УДК 661.961.1

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕПЛОМАССООБМЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ В ВОДОРОДНЫХ РЕАКТОРАХ

Трошенькин Б.А.[1], Зипунников Н.Н.[2], Трошенькин В.Б.[1]

[1]Институт проблем машиностроения им А.Н.Подгорного НАН Украины, Харьков, Украина
[2]Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина

АННОТАЦИЯ

В статье исследован теплообмен между образцом сплава ферросилиция и водой при условии химического взаимодействия. Установлена температура центра и поверхности реагирующего образца. Рассмотрена циркуляция кипящего потока для движущейся частицы с учетом продольного и поперечного перепада температур.

ВВЕДЕНИЕ

Расширение областей применения водорода связывают с происходящими в настоящее время качественными изменениями в энергетике, химической, машиностроительной и металлургической промышленностях. На данный момент сырьем для получения водорода служат углеводороды. В перспективе в связи с непрерывным увеличением стоимости нефти и газа, основным энергоносителем станет водород. На автономных объектах, в частности на метеостанциях и аэростатных организациях, применяют силиколевый способ получения водорода из воды. Процесс отличается высоким расходом реагентов (ферросилиция и едкого натра) [1]. Отсутствуют также опытные данные, подтверждающие возможность использования ряда промышленных сплавов, включая сплавы ферросилиция с добавками щелочноземельных металлов. В этой связи усовершенствование технологии и норм расчета водородных газогенераторов на основе экспериментального и теоретического изучения механизма гетерогенных реакций, гидродинамики и тепломассообмена в трехфазных потоках является актуальной и практически значимой проблемой.

МЕТОДИКА ВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Опыты по изучению тепломассообмена проведены в стеклянном аппарате Киппа. Эталоном для сравнения выбран сплав АГ5О5И5 (масс. %: Al - 85, Ga - 5, Sn - 5, In - 5) [2]. Исследована интенсивность теплоотдачи от кубика сплава ФС 90 Ба4 (Si - 88.6, Fe - 3.8, Ba - 4.0, Ca - 1.5) к циркулирующему потоку.

В центре кубика со стороной $(8\text{-}12)\cdot10^{-3}$ м устанавливают термопару. Отверстие для термопары (dотв = $3\cdot10^{-3}$ м) заливают эпоксидной смолой, предварительно изолировав спай термопары от нее слоем хлопка. Контакт между термопарой и телом кубика контролируют тестером. В качестве вторичного прибора используют потенциометр КСП-4.

Одновременно с записью температуры среды фиксируют температуру центра образца. Измерение температуры поверхности образца выполняют термопарой со щупом при проведении реакции в открытом сосуде.

Оценку инерционности системы проводят следующим образом: в открытый сосуд с кипящей водой погружают спай термопары и начинают отсчет времени. Прибор фиксирует повышение температуры до 93 °С за 5 с, через 60-90 с устанавливается температура 99 °С. При погружении спая термопары в сосуд с маслом, нагретом до 180 °С, прибор через 5 с фиксирует 115 °С, через 55 с - 165 °С и через 180 с устанавливается температура 180 °С [2].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Установлено, что температура внешней поверхности гидроксидного слоя в местах газообразования (t_m) выше температуры среды (t_d) на 2,3-3,1 °С. Температура центра образца сплава (t_u) превышает температуру среды на 3,1-5,3 °С.

Приближение фронта реакции к спаю термопары в центре образца вызывает скачкообразное по-

вышение температуры на 7-9 °С при кипении и газообразовании. Больший скачок наблюдается при более высокой температуре. Время прохождения всплеска температуры 40-50 с.

После прохождения скачка прибор показывает температуру среды, измеряемую дополнительно

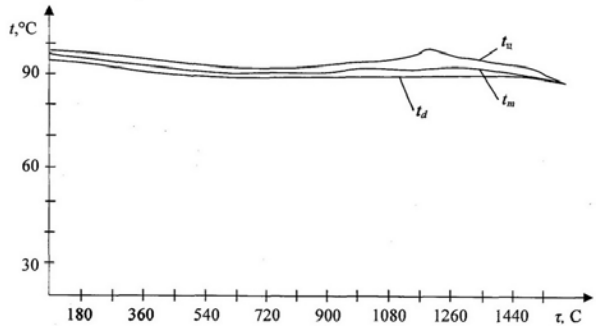

Рис.1 Зависимость температуры от времени реакции сплава ФС 90 Ба4 с раствором щелочи 13,3 % (аппарат Киппа), $t_н$ = 95 °С, t_d – температура среды, $t_ц$ – температура центра образца, t_m – внешняя поверхность образца, m = $4{,}2\cdot10^{-3}$ кг.

