе смеси  $3 \cdot 10^{-2}$  кг/с



**Рис. 4.55.** Зависимость давления в свободном объеме аккумулятора от времени при расходе смеси  $1,5 \cdot 10^{-2}$  кг/с. 1 – результаты расчета, 2 – минимально допустимый уровень давления



**Рис. 4.56.** Зависимость среднеинтегральной концентрации водорода в твердой фазе при расходе смеси  $1,5 \cdot 10^{-2}$  кг/с. 1 – результаты расчета, 2 – значение, принятое в качестве минимального

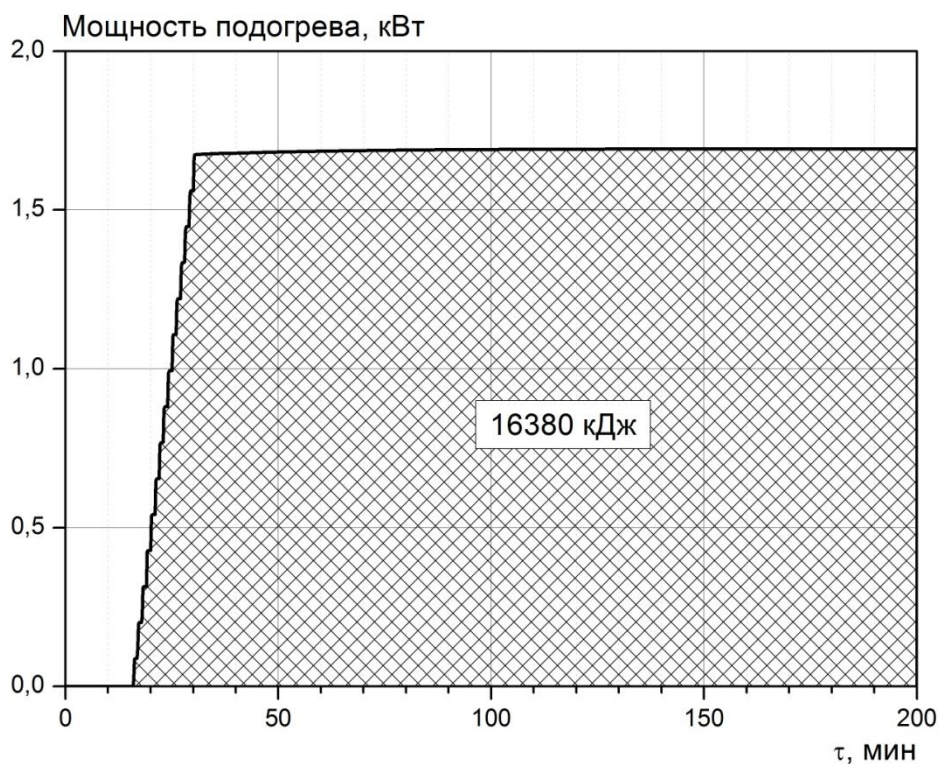


**Рис. 4.57.** Зависимость температуры на входе (1) и выходе (2) от времени при расходе смеси  $1,5 \cdot 10^{-2}$  кг/с



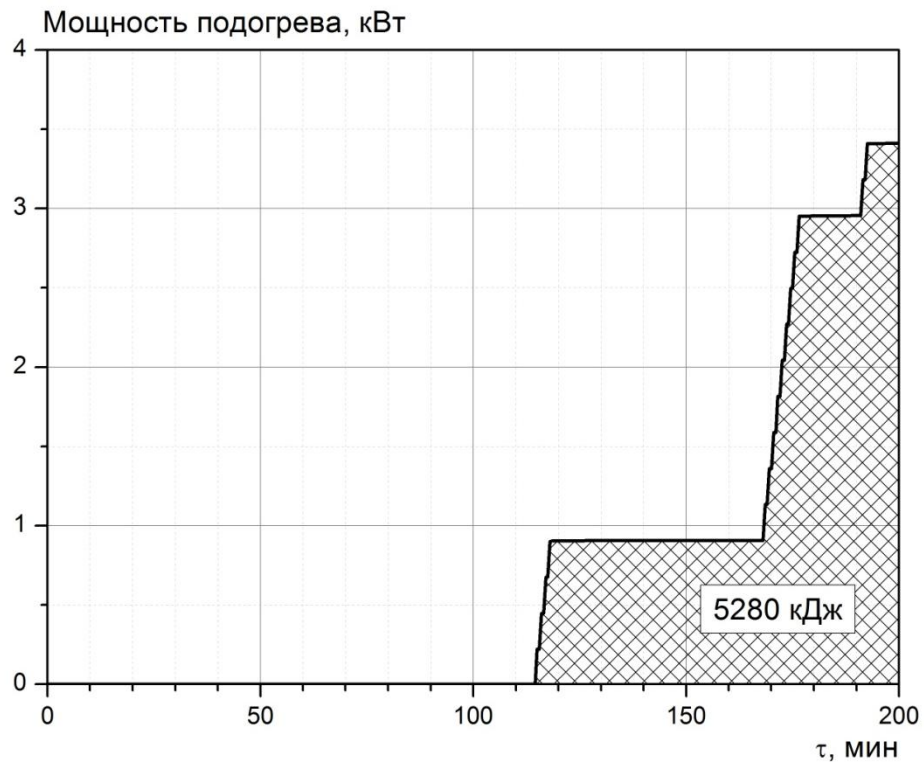
Анализ результатов, представленных на рис. 4.52-4.57, показал, что энергия, необходимая для дополнительного подогрева смеси, оказывается равной (см. рис. 4.58 и 4.59):

- 16,4 МДж для  $G_{\text{МІХ}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$  кг/с;
- 5,3 МДж для  $G_{\text{МІХ}} = 3,0 \cdot 10^{-2}$  кг/с.



**Рис. 4.58.** Зависимость от времени мощности, необходимой для подогрева смеси, при  $G_{\text{МІХ}} = 1,5 \cdot 10^{-2}$  кг/с

Очевидное преимущество варианта с  $G_{\text{МІХ}} = 3 \cdot 10^{-2}$  кг/с не требует дополнительных доказательств. Однако даже этот вариант при разрядке аккумулятора ниже  $x = 0,5$  % требует дополнительной мощности на подогрев  $\sim 900$  Вт. Отметим, что температура смеси на выходе из аккумулятора достаточно высока и составляет  $60\text{—}80$  °С.



**Рис. 4.59.** Зависимость от времени мощности, необходимой для подогрева смеси, при  $G_{\text{МНХ}} = 3,0 \cdot 10^{-2}$  кг/с

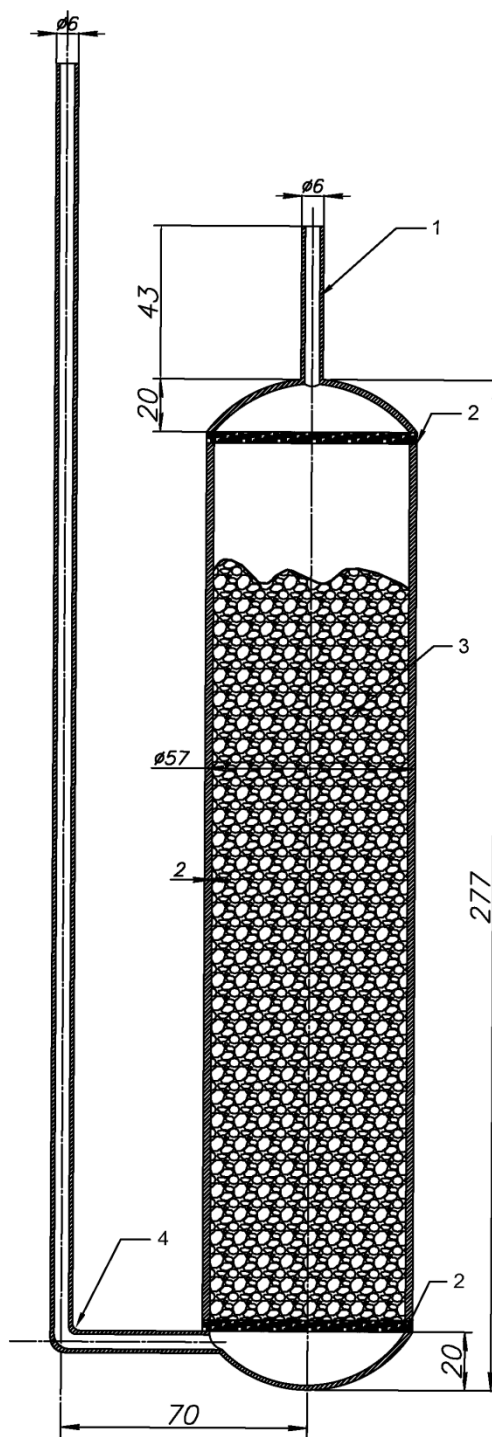
#### **4.5. Результаты моделирования сорбции водорода из смеси газов в аккумуляторе РХОП-1 ОИВТ РАН**

В данном разделе представлены результаты численного моделирования процессов тепломассообмена в металлгидридном аккумуляторе проточного типа РХОП-1 и проведено сравнение с имеющимися данными ОИВТ РАН[45]. Основная причина, обуславливающая целесообразность проведения расчетов для РХОП-1 состоит в том, что опытные данные, полученные на данной установке, являются практически уникальными и соответствуют сорбции водорода из газовой смеси с высоким содержанием азота. На этих данных можно проверить работоспособность используемой модификации уравнений для кинетики сорбции (раздел 4.1).

