

ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРИДА

Чернов И.А.*, Габис И.Е.⁽¹⁾

Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра
РАН, Пушкинская 11, Петрозаводск, 185910, Россия

⁽¹⁾ НИИ Физики им. В.А. Фока, Санкт-Петербургский Гос. Университет, 198504, Россия

* Fax: 814 2 76 63 13

E-mail: chernov@krc.karelia.ru

Введение

Гидридные технологии весьма перспективны с точки зрения задач хранения водорода. Кинетика поглощения водорода гидридообразующими материалами интенсивно изучается. Математическое моделирование способно помочь пониманию механизмов гидрирования и оценить кинетические параметры.

Результаты работы иллюстрируются на примере гидрида урана. Мы работали с экспериментальными данными, любезно предоставленными проф. Дж. Блохом, Израиль [1]. Это кривые поглощения водорода порошком урана при последовательных циклах гидрирования. Постоянное давление было близким к равновесному, что позволило поддерживать температуру постоянной (370К). Регистрировалось падение давления как функция времени.

Поглощение водорода порошком урана обусловлено одновременными реакциями сорбции, десорбции, диффузии через корку гидрида к границе раздела фаз и формирования гидрида.

Таким образом, модель имеет форму краевой задачи для уравнения диффузии с подвижной границей, с условием типа Стефана на ней, и нелинейными граничными условиями на поверхности. Эта модель, а также результаты приближения экспериментальных данных модельными кривыми и оценки параметров, представлены в докладе.

Общие предположения

Частицы уранового порошка имеют различные формы и размеры. Мы выбрали две формы для аппроксимации реальных частиц: сферу и цилиндр (цилиндры длинные и тонкие, так что можно пренебречь вкладом торцов).

Плотность урана (18.9г/см^3) почти вдвое больше плотности UH_3 (10.9г/см^3). Размер частиц убывает от цикла к циклу, но в пределах цикла предполагаем размер неизменным.

В эксперименте фиксировалось относительное падение давления. В [1] предполагается, что оно равносильно доле объема новой фазы. Мы предполагаем, что оно равносильно относительному количеству поглощенного водорода. Очевидно, водород может растворяться в UH_3 и диффундировать там. Равновесная кон-

центрация в U очень мала по сравнению с UH_3 , поэтому ею пренебрегаем. Диффузия в UH_3 много ниже, чем в уране U. Поэтому полагаем диффузию в U быстрой: весь водород, что растворился, быстро доставляется к границе раздела фаз и расходуется на образование гидрида. Поэтому концентрация на границе постоянная и равна стехиометрической. Закон сохранения на границе раздела фаз приводит к дополнительному условию типа Стефана.

На поверхности частицы баланс потоков: сорбция минус десорбция есть диффузия. Так как десорбция квадратична по концентрации, имеем нелинейное граничное условие III рода.

Мы предполагаем наличие сферической или цилиндрической симметрии, т.е. концентрация зависит только от одной пространственной координаты: радиуса в соответствующей системе. При этом предположении уравнение диффузии становится одномерным.

