

УДК 621.352: 546.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНОГО УТИЛИЗАЦИОННОГО ЦИКЛА В СОСТАВЕ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОТОННО-ОБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

© 2023 г. А. З. Жук, П. П. Иванов*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.10.2021 г.

После доработки 29.05.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Предложена математическая модель для металлгидридной установки, которая может быть использована для утилизации низкопотенциального тепла. В качестве примера источника низкопотенциального тепла рассмотрен топливный элемент типа НТ PEMFC с высокотемпературной протонно-обменной мембраной на основе полибензимидазола, легированного фосфорной кислотой, с диапазоном рабочих температур 120–200°C. При температурах около нижней границы рабочего диапазона металлгидридный утилизационный цикл выглядит предпочтительнее традиционного цикла Ренкина.

DOI: 10.31857/S0040364423010088

ВВЕДЕНИЕ

Принцип действия металлгидридных термосорбционных компрессоров основан на способности металлгидридов поглощать водород при низком давлении и выделять его при высоком. Поглощение водорода гидридообразующим материалом сопровождается выделением теплоты адсорбции, а выделение водорода – подводом теплоты десорбции. В процессе сжатия происходит преобразование тепла в потенциальную энергию сжатого водорода. Если замкнуть циркуляцию водорода расширительной машиной, преобразующей потенциальную энергию сжатого водорода в механическую работу, такую расширенную установку можно рассматривать как гидридную тепловую машину для преобразования тепла в механическую работу [1]. При использовании различных гидридообразующих материалов температурный режим гидридной машины может быть согласован с температурным режимом источников низкопотенциального тепла, например, выхлопных газов газотурбинных установок и двигателей внутреннего сгорания [2].

В настоящей работе представлена упрощенная модель металлгидридного утилизационного цикла, и с ее помощью исследована возможность повышения термодинамической эффективности топливного элемента с высокотемпературной протонно-обменной мембраной (НТ PEMFC) с диапазоном рабочих температур 120–200°C.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОГИДРИДНОГО ЦИКЛА УТИЛИЗАЦИИ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНОГО ТЕПЛА

Простейшая система нуль-мерных нестационарных дифференциальных уравнений для описания процессов сорбции/десорбции водорода металлической фазой выписана в [3]:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{Q}{V_{\max}}, \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{\rho_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} Q \Delta H + q_a \right) / (C_{p, \text{MH}} m_{\text{MH}}), \quad (2)$$

где X – относительная насыщенность металлгидрида водородом; T – температура металлгидрида (К); Q – объемный расход водорода (м³/с); m_{MH} – масса металла (кг); $C_{p, \text{MH}}$ – теплоемкость металла (Дж/(кг К)); V_{\max} – максимальная водородоемкость данной массы металла (м³); ρ_{H_2} , M_{H_2} – плотность (кг/м³) и молекулярный вес (кг/моль) водорода; ΔH – тепловой эффект реакции сорбции/десорбции (Дж/(моль H₂)); q_a – отвод/подвод тепла (Вт).

Равновесное давление в процессе десорбции в зависимости от температуры и насыщенности определяется уравнением Вант Гоффа

$$\frac{P_s}{P_0} = \exp \left[\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} + \varphi(X) \right],$$

где P_s – равновесное давление (МПа); P_0 – атмосферное давление (МПа); ΔS – энтропий-

ный эффект реакции сорбции/десорбции (Дж/(К моль)); R – универсальная газовая постоянная (Дж/(К моль)); $\varphi(X)$ – экспериментальная изотерма, которая приведена в [3] для сплава $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{4.8}$. Там же представлены все константы уравнений (1), (2), соответствующие эксперименту, приведена и величина гистерезиса – превышение давления абсорбции над давлением десорбции:

$$\ln \frac{P_{s,a}}{P_{s,d}} = \varphi_h,$$

где φ_h – гистерезис.