ртутным термометром, что свидетельствует о завершении реакции в связи с полным разрушением образца (рис.1).

При омывании неподвижной реагирующей частицы обнаружено существенное влияние критерия Рейнольдса для сплава ФС 90 Ба4 [3]

$$Nu = 0{,}9\cdot10^{-7}\,Re^{1,8}\,Pr^{0,33}$$

Число Рейнольдса изменяется от $1{,}1\cdot10^5$ до $1{,}6\cdot10^5$ (t = 95 °С). Установление величин температурного напора и скорости омывания частиц жидкостью позволили рассчитать осредненное значение коэффициента теплоотдачи и удельную тепловую нагрузку (рис.2).

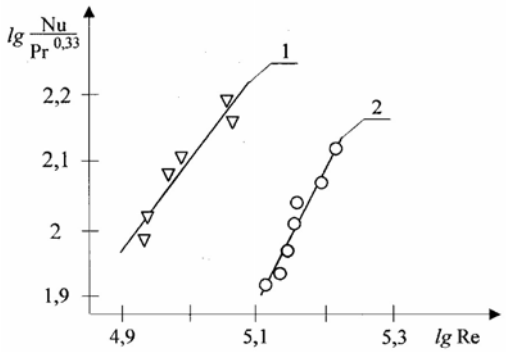

Рис.2 Зависимость коэффициентов теплоотдачи одиночной неподвижной сферической частицы от числа Re подъемного потока для уравнений:
1 — $Nu = 1{,}85\cdot10^{-6}\,Re^{1,6}\,Pr^{0,33}$ (АГ5О5И5) [2];
2 — $Nu = 0{,}9\cdot10^{-7}\,Re^{1,8}\,Pr^{0,33}$ (ФС 90 Ба4).

Высокие значения коэффициентов теплоотдачи сплава ФС 90 Ба4 обусловлены тем, что опыты проведены с раствором щелочи 13,3 % (NaOH) и добавки кальция и бария дополнительно создают свою щелочную среду. Данное условие позволило интенсивно размывать образующийся гидроксидный слой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ПРОДОЛЬНЫХ И ПОПЕРЕЧНЫХ ПОТОКОВ

Скорость течения двухфазного потока в обогреваемом канале определяет интенсивность теплообмена и зависит от нее. Введение в термодинамический анализ интенсивности теплообмена приводит к необходимости разделения обогреваемого канала на отдельные участки. В данном случае канал разбит на 3 участка (рис.3). На диаграмме *T - S* эти участки соответствуют отрезкам *c-k*, *k-f*, *f-u* линии *c-u*. Процесс *u-z* характеризует вскипание потока в необогреваемой части подъемного канала. Линия *c-u* заменяется ломаной линией, имеющей вертикальные участки *c*-1, 2-3 и 4-5 и горизонтальные участки 1-2, 3-4 и 5-6. При омывании реагирующей частицы присутствуют продольные и поперечные перепады энтальпий.

Гидрогазодинамическую обстановку на участках канала, соответствующих вертикальным линиям на графике, определяет продольный перепад энтальпий.

Кроме пара, образующегося в канале в результате вскипания продольного потока, на этих же участках происходит непрерывная генерация пара

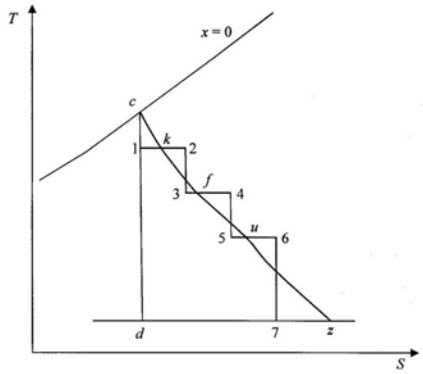

Рис.3 Ступенчатый цикл реакторной установки с естественной циркуляцией с выделением пара и водорода в подъемном канале в системе координат *T - S*

за счет теплопередачи через стенку канала, сопровождающаяся циркуляцией жидкости в пристенном слое.