##### **4.5.1. Описание конструкции реактора РХОП-1 и экспериментальных данных ОИВТ РАН**

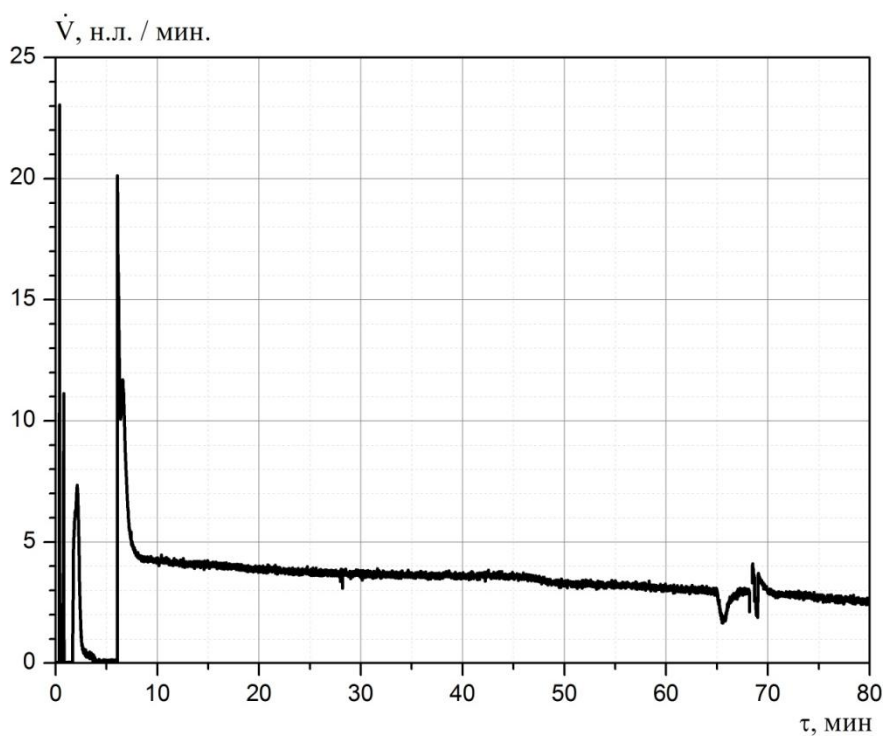
Реактор РХОП-1 представляет собой вертикальный цилиндр, с двух сторон заваренный крышками, внутрь которого помещен

водородопоглощающий сплав (рис.4.60). Входной патрубок для подачи газа находится сверху, выходной – снизу реактора.

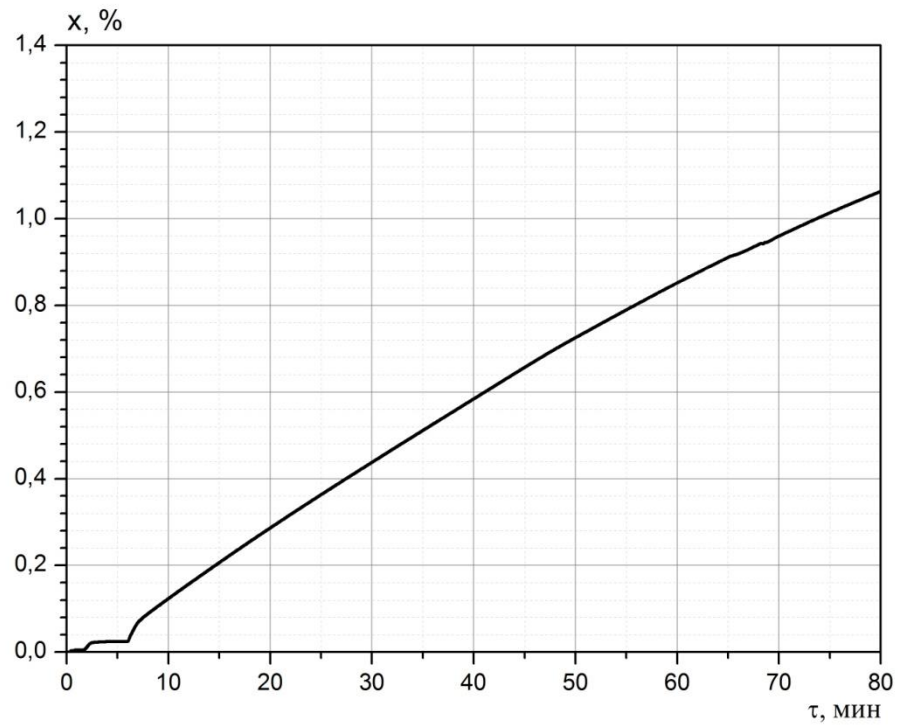


**Рис. 4.60. Металлогидридный реактор для очистки водорода проточного типа РХОП-1 [45]. 1 – входной патрубок для подачи газообразной смеси, 2 – микронная сетка, 3 – засыпка интерметаллического сплава, 4 – выходной патрубок**

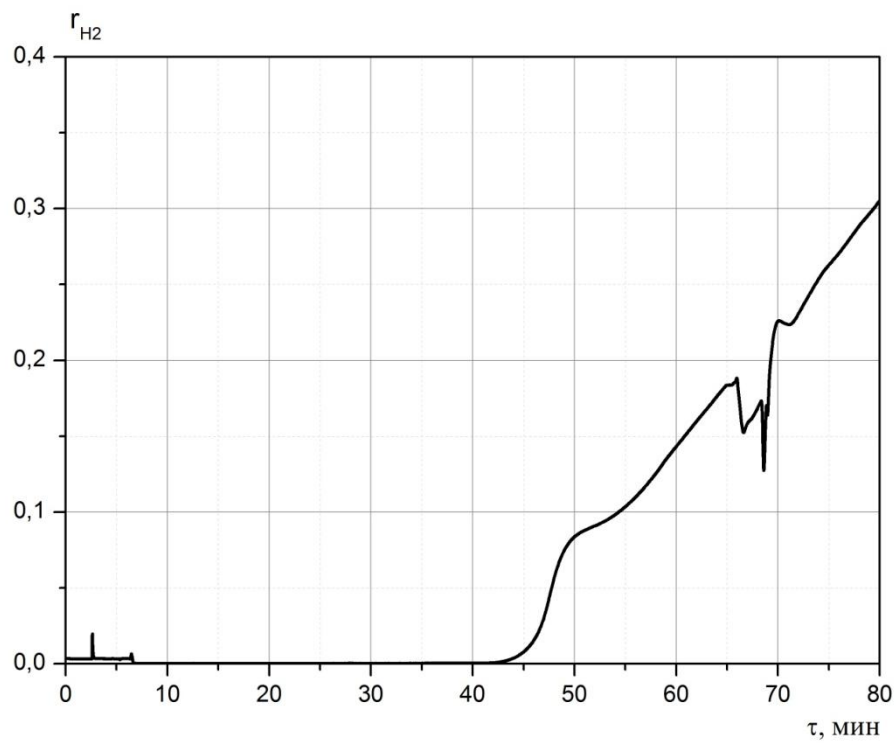
Заранее подготовленная смесь заданного состава подавалась через входной патрубок реактора ( $p_{in} = 0,6$  МПа). Расход газа на входе ограничивался регулятором расхода (максимальное значение 6 н.л./мин). Реактор помещен в термостат для поддержания температуры  $0^{\circ}\text{C}$ . На выходе из реактора расход смеси составлял 1,1 н.л./мин. Более подробное описание установки и полученных экспериментальных результатов приведено в [45]. На рис. 3.61 – 3.63 приведены экспериментально измеренные зависимости от времени расхода смеси на входе в реактор и выходе из реактора, среднеинтегральной массовой концентрации поглощенного водорода и объемной доли водорода на выходе из реактора.



**Рис. 3.61. Зависимость расхода смеси на входе в реактор от времени [45]**



**Рис. 4.62. Изменение среднеинтегральной массовой концентрации поглощенного водорода с течением времени [45]**



**Рис. 4.63. Зависимость объемной доли водорода на выходе из реактора от времени [45]**

В качестве абсорбента в аккумуляторе РХОП-1 использовался интерметаллический сплав P10 ( $\text{LaFe}_{0,1}\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{4,8}$ ), масса которого составляла 1629 г. Характеристики сплава приведены ранее в разделе 4.3.1.

#### 4.5.2. Результаты численного моделирования процессов сорбции водорода в аккумуляторе РХОП-1 ОИВТ РАН

Расчет проводился для двухмерного случая, так как конструкция реактора практически осесимметрична. На входе задавались постоянные давление (0,6 МПа) и состав смеси (объемная доля водорода 73%, азота 27%), а в выходном сечении фиксировался расход смеси (1,1 н.л./мин.). Наружная поверхность реактора охлаждалась водой с температурой  $0^{\circ}\text{C}$ , коэффициент теплоотдачи к воде был принят равным  $2000 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ . Схема расчетной области представлена на рис 4.64.