В работе [4] описан четырехтактный процесс работы металлгидридного термосорбционного компрессора, который в терминах системы уравнений (1), (2) можно идеализировать следующим образом:

1) водород изотермически сорбируется металлической фазой при низкой температуре T_1 , при этом относительная насыщенность металлгидрида в соответствии с уравнением (1) растет с X_1 до X_2 ;

2) металлгидрид нагревается при $X = X_2$ с низкой температуры T_1 до высокой температуры T_2 , что сопровождается сжатием водорода;

3) происходит десорбция водорода из металлгидрида при высокой температуре T_2 с отбором водорода высокого давления, при этом относительная насыщенность металлгидрида падает с X_2 до X_1 в соответствии с (1);

4) металлическая фаза охлаждается при $X = X_1$ и достигает первоначальной низкой температуры T_1 .

Особенность этого цикла в том, что все такты описываются только одним уравнением. Для тактов 1 и 3 – это уравнение (1), а для тактов 2 и 4 – уравнение (2), причем его упрощенная версия, потому что в этих тактах расход водорода равен нулю ($Q = 0$):

$$\frac{dT}{dt} = q_a / (C_{p,МН} m_{МН}).$$

В первом такте по мере роста насыщенности вдоль изотермы растет равновесное давление в металлгидриде. Оно максимально при $X = X_2$. Предположим, что для обеспечения процесса сорбции давление в хранилище водорода должно быть на 10% больше данного давления. Величина давления в хранилище P_1 важна, потому что в режиме преобразования тепла в механическую энергию десорбируемый в такте 3 водород возвращается в хранилище, отработав перепад давлений P_s/P_1 , например, в поршневой расширительной машине.

Металлгидридный термосорбционный компрессор вместе с устройством преобразования потенциальной энергии сжатого водорода в механическую энергию представляет собой тепловую

машину, основными характеристиками которой являются количество подводимого и отводимого тепла и производимой механической работы. Когда она выступает как утилизационный цикл в рамках совместной работы с другим процессом или с другой тепловой машиной, возникает вопрос о стационарном режиме гибридной установки при циклической работе металлгидридного устройства. В настоящей работе используется простейший подход к решению этого вопроса, когда мощностные характеристики термосорбционного цикла определяются делением количеств тепла и работы за цикл на продолжительность цикла. Практически квазистационарный процесс можно реализовать с помощью множества сдвинутых по фазе металлгидридных устройств.

Важнейшей выходной характеристикой термосорбционного компрессора в режиме утилизационного цикла являются TQ -диаграммы для источников и стоков тепла. Эти диаграммы, рассчитанные по предложенной модели с использованием констант и изотермы десорбции из [3], представлены на рис. 1. В режиме утилизационного цикла стоку тепла соответствует синий цвет – левая и верхняя стороны параллелограмма, а источнику – зеленый цвет – нижняя и правая стороны параллелограмма.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОТОННО- ОБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ (НТ РЕМФС)

Расчетная схема, соответствующая нуль-мерной термодинамической модели топливного элемента с высокотемпературной протонно-обменной мембраной (НТ РЕМФС), показана на рис. 2. Рабочие тела – топливо и окислитель на входе в топливный элемент (позиции 4, 3), остаток топлива и воздух, разбавленный продуктами окисления (в простейшем случае, когда топливо – водород, это водяной пар) (позиции 5, 6), характери-

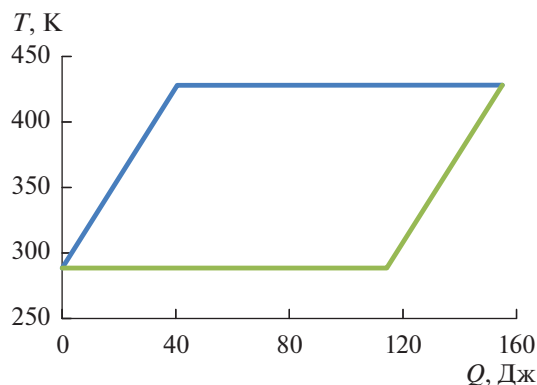


Рис. 1. TQ -диаграммы для источников и стоков тепла в металлгидридном цикле.

зуются расходом, температурой, давлением, энтальпией, энтропией и составом:

$$W \equiv \{m, T, p, h, s, [\text{состав}]\}. \quad (3)$$

Здесь W – идентификатор произвольного рабочего тела.