Условно принято, что пар, генерируемый при падении поперечного перепада энтальпий, поступает в основной продольный поток в конце каждого участка. Для основного потока поступление поперечного потока пара является изотермическим процессом, соответствующим на диаграмме T - S горизонтальными линиями. Количество поступающего в основной поток пара равно количеству пара, рассчитанному по треугольному циклу для пристенного слоя.

Исходя из этого, вначале находят количество пара, образующегося при адиабатном вскипании продольного потока на участке *c*-1 [4]

$$x_1 = \frac{S_c + S'_1}{S''_c - S'_1},$$

где S_c – энтропия жидкости в зоне закипания, Дж/(кг · К); S'_1 – энтропия жидкости в верхней зоне, Дж/(кг · К); S''_c – энтропия пара в верхней зоне, Дж/(кг · К).

Энтальпия парорастворной смеси после расширения

$$i_d = i'_d + r_d x,$$

где i'_d – энтальпия жидкости в верхней зоне реакционного объема, кДж/кг; r_d – удельная теплота парообразования в верхней зоне, кДж/кг.

Располагаемый тепловой напор

$$h = i'_c - i_d,$$

где i'_c – энтальпия жидкости в зоне закипания, кДж/кг.

Скорость пара при адиабатном расширении

$$\nu_d = \sqrt{2h + \nu^2_c},$$

где ν_c – начальная скорость циркулируемой в пристенном слое жидкости, м/с.

Скорость истечения парожидкостной смеси при адиабатном вскипании жидкости v рассчитывают по изменению энтальпии с учетом работы на преодоление трения [4]. Действительная скорость истечения потока v^* найдена по зависимости

$$v^* = \varphi \cdot v,$$

где φ = 0,84 – коэффициент скольжения фаз, находится по методике изложенной в работе [5].

Скорость движения частицы определяют по формуле [6]

$$\frac{U}{\nu} = 0{,}72\left[\frac{\nu^2}{g \cdot D} \cdot \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho_0}\right]^{0{,}14},$$

где U – скорость движения частицы, м/с; v – скорость движения потока, м/с; g – ускорение свободного падения, м/с^2; D – диаметр аппарата, м; ρ, ρ_0 – плотности твердой фазы и транспортируемого потока, кг/м^3.

Скорости движения и омывания частицы сплава ФС 90 Ба4 составляют U = 1,68 м/с, v = 2,19 м/с и, соответственно, для АГ5О5И5 U = 1,81 м/с, v = 2,3 м/с. Для неподвижной частицы сплава ФС 90 Ба4 v = 2,3 м/с.

По значению x_1 определяют скорость течения и интенсивность конвективной теплоотдачи на этом участке. Далее рассчитывают количество пара $x_к$, образующегося при циркуляции прилегающего к стенке слоя жидкости.

Во второй участок 2-3 поток входит с паросодержанием

$$x_2 = x_1 + x_k,$$

По величине x_2 находят значение S_2, а затем, как и в предыдущем случае, рассчитывают количество образующегося пара x_3.

Перед входом в третий участок 4-5 поток имеет паросодержание

$$x_4 = x_3 + x_f,$$

Далее зная величину x_4 находят значение S_4, а затем рассчитывают количество образующегося пара x_5.

Перед входом в четвертый участок 6-7 поток имеет паросодержание

$$x_6 = x_5 + x_u.$$

С увеличением числа участков, точность расчетов повышается, но при этом увеличивается количество вычислительных операций.