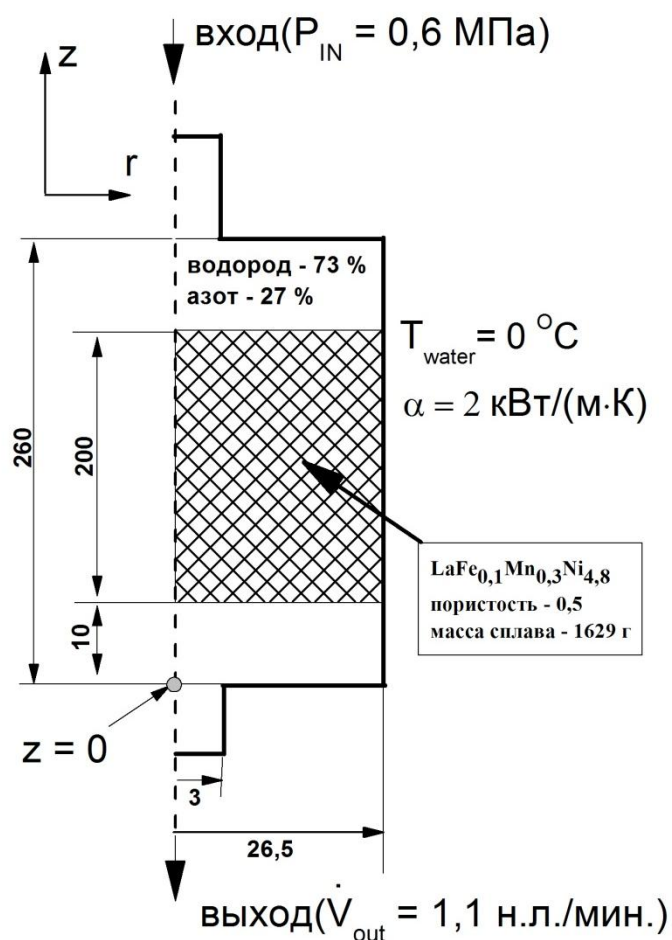
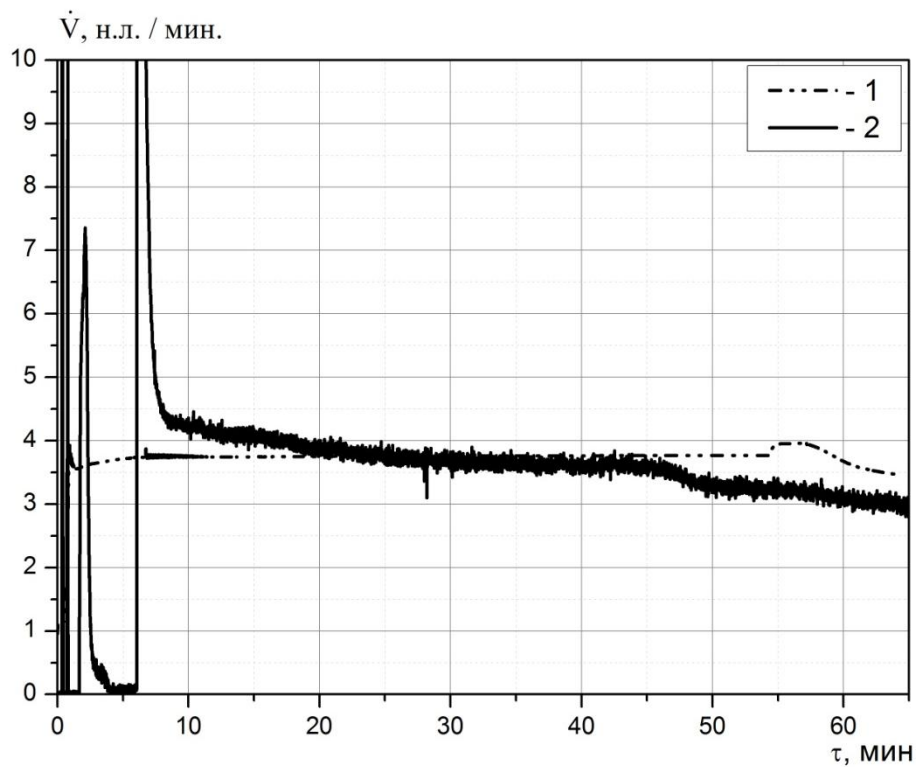


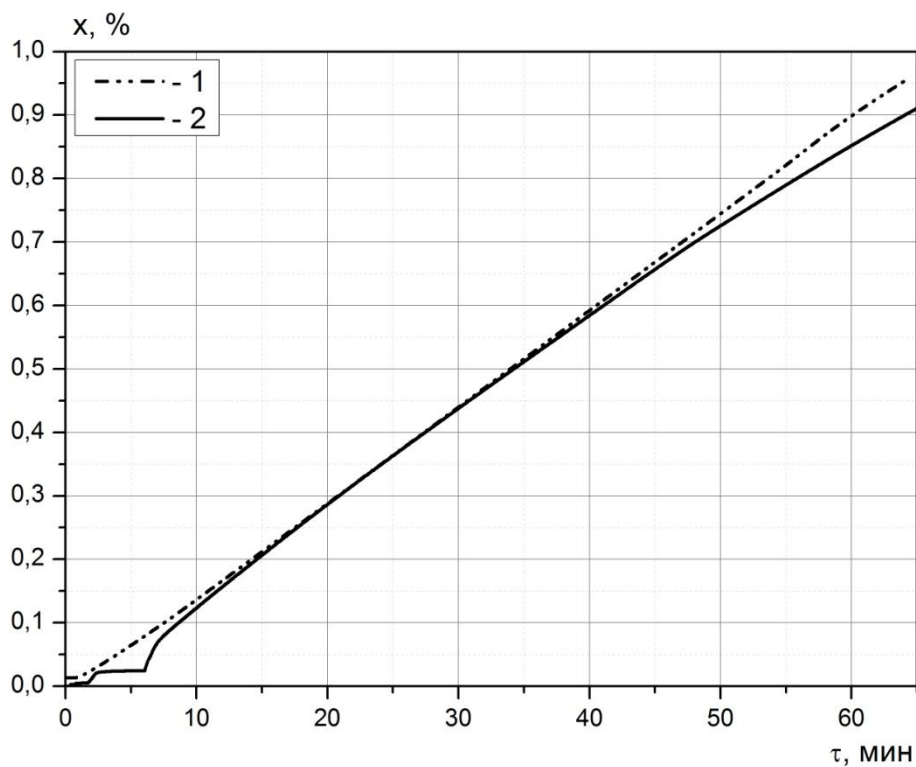
Рис. 4.64. Схема расчетной области

В отличие от эксперимента [45], в котором на начальном этапе реактор был вакуумирован и в дальнейшем происходило довольно быстрое его заполнение смесью заданного состава, в расчете в качестве начальных условий задавались поля давления и скорости, соответствующие прокачке чистого азота с расходом 1,1 н.л/мин при давлении на входе 0,6 МПа и температуре 0<sup>0</sup>С. Такое отличие в начальных условиях связано с резкими изменениями в эксперименте расхода смеси на входе вследствие срабатывания ограничителя расхода (рис. 4.61). Численное моделирование подобных условий на входе в реактор в принципе возможно, однако требует чрезвычайно подробного временного разрешения, что приводит к неприемлемому увеличению и без того значительного времени расчета. С другой стороны, несоответствие экспериментальных и модельных входных условий на первых 8 минутах процесса зарядки реактора не должно существенно повлиять на последующую общую картину протекающих процессов.

На рис. 4.65-4.67 представлено сравнение рассчитанных и экспериментально измеренных зависимостей от времени расхода на входе в реактор, среднеинтегральной массовой концентрации поглощенного водорода, а также объемной доли водорода на выходе. Расчетные и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии. Основные отличия наблюдаются на начальном этапе процесса и вызваны неидентичностью начальных условий. Важнейшие характеристики, такие как среднеинтегральная массовая концентрация поглощенного водорода и момент времени, в который значительно увеличивается объемный расход водорода на выходе, полученные в расчете, в целом удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным.

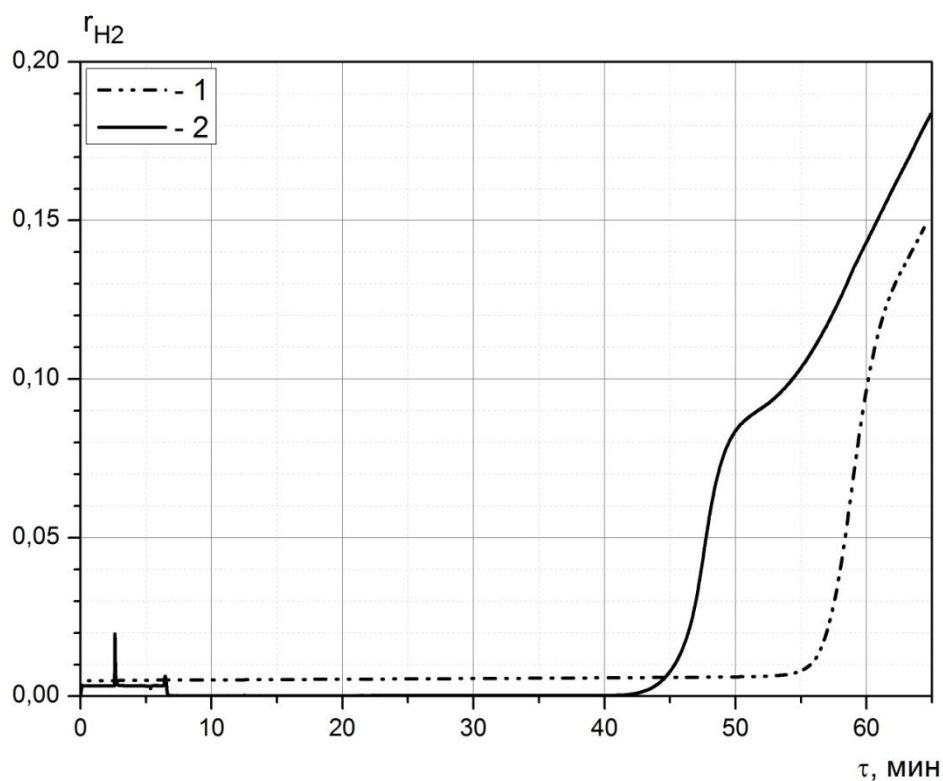


**Рис. 4.65.** Зависимость расхода смеси на входе в реактор от времени. 1 – результаты расчета; 2 – экспериментальные данные ОИВТ РАН [45]



**Рис. 4.66.** Изменение среднеинтегральной массовой концентрации поглощенного водорода с течением времени. 1 – результаты расчета; 2 – экспериментальные данные ОИВТ РАН [45]