В рассматриваемой простой модели давление во всех точках схемы одинаково, температура равна рабочей температуре во всех точках, прилегающих к собственно топливному элементу (3–7 на рис. 2), и температуре окружающей среды в точках, отделенных от топливного элемента теплообменниками 1, 2, 8.

Закон сохранения массы реализуется следующими соотношениями:

$$W_m^3 = \alpha \sigma W_m^4, \quad (4)$$

$$W_m^{\text{H}_2} = k_F W_m^4, \quad (5)$$

$$W_m^{\text{O}_2} = \frac{M^{\text{O}_2}}{2M^{\text{H}_2}} W_m^{\text{H}_2}, \quad (6)$$

$$W_m^{\text{H}_2\text{O}} = W_m^{\text{H}_2} + W_m^{\text{O}_2}, \quad (7)$$

$$W_m^5 = (1 - k_F) W_m^4, \quad (8)$$

$$W_m^6 = W_m^3 - W_m^{\text{O}_2} + W_m^{\text{H}_2\text{O}}. \quad (9)$$

Здесь верхние индексы обозначают рабочие тела в соответствующих точках схемы (рис. 2), исключение – виртуальные (обменные) рабочие тела, обозначенные формулами молекулы; нижний индекс m и h – расход и энтальпия соответствующего рабочего тела; α – коэффициент избытка окислителя; σ – стехиометрический коэффициент; k_F – коэффициент использования топлива; M^{O_2} , M^{H_2} – молекулярные веса.

Закон сохранения энергии реализуется в определениях энтальпийного и энтропийного эффектов электрохимической реакции (ΔH и ΔS) и эффекта по функции Гиббса ΔG :

$$\Delta H = W_m^5 W_h^5 + W_m^6 W_h^6 - W_m^3 W_h^3 - W_m^4 W_h^4, \quad (10)$$

$$\Delta S = W_m^5 W_s^5 + W_m^6 W_s^6 - W_m^3 W_s^3 - W_m^4 W_s^4, \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (12)$$

Если каким-либо образом известна величина коэффициента нагрузки k , определяющего выходную электрическую мощность реакции по формуле

$$P^{\text{el}} = -k \Delta G, \quad (13)$$

то уравнений (3)–(13) и определения тепловой мощности реакции

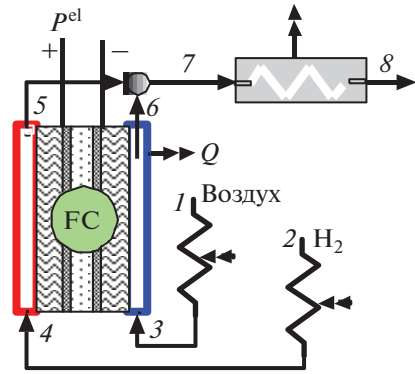


Рис. 2. Расчетная схема НТ PEMFC.

$$Q = \Delta H - P^{\text{el}} \quad (14)$$

достаточно для расчета термодинамической эффективности процессов преобразования энергии в гибридных схемах, частью которых может являться схема топливного элемента типа НТ PEMFC (рис. 2). В этом случае термодинамический КПД η_T и электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической реакции E_0 непосредственно в расчетах не участвуют:

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H}, \quad (15)$$

$$E_0 = \frac{-\Delta G M^{\text{H}_2}}{2F k_F W_m^3}.$$

Естественный источник получения информации о величине коэффициента нагрузки k – это экспериментальные работы, где обязательно приводятся вольт-амперные характеристики конкретного типа топливного элемента, из которых можно выбрать характерные значения плотности тока j и рабочего напряжения ячейки V_c . В этой ситуации по ЭДС определяется k :

$$k = V_c / E_0,$$

и проводится термодинамический анализ с помощью уравнений (3)–(14).