В данном случае при реагировании сплава ФС 90 Ба4 с раствором едкого натра 13,3 % трехступенчатый участок находится в интервале температур от 100 до 103 °С. Поперечный перепад температур между частицами и потоком составил 3 °С. При совмещении продольного и поперечного потока скорость выделения водорода составила 2,65·10^{-5} м^3/(м^2·с). Расчет базируется на термодина-

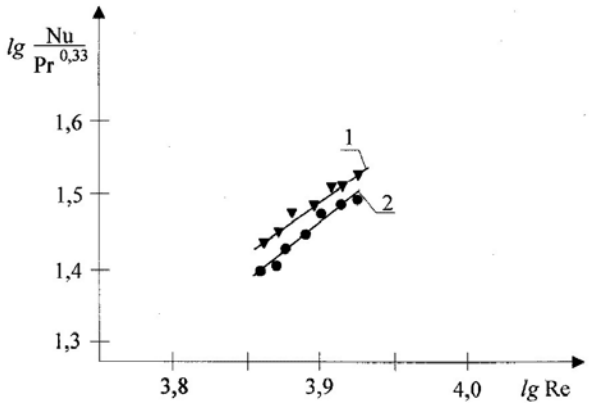

Рис.4 Зависимость коэффициентов теплоотдачи одиночной движущейся сферической частицы от числа Re подъемного потока для уравнений:
1 — Nu = 3,2·10^{-2} Re^{0,78} Pr^{0,33} (АГ5О5И5);
2 — Nu = 2,4·10^{-2} Re^{0,84} Pr^{0,33} (ФС 90 Ба4).

мике равновесных процессов. Отклонения расчетных значений скорости W от опытных не превышают 15 %.

Результаты опытов в кинетическом реакторе объемом $V_р = 1{,}13 \cdot 10^{-3} м^3$ представлены на рисунке 4. Расчеты выполнены на момент равный полупериоду реакции ($\alpha_г = 0{,}5$) t = 100 °С, Р > 0,5 МПа.

На рисунке 4 показано, что значения коэффициентов теплоотдачи при движущейся поверхности теплообмена (фракция $d = 1 \cdot 10^{-3}$ м) возрастают примерно в 2 раза для АГ5О5И5 и в 1,5 раза для ФС 90 Ба4. Максимальная скорость вытеснения водорода из воды для АГ5О5И5 составила $W = 7{,}14 \cdot 10^{-3}$ м^3/(м^2·с) [2], что более чем на два порядка превышает скорость выделения водорода сплавом ФС 90 Ба4. При повышении температуры для сплава активированного алюминия значение числа Рейнольдса увеличивается в 2 - 2,5 раза, что свидетельствует о высокой реакционной способности сплава АГ5О5И5 с водой.

ВЫВОДЫ

Таким образом, установлено влияние скоростей течения продольных и поперечных потоков на теплоотдачу при взаимодействии движущихся частиц активированного алюминия и сплава ферросилиция с добавками кальция и бария с водой. Структура поднимающегося потока изменяется по мере роста паросодержания от участка к участку. Расчет базируется на термодинамике равновесных процессов. Экспериментально установлено, что температурный напор, отображаемый гидродинамикой, является переменным. При учете трения находят предельно возможную скорость течения и тем самым более точно оценивают кинетическую энергию в общем балансе. Последнее обстоятельство дает возможность получить более достоверные коэффициенты теплоотдачи. Применение более дешевых сплавов ферросилиция с добавками бария позволит снизить стоимость производства водорода по сравнению со сплавами на основе алюминия и кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зипунников Н.Н., Трошенькин В.Б. Разработка процесса получения водорода из воды с использованием энероаккумулирующих веществ. – Харьков, 2008. – 23 с. (Препринт НАН Украины, Ин-т проблем машиностроения).
2. Трошенькин В.Б. Тепломассообмен при взаимодействии активированного алюминия с водой. Сб. научн. тр.: Вестник Харьк. политехн. ун-та, 1999. – Вып. 49. – С. 14-18.
3. Зипунников Н.Н. Тепломассообмен при взаимодействии сплава на основе кремния с водой / Інтегровані технології та енергозбереження. – 2008. – № 4. – С. 11-16.
4. Трошенькин Б.А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. – Киев: Наук. думка, 1985. – 174 с.
5. Кутателадзе С.С. Исследование турбулентных течений двухфазных сред. – Новосибирск, 1973 г. – 315 с.
6. Разумов И.М. Пневмо- и гидротранспорт в химической промышленности. (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии.) – М., «Химия», 1979. – 248 с.