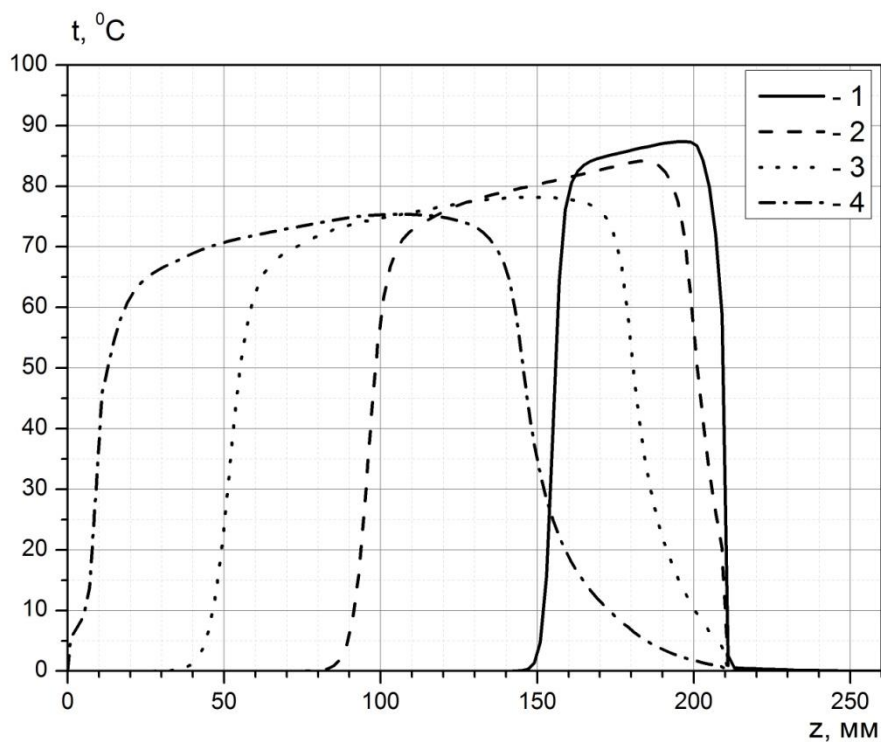




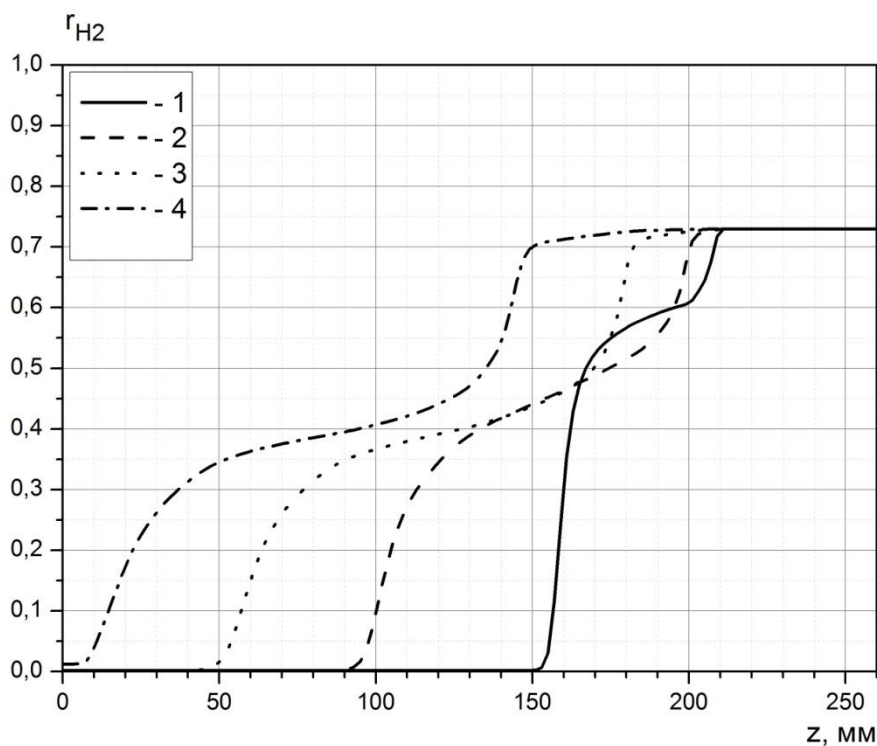
**Рис. 4.67. Зависимость объемной доли водорода на выходе из реактора от времени. 1 – результаты расчета; 2 – экспериментальные данные ОИВТ РАН[45]**

Смещение рассчитанной кривой относительно экспериментальной, наблюдаемое на рис. 4.67, вполне ожидаемо и также объясняется различием входных условий при  $\tau \leq 8$  мин.

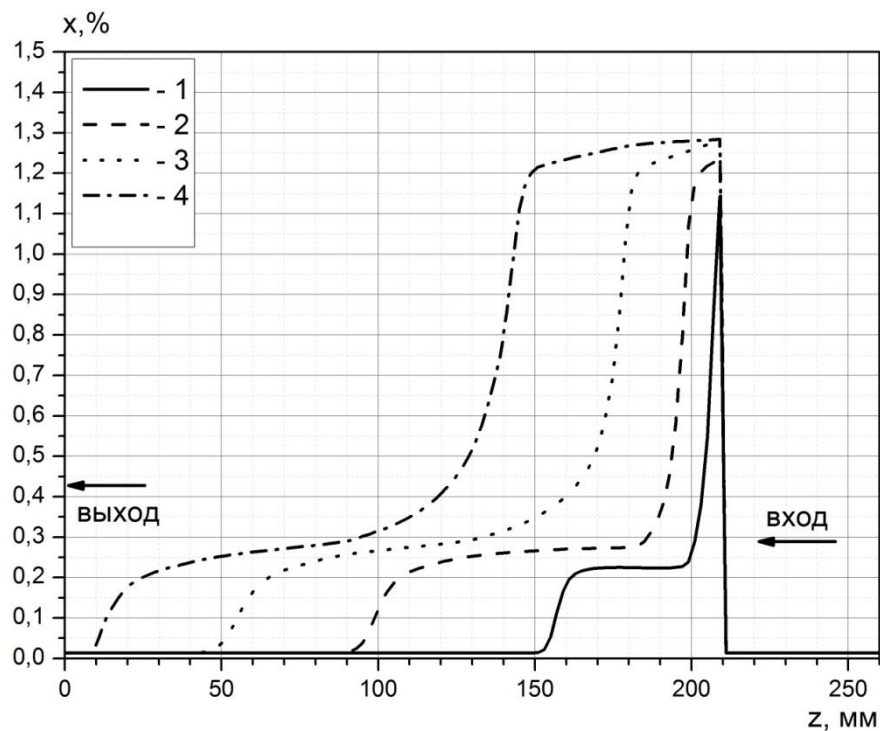
На рисунках 4.68-4.70 представлены профили температуры, мольной доли водорода в газовой фазе, массовой доли связанного водорода вдоль оси  $z$  ( $r = 0$  мм) в разные моменты времени. На рис. 4.71 представлено поле массовой доли связанного водорода в момент времени  $\tau = 58$  мин.



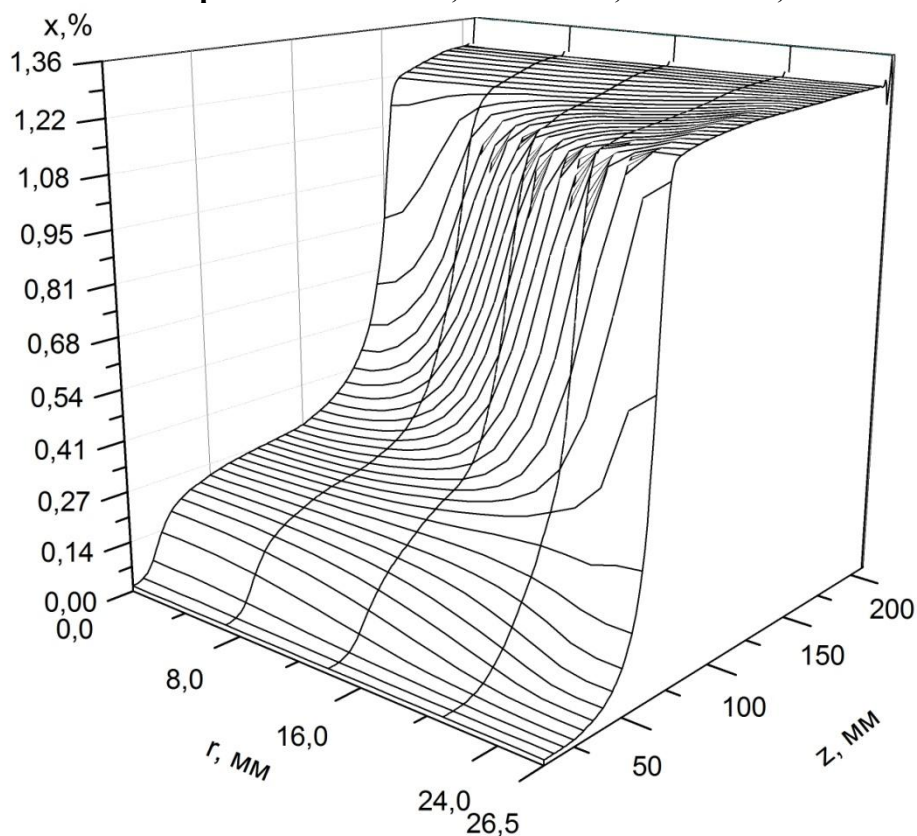
**Рис. 4.68.** Профили температуры на оси реактора в разные моменты времени. 1 – 8 мин, 2 – 25 мин, 3 – 42 мин, 4 – 58 мин



**Рис. 4.69.** Профили мольной доли водорода в газовой фазе на оси реактора в разные моменты времени. 1 – 8 мин, 2 – 25 мин, 3 – 42 мин, 4 – 58 мин