Значение коэффициента нагрузки k для выполнения термодинамического анализа по изложенному алгоритму может быть получено также с помощью физического моделирования топливного элемента. По результатам работы [5] коэффициент нагрузки для высокотемпературного топливного элемента с протонно-обменной мембраной в температурном диапазоне 403–463 К можно аппроксимировать линейной функцией температуры

$$k = 0.58 - 0.001(T - 403). \quad (16)$$

ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ С ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ И С УТИЛИЗАЦИОННЫМ БЛОКОМ

Доля энтальпийного эффекта электрохимической реакции, которая преобразуется в электричество, равна, согласно (13) и (15), $k\eta_T$. Для реакции водорода с кислородом термодинамический КПД η_T довольно высок, около 0.9. Но, имея в виду значения коэффициента нагрузки (16), можно сказать, что топливный элемент с высокотемпературной протонно-обменной мембраной генерирует электрическую и тепловую мощность приблизительно пополам, и поэтому есть смысл заниматься утилизацией этого тепла. Ситуация с низкотемпературными PEMFC другая, так как генерируемое тепло просто записывается в разряд потерь вследствие слишком низкой температуры, по крайней мере, с точки зрения производства электроэнергии.

Расчетная схема НТ PEMFC на рис. 2 показывает теплообменники на линиях подвода топлива и окислителя – 2–4 и 1–3. Они получают тепло от охлаждения продуктов сгорания в теплообменнике 7–8. Термодинамическая модель рассмотрена выше при постоянной температуре, поэтому температура топлива и окислителя на входе в ячейку должна быть равна рабочей температуре реакции. Это значит, что температура продуктов сгорания на входе в теплообменник 7 должна быть выше рабочей температуры на величину больше минимального температурного напора. Расчеты показывают, что минимальный температурный напор 35 К обеспечивается снижением коэффициента использования топлива с 1 до приблизительно 0.95 и дожиганием остатка топлива при смешении в точке 7 с потоком окислителя.

Оптимизация гибрида “топливный элемент с утилизационным блоком” производится с помощью суммарных TQ -диаграмм для источников и стоков тепла. Основной сток тепла в этой системе происходит в утилизационный блок. Увеличивая расход рабочего тела в утилизационном блоке, можно двигать абсциссы диаграммы стока вправо в стремлении принять больше тепла от источников. Но надо соблюдать условие, чтобы минимальный температурный напор между суммарными TQ -диаграммами для источников и стоков тепла был не меньше заданной величины (здесь 35 К).

На рис. 3 представлены суммарные TQ -диаграммы источников и стоков тепла для схем утилизации тепла от топливного элемента паротурбинным блоком (1, 3) и металлгидридным утилизационным блоком (2, 4). Паротурбинный блок является наиболее традиционным компонентом гибридных энергетических установок. К тому же имеются хорошие программы аппроксимации теплофизических свойств воды и водяного пара, необходимых для расчета цикла Ренкина [6].

Левые наклонные и горизонтальные участки диаграмм одинаковы для обоих вариантов, причем диаграммы эквидистантны по температурной оси. Металлогидридный блок участвует в формировании TQ -диаграммы источников, поэтому кривая 2 уходит вправо относительно кривой 1, которая сформирована исключительно в пределах схемы рис. 2. Благодаря регулярному характеру диаграмм на рис. 1 эквидистантность диаграмм 2 и 4 сохраняется и на этом участке. В случае цикла Ренкина правая наклонная часть диаграммы стоков складывается из нагрева реагентов и воды до точки кипения. Здесь производные диаграмм 1 и 3 сильно отличаются, и минимальный температурный напор между диаграммами образуется в правой нижней части рисунка в процессе управления абсциссами диаграммы стоков с помощью расхода рабочего тела турбины.

На рис. 4 металлгидридный утилизационный цикл сравнивается с циклом Ренкина по КПД и по

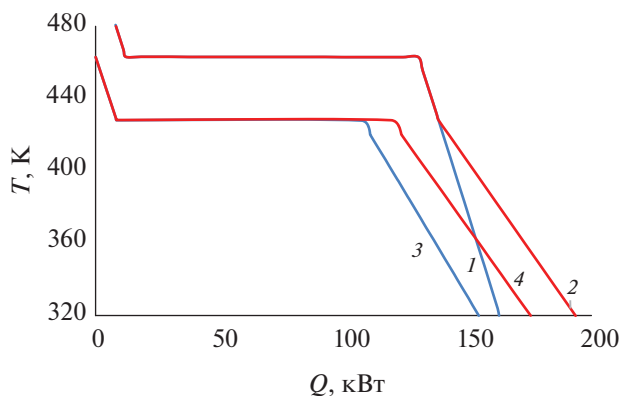


Рис. 3. Суммарные TQ -диаграммы источников и стоков тепла для паротурбинного (1, 3) и металлгидридного (2, 4) утилизационных циклов.