Модель

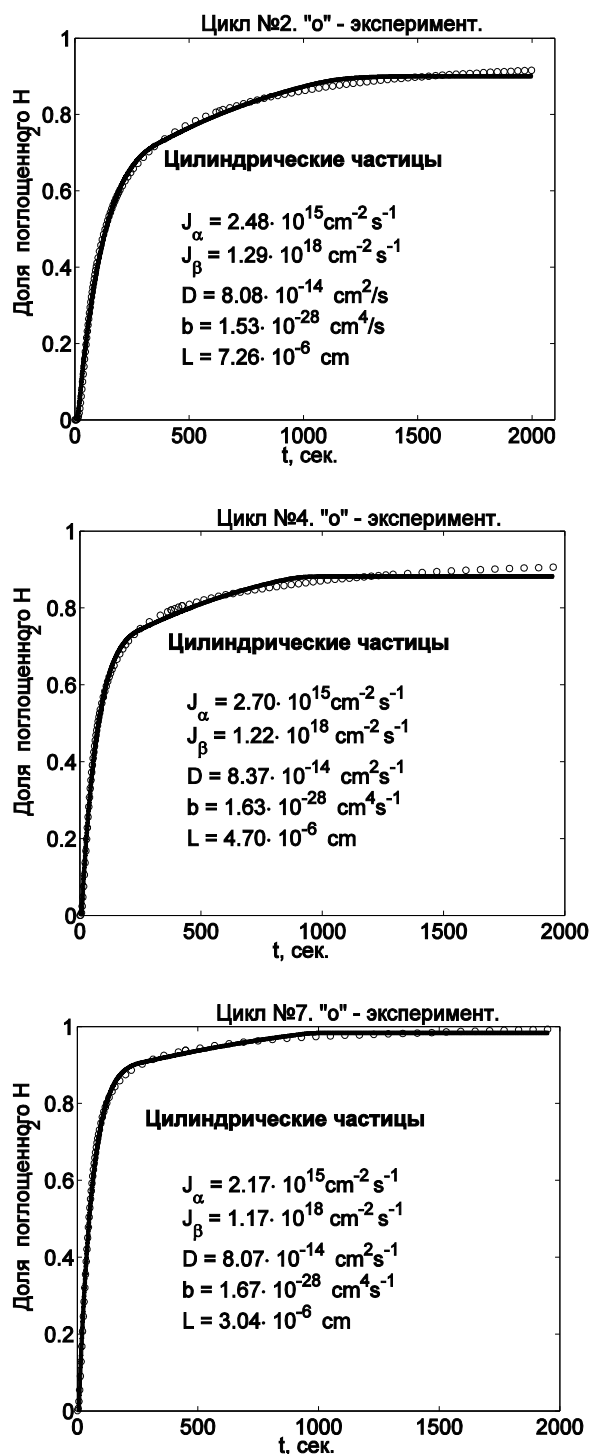
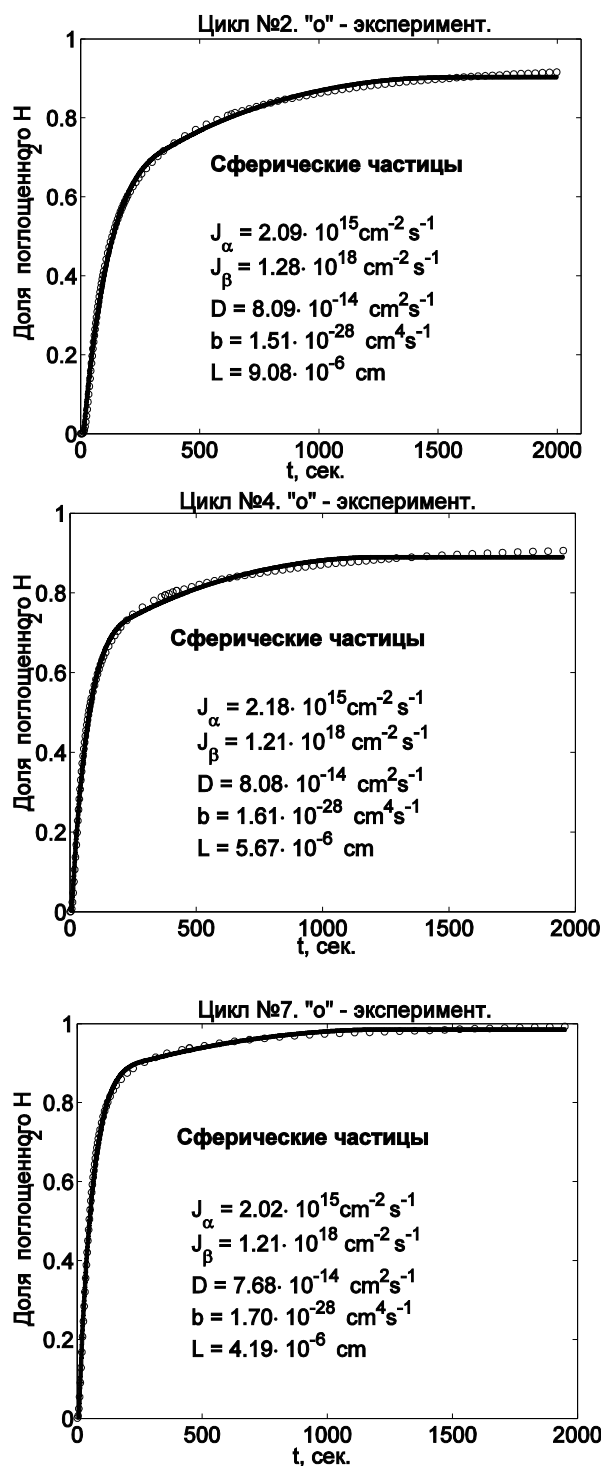
Процесс гидрирования частицы порошка урана состоит из трех стадий:

1. Образование корки. Появляются и растут зародыши гидрида. Водород поглощается поверхностями урана и гидрида, пока вся поверхность не заполнится зародышами. Мы моделируем их симметричными геометрическими объектами. При этом зависимость количества поглощенного водорода от времени получается в явной форме, как решение простого обыкновенного дифференциального уравнения.
2. Рост корки. Водород поглощается поверхностью гидрида, медленно диффундирует к границе раздела фаз и расходуется на образование новой фазы, утолщая корку. Процесс описывается упомянутой выше краевой задачей для одномерного уравнения диффузии в сферической или цилиндрической системе координат.
3. Финальное насыщение. Когда гидрид заполнит весь объем частицы, концентрация в UH_3 будет расти до равновесного уровня.

Результаты

Мы представляем несколько аппроксимаций экспериментальных кривых модельными. Параметры приведены на картинках.

D : диффузия в UH_3 ; b : десорбция из UH_3 ; J_α , J_β : плотности потоков поглощения U и UH_3 ; L : радиус частицы.



Выводы

Совпадение кривых неплохое, причем параметры меняются мало; поэтому мы надеемся, что оценки параметров достаточно надежны.

Мы благодарим проф. Дж. Блоха за предоставленные экспериментальные данные.

Литература

1. Bloch J. The hydriding kinetics of activated uranium powder under low (near equilibrium) hydrogen pressure. Journal of Alloys and Compounds 2003;361:130–137.