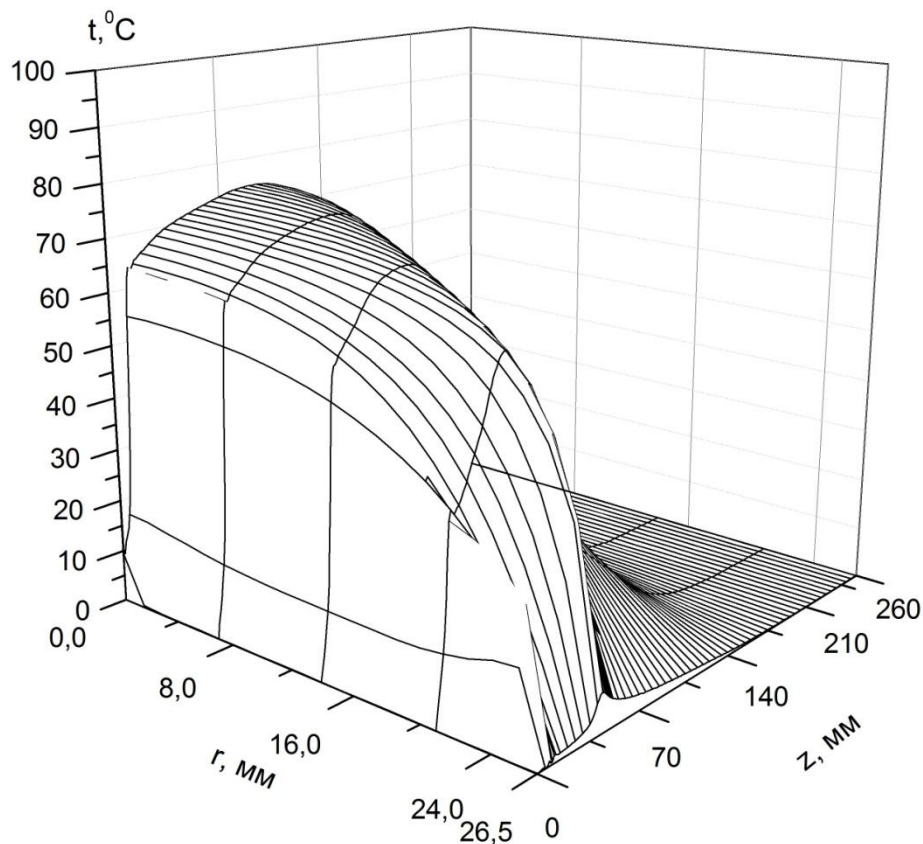
**Рис. 4.70. Профили массовой доли связанного водорода на оси реактора в разные моменты времени. 1 – 8 мин, 2 – 25 мин, 3 – 42 мин, 4 – 58 мин**



**Рис. 4.71. Поле массовой доли связанного водорода  $\tau = 58$  мин**

Интересно отметить, что в каждый момент времени активная сорбция водорода происходит в незначительной области металлгидридной засыпки,

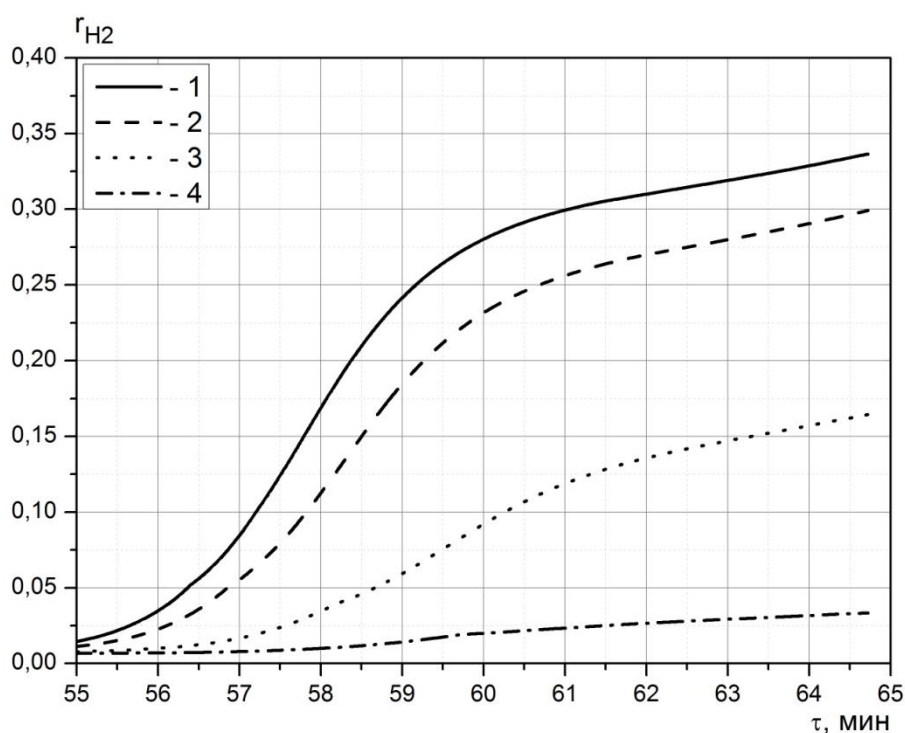
которая перемещается сверху вниз по мере насыщения и разогрева засыпки. Поскольку отвод тепла, выделяющегося в процессе сорбции, затруднен вследствие низкой эффективной теплопроводности засыпки, температура в областях с активной сорбцией достигает  $88^{\circ}\text{C}$ , а последующее остывание при перемещении области активной сорбции вниз по засыпке растянуто по времени. Данное обстоятельство приводит к тому, что на заключительном этапе ( $\tau > 40\text{мин}$ ) примерно половина засыпки имеет температуру выше  $70^{\circ}\text{C}$ , несмотря на активное охлаждение в термостате (рис. 4.72).



**Рис. 4.72. Поле температуры на заключительном этапе  $\tau = 65\text{ мин}$**

На рис. 4.73 представлена временная зависимость объемной доли водорода на выходе из засыпки для различных значений  $r$ . Видно, что центральная часть засыпки работает не эффективно. Именно через нее проходит значительная часть водорода, что приводит к увеличению его потерь в процессе очистки. Это связано со значительным уровнем температур в центральной части засыпки (рис 4.72), что приводит к увеличению равновесного давления водорода и замедлению процесса

сорбции в данной области в отличие от областей вблизи стенок реактора (4.71). Основываясь на полученных результатах можно сделать вывод, что размер поперечного сечения реактора слишком велик и затрудняет эффективное охлаждение засыпки. Для улучшения эффективности системы очистки оптимальным представляется использования конструкции реактора, в которой ИМС находится в зазоре между двумя интенсивно охлаждаемыми цилиндрическими стенками. Толщина зазора должна составлять примерно 10 мм. Также можно использовать вариант конструкции, аналогичный РХОП-1, в котором увеличена длина реактора при сокращении радиуса до 7-10 мм.



**Рис. 4.73.** Зависимость объемной доли водорода на выходе из засыпки от времени:  
1 -  $r = 0$  мм, 2 -  $r = 10$  мм, 3 -  $r = 20$  мм, 4 -  $r = 26,5$  мм

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ работ, посвященных определению эффективной теплопроводности порошков из частиц ИМС, а также работ, посвященных гидродинамике и теплообмену в пористых средах при течении с малыми числами Рейнольдса. Показана противоречивость в рекомендуемых расчетных соотношениях.
2. Реализован алгоритм формирования свободно насыпанного слоя из сферических частиц с заданной функцией распределения по размерам.
3. Методом прямого численного моделирования получены данные об эффективной теплопроводности пористых сред при отсутствии кнудсеновских эффектов. На примере засыпки с функцией распределения, характерной для порошков из частиц ИМС, показана правомерность использования формулы Бруггемана для расчета эффективной теплопроводности при отсутствии кнудсеновских эффектов.
4. Методом прямого численного моделирования для различных типов модельных засыпок получены данные о гидравлическом сопротивлении при вязкостном режиме течения сквозь пористые среды. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при одних и тех же значениях пористости и характерных размерах частиц, образующих систему, гидравлическое сопротивление упорядоченных структур несколько ниже гидравлического сопротивления свободно насыпанных слоев. Результаты расчетов гидравлического сопротивления для засыпок из сфер одного диаметра и сфер с заданной функцией распределения по размерам попадают в диапазон наиболее часто рекомендуемых в литературе значений.
5. Методом прямого численного моделирования получены данные о значениях предельных чисел Нуссельта для различных типов

упорядоченных структур. Показано, что при малых числах Рейнольдса перед фронтом засыпки существует значительный неизотермический слой, без учета которого определение чисел Нуссельта оказывается некорректным. Расчеты для условий, характерных для систем хранения и очистки водорода, показали, что равенство температур фаз выполняется с высокой точностью.

6. Методом прямого численного моделирования показано отсутствие диффузионного ограничения кинетики сорбции водорода из газовой смеси.
7. Разработанная модель и программные средства могут быть использованы в будущем для моделирования гидродинамики и тепломассообмена в пористых средах с заданной функцией распределения частиц по размерам.
8. На основе полученных результатов уточнены замыкающие соотношения математической модели водородопоглощающей пористой среды.
9. С целью верификации математической модели проведено моделирование процессов сорбции/десорбции в различных системах хранения и очистки водорода, разработанных в ОИВТ РАН. Получено хорошее согласие результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными.
10. Выполнено моделирование процессов в реакторе, работающем в системе «металлогидридный аккумулятор – топливный элемент». Проведено сопоставление с имеющимися опытными данными. Для сплава  $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,2}\text{Al}_{0,1}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{4,3}$  подобрана опорная изотерма ( $25^{\circ}\text{C}$ ), с использованием которой выполнена серия расчетов для различных вариантов нагрева реактора. Продемонстрирована принципиальная возможность сокращения энергозатрат на подогрев ИМС в режимах десорбции за счет тепла, выделяемого в топливном элементе.

11. Выполнен расчет процессов сорбции в системе очистки водорода «проточного» типа. Сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными ОИВТ РАН свидетельствует о работоспособности используемой модификации кинетики сорбции для расчета процессов сорбции из газовой смеси (водород и «пассивные» газовые примеси). Анализ результатов расчета позволяет сделать вывод о недостаточно эффективном охлаждении засыпки в области, удаленной от стенки реактора. Для повышения эффективности очистки и сокращения потерь водорода предложено уменьшить характерные толщины охлаждаемых слоев металлгидрида.
12. Уточненная математическая модель пористой среды и реализующие ее программные средства могут быть использованы для оптимизации конструкции и режимов работы проектируемых металлгидридных устройств.