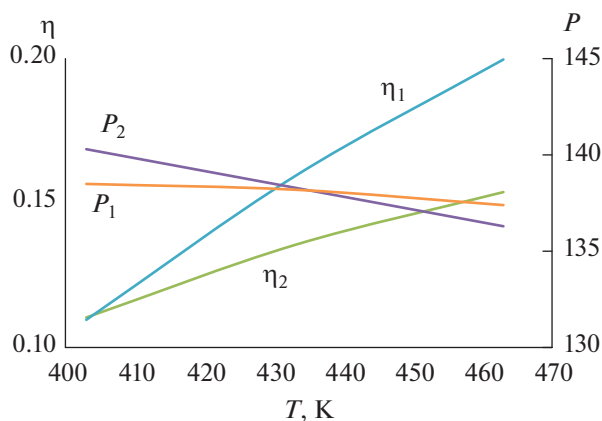


Рис. 4. Зависимости КПД утилизационного цикла и мощности гибридной энергетической установки от температуры; индекс 1 – цикл Ренкина, 2 – металлгидридный утилизационный цикл.

суммарной мощности гибридной энергетической установки с топливным элементом НТ PEMFC в диапазоне температур 403–463 К. Сравнение неоднозначно. Хотя КПД металлгидридного цикла h_2 меньше КПД цикла Ренкина h_1 , суммарная мощность гибридной энергетической установки в области меньших температур больше для варианта с металлгидридным утилизационным циклом P_2 . А эта область как раз оптимальна для топливного элемента рассматриваемого типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана одномерная математическая модель для металлгидридной установки, преобразующей тепло в механическую энергию, которую можно рассматривать как блок утилизации низкопотенциального тепла. В модели использованы свойства конкретного гидридообразующего сплава $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{4.8}$.

В качестве примера источника низкопотенциального тепла рассмотрен топливный элемент типа НТ PEMFC с высокотемпературной протонно-обменной мембраной на основе полибензимидазола, легированного фосфорной кислотой, с диапазоном рабочих температур 120–200°C. TQ -диаграмма источника тепла для согласования с TQ -диаграммой стока тепла в металлгидридный утилизационный цикл рассчитывается с помощью термодинамической модели НТ PEMFC. Несмотря на то что металлгидридный цикл имеет КПД меньше, чем КПД традиционного цикла Ренкина, при тем-

пературах около нижней границы рабочих температур топливного элемента он выглядит предпочтительнее. Это важно с учетом того обстоятельства, что рассматриваемый тип топливного элемента имеет максимальный КПД именно на нижней границе рабочего диапазона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А.* Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L. № 6. С. 34.
2. *Ткач М.Р., Тимошевский Б.Г., Доценко С.М., Галынкин Ю.Н.* Утилизация низкопотенциального тепла ДВС 9G80 ME металлгидридной установкой непрерывного действия // Двигатели внутреннего сгорания. 2014. № 1. С. 35.
3. *Blinov D.V., Borzenko V.I., Dunikov D.O., Romanov I.A.* Experimental Investigations and a Simple Balance Model of a Metal Hydride Reactor // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 33. P. 19361.
4. *Бочарников М.С.* Разработка и исследование металлгидридных компрессоров водорода высокого давления для систем аккумуляции энергии. Дис. ... канд. техн. наук. Черноголовка: Ин-т проблем хим. физики РАН, 2019.
5. *Иванов П.П.* Термодинамическое и физическое моделирование высокотемпературного топливного элемента с протонно-обменной мембраной // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 933.
6. *Александров А.А., Григорьев Б.А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во МЭИ, 1999. 168 с.