## Список литературы.

1. **Введение в водородную энергетику** / Шпильрайн Э. Э., Малышенко С. П., Кулешов Г. Г.; Под ред. Легасова В. А. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.
2. **Ram B. Gupta (Ed.)** Hydrogen Fuel. Production, Transport and Storage, CRS Press, New York, 2009.
3. **Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В.** Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Российский Химический Журнал. 2006. №6. С. 5-18.
4. **Шалимов Ю. Н., Кудряш В. И., Гусев А. Л., Парфенюк В. И. и др.** Проблемы применения водорода в энергетике // Альтернативная энергетика и экология. 2009. №3(71). С. 61-74.
5. **Сплавы** — накопители водорода. Справочное издание: Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. и др. — М.: Metallurgy, 1995.
6. **Малышенко С.П., Назарова О.В.** Аккумуляция водорода // Атомно-водородная энергетика и технология: Сб. статей. Вып. 8. — М.: Энергоатомиздат, 1988. С. 155.
7. **Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А.** Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода // Российский Химический Журнал. 2006. №6. С. 34-48.
8. **Borzenko V.I., Blinov D.V., Dunikov D.O., Malysenko S.P.** Reversible Solid State Hydrogen Storage System Integrated with PEM Fuel Cell // 18th World Hydrogen Energy Conference 2010 - WHEC 2010. P.115-120.
9. **Пономарев-Степной Н.Н.** Атомно-водородная энергетика // Технополис. 2008. №1 (14). С. 2.
10. **Verbetsky V.N., Malysenko S.P., Mitrokhin S.V., Solovei V.V., Shmal'ko Yu.F.** Metal hydrides: properties and practical applications. review of the works in cis-countries// Int J. Hydrogen Energy. 1998. Vol. 23(12). P. 1165-1177.
11. **Gambini M.** Performances of metal-hydride heat pumps operating under dynamic conditions // Int. J. Hydrogen Energy. 1989. Vol. 14. No. 11. P. 821.
12. **Choi H., Mills A.F.** Heat and mass transfer in metal hydride beds for heat pump applications // Int. J. Heat Mass Transfer. 1990. Vol. 33. No. 6. P. 1281.
13. **Gopal M.R., Murthy S.S.** Prediction of metal-hydride refrigerator performance based on reactor heat and mass transfer // Int. J. Hydrogen Energy. 1995. Vol. 20. No. 7. P. 607.
14. **Kuznetsov A.V.** Modeling and simulation of a metal hydride heat transformer // Hydrogen Energy Progress XI. Proc. Of the 11th World Hydrogen Energy Conference. Stuttgart. Germany. 1996. Vol. 2. P. 1429.
15. **Kang B.H., Park C.W., Lee C.S.** Dynamic behavior of heat and hydrogen transfer in a metal hydride cooling system // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. No. 9. P. 769.
16. **Uehara I., Sakai T., Ishikawa H.** The state of research and development for applications of metal hydrides in Japan // Journ. of Alloys and Compounds. Vol. 253—254 (1997). P. 635.
17. **Nasako K., Ito Y., Osumi M.** Intermittent heat transport using hydrogen absorbing alloys // Int. J. Hydrogen Energy. 1998. Vol. 23. No. 9. P. 815.
18. **Fedorov E.M., Shanin Y.I., Izhvanov L.A.** Simulation of hydride heat pump operation // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. P. 1027.
19. **Vosen S.R., Keller J.O.** Hybrid energy storage systems for stand-alone electric power systems: optimization of system performance and cost through control strategies // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. P. 1139.
20. **Ижванов Л.А., Соловей А.И.** Разработка гидридных тепловых насосов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. XLV. №5—6. С. 112.

21. **Mazumdar S., Ram Gopal M., Bhattacharyya S.** Thermodynamic analysis and optimization of compressor-driven metal hydride cooling systems // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2005. Vol. 30. P. 631.
22. **Muthukumar P., Prakash Maiya M., Srinivasa Murthy S.** Experiments on a metal hydride based hydrogen compressor // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2005. Vol. 30. P. 879.
23. **Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher** Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // *Int. J. of Hyd. En.* 2007. V. 32. P. 1121 – 1140.
24. **Артемов В.И., Лазарев Д.О., Яньков Г.Г., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П.** Влияние неабсорбируемых газовых примесей на процессы теплообмена в металлгидридных устройствах для аккумулирования и очистки водорода // *Теплофизика высоких температур*, 2004, Т.42, №6, стр. 972-989.
25. **Malysenko S.P., Borzenko V.I., Dunikov D.O. et. al.** Modeling of Thermophysical Processes in Me-H Cleaning Systems, *Hydrogen Energy Progress XIII. Proc. of the 13<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference*, Beijing, China, June 12-15, 2000. V.2. P.1323-1327.
26. **Артемов В.И., Яньков Г.Г., Лазарев Д.О., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П.** Численное моделирование процессов теплообмена в металлгидридных аккумуляторах водорода: Труды Третьей Российской национальной конференции по теплообмену. М.: Издательство МЭИ, 2002. Т.5. С. 157-165.
27. **Лазарев Д.О.** Математическое и численное моделирование процессов теплообмена в металлгидридных устройствах аккумулирования и очистки водорода // *Проблемы газодинамики и теплообмена в энергетических установках. Труды XIV Школы-семинара молодых ученых и специалистов под рук. Академика РАН А.И. Леонтьева*. М.: Издательство МЭИ, 2003. В 2-х т. Т.2. с. 391-396.
28. **Лазарев Д.О., Яньков Г.Г.** О влиянии свободной конвекции на процессы тепло- и массообмена в металлгидридном аккумуляторе водорода // *Вестник МЭИ*, 2004. №1. стр. 18—23.
29. **Artemov V.I., Yankov G.G., Lazarev D.O., Borzenko V.I., Dunikov D.O., Malysenko S.P.** Numerical Simulation of the Processes of Heat and Mass Transfer in Metal-Hydride Accumulators of Hydrogen // *Heat Transfer Research*, 2004, Vol. 35, Issue 1&2, p. 140-156.
30. **Борзенко В.И., Дуников Д.О., Лазарев Д.О.** Исследование процессов теплопереноса в экспериментальных металлгидридных реакторах // *Проблемы газодинамики и теплообмена в энергетических установках. XV Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева*, 23—27 мая 2005 года: Сборник трудов. — М.: Издательство МЭИ — 2005. — Т.2. — С. 231-234.
31. **Лазарев Д.О.** Математическое и численное моделирование процессов теплообмена в металлгидридных устройствах хранения и очистки водорода // *Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук*. М., 2006.
32. **Артемов В.И., Боровских О.В., Лазарев Д.О., Яньков Г.Г.** Численный анализ процессов теплопереноса в кожухотрубном металлгидридном аккумуляторе водорода на основе математической модели пористых сред // *Вестник МЭИ*. — 2008. — №1. — С. 63—73.
33. **Артемов В.И., Боровских О.В., Лазарев Д.О., Яньков Г.Г. и др.** Основные факторы, ограничивающие скорость сорбции водорода в металлгидридных системах хранения // *Международный симпозиум по водородной энергетике*, 1—2 ноября 2005 года: Сборник трудов. — М.: Издательство МЭИ. — 2005. — С. 121-126.

34. **Артемов В.И., Боровских О.В., Лазарев Д.О. и др.** Теоретическая модель и результаты расчета процессов тепломассопереноса в системах хранения и очистки водорода на основе микро- и нанопористых аккумулирующих материалов с целью оптимизации конструкции реакторов и режимов их работы // Международный Форум «Водородные технологии для производства энергии», 6—10 февраля 2006 года: Тезисы докладов. — М.: АНО «Русдем — Энергоэффект». — 2006. — С. 109.
35. **Артемов В.И., Боровских О.В. и др.** К оценке эффективности оребрения активного объема металлгидридного реактора // Тр. XVI Школы-семинара молодых ученых и специалистов под рук. акад. РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках», 21—25 мая 2007г., Санкт-Петербург: в 2 т. М.:Издательский дом МЭИ, 2007.
36. **Боровских О.В.** Моделирование процессов тепломассообмена в металлгидридных аккумуляторах водорода, Дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. М., 2008.
37. **Яньков Г. Г.** Моделирование сложных процессов тепломассообмена в элементах энергетического оборудования, Дисс. на соиск. уч. степ. докт. техн. наук. М., 2009.
38. **Артемов В.И., Боровских О.В., Лазарев Д.О., Минко К.Б.** Численное моделирование процессов десорбции водорода в металлгидридном аккумуляторе // Тр. XVII Школы-семинара молодых ученых и специалистов под рук. акад. РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках», 25—29 мая 2009г., Жуковский: в 2 т. М.:Издательский дом МЭИ, 2009.
39. **Artemov V.I., Lazarev D.O., Minko K. B. Yankov G.G.** Numerical simulation of heat and mass transfer in metal hydride hydrogen accumulators of different complex designs // Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference IHTC14 August 8-13, 2010, Washington, DC, USA
40. **Артемов В.И., Лазарев Д.О., Минко К. Б., Яньков Г.Г.** Моделирование процессов десорбции водорода в металлгидридных аккумуляторах // Вестник МЭИ. 2010. №5. стр. 27—34.
41. **Лазарев Д.О., Минко К. Б.** Моделирование процессов десорбции водорода в системе «металлогидридный аккумулятор-топливный элемент» // Известия РАН. Энергетика. 2010. №6. стр. 59-65.
42. **Артемов В. И., Минко К. Б., Яньков Г.Г.** Гидравлическое сопротивление и эффективная теплопроводность засыпок из сферических частиц // Вестник МЭИ. 2011. №4. стр. 18—23.
43. **Минко К. Б.** Гидродинамика и теплообмен в засыпках из сферических частиц // Восемнадцатая международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов 1-2 марта 2012 г: Тезисы докладов, М.: Издательский дом МЭИ, 2012.
44. **Артемов В. И., Минко К. Б., Яньков Г.Г.** Численное моделирование процессов тепломассообмена в системах твердофазного аккумулирования водорода // Национальная конференция «Повышение эффективности, надежности и безопасности работы энергетического оборудования ТЭС и АЭС» 4-6 апреля 2012 г: Тезисы докладов, М.: Издательский дом МЭИ, 2012.
45. **Блинов Д.В., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П.** Очистка водорода методом продувки через металлгидрид // Вестник МЭИ, 2012. №2.
46. **Блинов Д. В., Борзенко В. И., Дуников Д. О., Малышенко С.П.** Металлогидридные технологии для энергетики // Национальная конференция «Повышение эффективности, надежности и безопасности работы энергетического оборудования ТЭС и АЭС» 4-6 апреля 2012 г: Тезисы докладов, М.: Издательский дом МЭИ, 2012.
47. **Нигматулин Р.И.** Основы механики гетерогенных сред. — М.: Наука, 1978.

48. **Патанкар С.** Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости: Пер. с англ. — М.: Энергоатомиздат, 1984.
49. **Артемов В.И., Муров А.Г., Шиков В.К., Яньков Г.Г.** Система автоматизации численного эксперимента ANES: Идеология и архитектура// Препринт № 8-247. — М.: ИВТАН. 1988.
50. **Артемов В.И., Макаров М.В., Муров А.Г. и др.** Численное моделирование процессов тепломассопереноса в системе ANES/PC // Тепломассообмен — ММФ-92. Вычислительный эксперимент в задачах тепломассообмена и теплопередачи. — Минск: АНК «ИТМО им. А.В. Лыкова» АНБ, 1992. Т. 9. Ч. 1. С. 3.
51. **Артемов В.И., Яньков Г.Г., Карпов В.Е., Макаров М.В.** Численное моделирование процессов тепло- и массообмена в элементах теплотехнического и энергетического оборудования // Теплоэнергетика. 2000. №7. С. 52.
52. **CFD Code Phoenix:** <http://www.cham.co.uk>.
53. **FLUENT Flow Modeling Software:** <http://www.fluent.com/software/fluent/>.
54. <http://hydropark.ca.sandia.gov/>
55. **George G.G., Hayes H. F., Gibb T.R.P.** The system zirconium–nickel and hydrogen // *J. Phys. chem.* 1958. Vol 62(1). P 76–79
56. **van Vucht J.H.N., Kuijpers F.A., Bruning H.C.A.M.** Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds // *Philips Res. Rep.* 1958. V. 25. P.133-140.
57. **Reilly J. J., Wiswall R. H.** Formation and properties of iron titanium hydride // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13 (1). P. 218–222
58. **Водород в металлах Т.1,2.** / Под ред. Алефельда, Фелькля И.. М.:Мир, 1981
59. **Андриевский Р. А.** Водород в наноструктурах // УФН. 2007. Том 177. №7. С. 721-735.
60. **Martin M, Gommel C, Borkhart C, Fromm E.** Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys // *J. Alloys Compounds.* 1996. V. 238 P. 193–201.
61. **Bosep O.** Hydrogen sorption in LaNi<sub>5</sub> // *J. Less-Common Metals.* 1976. Vol. 46. P. 91.
62. **Sharp J.H., Brindley G.W., Narahari Achar B.N.** Numerical data for some commonly used solid state reaction equations // *J. Am. Ceram. Sos.* 1966. Vol. 49. P. 379.
63. **Rudman P.S.** Hydriding and dehydriding kinetics // *Journal of Less-Common Metals.* 1983. Vol. 89. P. 93.
64. **Forde T., Maehlen J.P., Yartys V.A. et al.** Influence of intrinsic hydrogenation/dehydrogenation kinetics on the dynamic behaviour of metal hydrides: A semi-empirical model and its verification // *Int J. Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32. P. 1041.
65. **Mayer U., Groll M., Supper W.** Heat and mass transfer in metal-hydride reaction beds: experimental and theoretical results // *J. Less-Common Metals.* 1987. Vol. 131. P. 235.
66. **Inomata A., Aoki H., Miura T.** Measurements and modeling of hydriding and dehydriding kinetics // *Journal of Alloys and Compounds.* 1998. Vol. 278. P. 103.
67. **Jemni A., Ben Nasrallah S., Lamloumi J.** Experimental and theoretical study of a metal-hydrogen reactor // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1999. Vol. 24. P. 631.
68. **Chou K.C., Q. Li, Q. Lin et al.** Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2005. Vol. 30. P. 301.
69. **Kuo-Chih Chou, Kuangdi Xu** A new model for hydriding and dehydriding reactions in intermetallics // *Intermetallics.* 2007. Vol. 15. P. 767-777.
70. **Dhaoua H., Askria F., Ben Salaha M., Jemnia A., S. Ben Nasrallah, Lamloumi J.** Measurement and modelling of kinetics of hydrogen sorption by LaNi<sub>5</sub> and two related pseudobinary compounds // *Int J. Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32. P. 566 - 587.

71. **Чудновский А. Ф.** Теплофизические характеристики дисперсных материалов, М.: Физмат-издат, 1962. – 456 с.
72. **Smith K. S., Fisher T. S.** Physics based models for metal hydride particle morphology, distribution, and effective thermal conductivity, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2009, v. 1172
73. **Гусаров А. В., Ковалев Е. П.** Эффективная теплопроводность свободно насыпанных и слабоспеченных порошков, I. Модель. Физика и химия обработки материалов, 2009, №1, с. 70-82.
74. **Hahnet E., Kallweit J.** Thermal conductivity of metal hydride materials for storage of hydrogen: experimental investigation, Int. J. Hydrogen Energy, 1998, v. 23, №2 p.107-114.
75. **Лыков А. В.** Теплообмен: Справочник. – 2-е изд. М.: Энергия, 1978. 480 с.
76. **Kempf A., Martin W.R.B.** Measurements of the thermal properties of  $\text{TiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}$  and its hydrides, Int. J. Hydrogen Energy, 1986, 11(2), p. 871—879
77. **Anil Kumar E., Prakash Maya M.** Sprinivasa Murthy S., Measurement and analysis of effective thermal conductivity of  $\text{MmNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$  hydride bed, Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50(23), p. 12990-12999
78. **Luikov A. V., Shashkov A. G., Vasiliev L. L., Fraiman Yu. E.** Thermal conductivity of porous systems, Int.J.Heat Mass Transfer, 1968, v.11, p.117-140.
79. **Bruggeman D. A. G.** Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen, Ann. Phys., 1935, v.24, p. 636-679.
80. **Suissa E., Jacob I., Hadari Z.** Experimental measurements and general conclusions on the effective conductivity of powdered metal hydrides, Journal of Less-Common Metals, 1984, 104, p. 287-295
81. **Suda S., Komazaki Y.** Kobayashi. N., Effective thermal conductivity of metal hydride beds, Journal of Less-Common Metals, 1983, 89, p. 317-324
82. **Ishido Y., Kawamura M., Ono S.** Thermal conductivity of magnesium-nickel hydride powder beds in a hydrogen atmosphere, Int. J. Hydrogen Energy, 1982, v. 7, №2 , p. 173-182
83. **Sun D. W., Dens S. J.** Theoretical descriptions and experimental measurements on the effective thermal conductivity in metal hydride powder beds, Journal of Less-Common Metals, 1990, 160, p. 387-395
84. **Suda S., Kobayashi N., Yoshida Y., Ishido Y., Ono S.** Experimental measurements of thermal conductivity, Journal of the Less Common Metals, 1980, 74, p. 127-136
85. **Kapischke J., Hapke J.** Measurement of the effective thermal conductivity of a metal hydride bed with chemical reaction, Experimental Thermal and Fluid Science, 1994, 9(3), p. 337-344
86. **Kempf P., Marrtin W. R.** Measurement of thermal properties of  $\text{TiFe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}$  and its hydrides., Int. J. Hydrogen Energy, 1986, v. 11, p. 107-116
87. **K. Vafai (Ed.)** Handbook of Porous Media, Marcel Dekker, New York, 2000.
88. **Swift D. L.** The thermal conductivity of spherical metal powders including the effect of an oxide coating. Int.J.Heat Mass Transfer, 1966, v.9, p.1061-1074.
89. **Asakuma Y., Miyauchi S., Yamamoto T., Aoki H., Miura T.** Homogenization method for effective thermal conductivity of metal hydride bed, Int. J. Hydrogen Energy, 2004, 29, p. 209—216
90. **Pons M., Dantzer P.** Effective thermal conductivity in hydride packed bedsI. Study of basic mechanisms with help of the Bauer and Schlünder model, Journal of the Less Common Metals, 1991, 172-174, 3, p. 1147-1156
91. **Oi T., Maki K., Sakaki Y.** Heat transfer characteristics of the metal hydride vessel based on the plate-fin type heat exchanger, Journal of Power Sources, 2004, 125, p. 52—61.

92. **Артеменко А.Н.** Теплоперенос в металлгидридных аккумуляторах водорода. Автореф. дис. канд. техн. наук. Харьков, 1985.
93. **Тарасевич В.Л.** Теплофизические основы устройств связанного хранения водорода на интерметаллических соединениях. Автореф. дис. канд. техн. наук. Минск, 1988.
94. **Mat M., Kaplan Y.** Numerical study of hydrogen absorption in an La—Ni<sub>5</sub> hydride reactor, *Int. J. Hydrogen Energy*. 2001. Vol. 26. P. 957.
95. **Nakagawa T., Inomata A. Aoki H., Miura T.** Numerical analysis of heat and mass transfer characteristics in the metal hydride bed // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2000. Vol. 25. P. 339.
96. **Каганер М.Г.** Тепловая изоляция в технике низких температур. М: Машиностроение, 1968.
97. **Никитин В.С.** Исследование эффективной теплопроводности засыпок дисперсного материала. Автореф. дис. канд. техн. наук. Минск, 1969.
98. **Heat Exchanger Design Handbook.** Part 2. Fluid Mechanics and Heat Transfer / Geoffrey F. Hewitt. — Begell House, Inc. 2002.
99. **Maxwell J. C.** A treatise on electricity and magnetism. NY: Dover, 1954, 354 p.
100. **Ферцигер Дж., Капер Г.** Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976.
101. **Шейдеггер А. Э.** Физика течения жидкости через пористые среды. М.: Гостоптехиздат, 1960.
102. **Gas transport** in porous media / Edited by Clifford K. Ho. Springer. 2006.
103. **Жаворноков Н. М. и др.** Гидравлическое сопротивление и плотность упаковки зернистого слоя // *Журнал Физической Химии*. 1949. №23. P. 342-360.
104. **Fand R., Thinakaran R.** The influence of the wall on flow through pipes packed with spheres // *Journal of Fluids Engineering*. 1990. Vol. 112. P. 84–88.
105. **Winterburg M., Tsotsas E.** Impact of tube-to-particle-diameter ratio on the pressure drop in packed beds // *A.I.Ch.E. Journal*. 2000. Vol. 46. P. 1084–1088.
106. **Eisfeld B., Schnitzlein K.** The influence of confining walls on the pressure drop in packed beds // *Chemical Engineering Science*. 2001. Vol. 56. P. 4321–4329.
107. **Di Felice R., Gibilaro L.G.** Wall effects for the pressure drop in fixed beds // *Chemical Engineering Science*. 2004. Vol. 59. P. 3037–3040.
108. **Carman P. C.** Flow of gases through porous media. Universities Press. Belfast. 1957.
109. **Lanfrey P. Y., Kuzeljevic Z.V., Dudukovic M.P.** Tortuosity model for fixed beds randomly packed with identical particles // *Chemical Engineering Science*. 2010. Vol. 65. P. 1891 – 1896
110. **Ergun S., Orning A. A.** Fluid flow through randomly packed columns and fluidized beds // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1949. Vol. 41(6). P. 1179–1184
111. **Ergun S.** Fluid flow through packed columns // *Chem. Eng. Prog.* 1952. Vol. 48(2). P. 89–94
112. **MacDonald I.F., El-Sayed M.S., Mow K., Dullien F.A.L.** Flow through porous media—the Ergun equation revisited // *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 1979. Vol. 18. P. 199-208.
113. **Hicks R. E.** Pressure Drop in Packed Beds of Spheres // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1970. Vol. 9. P. 500–502.
114. **Kaviany M.** Principles of heat transfer in porous media. Springer-Verlag, New-York 1991.
115. **Leva M.** Fluidization. McGraw-Hill, New York, 1959.
116. **Nemec D., Levec J.** Flow Through Packed Bed Reactors: 1. Single-Phase Flow // *Chem. Eng. Sci.* 2005. Vol. 60. P. 6947–6957.

117. **Du Plessis J. P.** Analytical Quantification of Coefficients in the Ergun Equation for Fluid Friction in a Packed Bed // *Transp. Porous Media*. 1994. Vol. **16**. P. 189–207.
118. **Molerus O.** Principles of flow in disperse systems. Chapman & Hall, London, 1993.
119. **Boming Yu** Analysis of Flow in Fractal Porous Media // *Appl. Mech. Rev.* 2008. Vol. 61(5).
120. **Jian Yang, Qiuwang Wang, Min Zeng, Akira Nakayama** Computational study of forced convective heat transfer in structured packed beds with spherical or ellipsoidal particles // *Chemical Engineering Science*. 2010. Vol.65(2). P. 726-738
121. **Jian Yang, Qiuwang Wang, Min Zeng, Akira Nakayama** Experimental analysis of forced convective heat transfer in novel structured packed beds of particles // *Chemical Engineering Science*. 2012. Vol.71. P. 126-137
122. **Calis H.P.A, Nijenhuis J., Paikert B., Dautzenberg F.M., Vaden C.M.** CFD modelling and experimental validation of pressure drop and flow profile in a novel structured catalyst packing // *Chem. Eng. Sci.* 2001. Vol. 56 P. 1713–1720.
123. **Hannsjörg Freunda, Thomas Zeiserb, Florian Hubera, Elias Klemma, Gunther Brennerb, Franz Durstb, Gerhard Emiga** Numerical simulations of single phase reacting flows in randomly packed fixed-bed reactors and experimental validation // *Chem. Eng. Sci.* 2003. Vol. 58 P. 903–910.
124. **Soppe W.** Computer simulation of random packings of hard spheres // *Powder Technology*. 1990 . Vol. 62. P. 189–196.
125. **Белов С. В.** Пористые металлы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1981. 247 с.
126. **Поляев В. М., Майоров В. А., Васильев Л. Л.** Гидродинамика теплообмен в пористых элементах конструкций летательных аппаратов. М.: Машиностроение, 1988. 168 с.
127. **Зейгарник Ю. А., Иванов Ф. П.** Обобщение опытных данных по внутреннему теплообмену в пористых структурах // *ТВТ*. 2010. Т.48. №3. С.402-408.
128. **Кутатгеладзе С. С.** Основы теории теплообмена. – 5-е изд. М.: Атомиздат, 1979. 416 с.
129. **Поляков А. Ф.** Расчет объемной теплоотдачи в оболочковых пористых материалах при малых числах Рейнольдса // *Теплоэнергетика*. 2008. № 4. С. 59-63.
130. **Gunn D. J.** Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidized beds // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 1978. V. 21. №4. P.467.- 476.
131. **Wakao N.** Particle-to-fluid transfer coefficients and fluid diffusivities at low flow rate in packed beds // *Chemical Engineering Science*. 1976. V.31(12). 1976. P.1115–1122.
132. **Wakao N., Kaguei S., Funazkri T.** Dispersion-concentric model for packed bed heat transfer // *Chemical Engineering Science*. 1977. V.32. 1976. P.507–513.
133. **Wakao N., Kaguei S., Funazkri T.** Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds // *Chemical Engineering Science*. 1979. V.34. P.325–336.
134. **Kunii D., Suzuki M.** Particle-to-fluid heat and mass transfer in packed beds of fine particles // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 1967. Vol. 10. No. 7. P. 845.
135. **Isselhorst A.** Heat and mass transfer in coupled hydride reaction beds // *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. V. 231. P. 871-879.
136. **Lee SG, Lee KY, Kim TG, Lee ZH, Lee JY.** Mathematical model for the dynamic P-C-T curves of the  $MmNi_{4,6}Al_{0,2}Fe_{0,2}V_{0,03}$  alloy in a tubular reactor // *Int J. Hydrogen Energy*. 1996. V.21 P.733.
137. **Sun D, Deng S.** Numerical solution of the two-dimensional non-steady heat and mass transfer problem in metal hydride beds // *J Less-common Metals*. 1989. V.155 P.271.

138. **Jianhua Ye, Lijun Jiang, Zhinian Li, Xiaopeng Liu, Shumao Wang, Xinyu Li**  
Numerical analysis of heat and mass transfer during absorption of hydrogen in metal hydride based hydrogen storage tanks // *Int J. Hydrogen Energy*. 2010. V.35 P. 8216–8224.
139. **YunWanga, Xavier Cordobes Adrohera, Jixin Chena, Xiao Guang Yang, Ted Miller**  
Three-dimensional modeling of hydrogen sorption in metal hydride hydrogen storage beds // *Journal of Power Sources*. 2009. V.194. P. 997–1006
140. **Jemni A., Ben Nasrallah S.** Study of two-dimensional heat and mass transfer during absorption in a metal-hydrogen reactor // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1995. Vol. 20. P. 43-52.
141. **Jemni A., Ben Nasrallah S.** Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1997. Vol. 22. P. 67-76
142. **George M. Lloyd, Razani A., Kwang J. Kim** Formulation and Numerical Solution of Non-Local Thermal Equilibrium Equations for Multiple Gas/Solid Porous Metal Hydride Reactors // *Journal of Heat Transfer*. 2001. Vol. 123. P. 520-526.
143. **Romkes S.J.P , Dautzenberg F.M , van den Bleek C.M , Calis H.P.** A CFD modelling and experimental validation of particle-to-fluid mass and heat transfer in a packed bed at very low channel to particle diameter ratio // *Chemical Engineering Science*. 2003. Vol.96. P. 3-13.
144. **Grove A.S., Shair F.H., Petersen E.E., Acrivos A.** An experimental investigation of the steady separated flow past a circular cylinder // *J. Fluid Mech.* 19 (1964) 60–80.
145. **Fornberg B.** A numerical study of steady viscous flow past a circular cylinder // *J. Fluid Mech.* 98 (1980) 819–855.
146. **Y. Shmal'ko, V. Kolosov, V. Solovey et al.** Mathematical simulation of heat-and-mass transfer processes in «metal hydride-hydrogen-gas impurities» systems // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. Vol. 23. No. 6. P. 463.
147. **Литвин А.В.** Исследование водородосорбционных свойств интерметаллического соединения  $\text{LaFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{4.8}$ . Выпускная работа бакалавра техники и технологии по направлению 140400 “Техническая физика”. Научный руководитель Дуников Д.О. Московский Энергетический Институт (технический университет), кафедра инженерной теплофизики.
148. **Dunikov D.O., Romanov I.A., Mitrokhin S.V.** Development of Intermetallic Compounds for Hydrogen Supply System Integrated with PEM Fuel Cell Cell // *Proceedings of the 18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC 2010*. Essen, Germany, 16-21 May 2010. Ed. by D. Stolten and T. Grube. Forschungszentrums Jülich. V. 4, p. 133.