

УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРИДНЫХ ТЕПЛОВЫХ УСТРОЙСТВ

Шанин Ю.И. *

ФГУП «НИИ НПО «Луч»

Железнодорожная, 24, Подольск, Мо, Россия, 142100

* e-mail: syi@luch.podolsk.ru; tel./fax: 7(0967)634582

Введение

Применение гидридных тепловых машин (ГТМ – гидридный тепловой насос (ГТН), холодильник, теплотрансформатор, компрессор, аккумулятор водорода) оправдано там, где имеются источники низкопотенциальной энергии или не используется большое количество отработанного тепла. Системы водород-металлогидрид также способствуют улучшению экологической обстановки и внедрению более чистых водородных технологий.

Результаты и обсуждение

Процедура создания тепловой машины и увеличения ее эффективности, основанной на периодической циркуляции водорода, требует детальной информации о методах расчета равновесных P - C - T (давление-концентрация-температура) характеристик, термодинамических, теплофизических (коэффициенты удельной теплопроводности и теплопередачи в зависимости от температуры и давления) и кинетических свойствах гидридов. Подход к проектированию ГТН, как частному виду ГТМ, может быть разбит на три составных части [1]:

- Проектирование гидридов (определение зависимостей P - C - T , термодинамических и кинетических свойств);
- Проектирование реакторных сорберов (повышение и оптимизация теплопроводности, обеспечение газопроницаемости, согласование процессов теплопередачи между теплоносящими средами, согласование потоков тепла и массы и пр.);
- Проектирование тепловой системы (двойной, тройной, многоблочный ГТН) – анализ динамики работы теплового насоса, оптимизация цикла и других параметров.

В тепловых установках с использованием гидридов эффективность ее работы (КПД, количество тепла (или холода) и тепловая мощность) зависит от количества водорода, участвующего в реакции. Количество запасаемого сплавом водорода характеризуется P - C - T зависимостью, которая получается эмпирически. Имеются также предложения по расчетному получению единого графика зависимости между изотермической концентрацией водорода C и равновесным давлением P_{eq} с помощью уравнения Ленгмюра с шестью постоянными, а также уравнения на основе

функции свободной энергии твердого раствора сплава.

В периодически действующих циклических установках важно использовать гидридные системы с максимальным содержанием активного водорода. Чрезвычайно важны вопросы выявления новых гидридных материалов с точки зрения соотношения цен и эффективности. Концентрация активного водорода зависит от гистерезиса $F_h = P_d/P_a$, наклона плато $F_s = \ln(P_{C1}/P_{C2})/(C_1 - C_2)$. Например, количество водорода обратно пропорционально F_s и может уменьшиться втрое при изменении F_h с 0.9 до 0.6.

Коэффициент преобразования (английская аббревиатура – COP =(полезное тепло)/(затраченное тепло)) зависит от содержания активного водорода, общей теплоемкости системы и тепловых уровней работы устройства (температуры T_h , T_m , T_l). Так, например, при увеличении коэффициента конструкции (K_k =вес сорбера/вес гидрида) с 0.4 до 1.5 COP может уменьшиться вдвое.

Продолжительность цикла определяется как время, требуемое для реакции гидрирование-дегидрирование в парной гидридной системе. Оно определяет тепловую мощность ГТН. Длительность цикла зависит от кинетики реакций гидрирования, теплопередачи между нагреваемой и охлаждающей средой, теплопроводности гидридных слоев. Кинетика реакций пропорциональна разнице динамических давлений водорода в сорберах ГТН и константам химической реакции гидрирования. Отношение динамических давлений регулируется характеристиками теплоотдачи в слоях металлогидридных частиц (теплоотдача гидридного слоя зависит от его эффективной удельной теплопроводности) и связано с суммарным коэффициентом теплопередачи системы сорбер-теплообменник. Кинетику реакций сорбции может характеризовать модифицированная постоянная скорости, как функция температуры в изобарном процессе [1]. Количество переносимого водорода уменьшается по времени стадий цикла экспоненциально и характеризуется быстрым изменением в начальные моменты времени и плавным спадом на основном отрезке времени («хвосты»). С уверенностью можно сказать, что в ГТН динамику переноса водорода (а, следовательно,

время процесса и выходную мощность) определяет коэффициент теплопередачи гидридных слоев и их отношение для слоев различных гидридов. Средняя мощность в цикле имеет оптимум по времени цикла.

Количество активного водорода, циркулирующего в ГТН (обычно 0.6-1.2 масс. %), имеет оптимум в зависимости от количества заряженного в ГТН водорода (в безвентильной системе сорберов - в зависимости от начального давления водорода в сорберах). Эта закономерность наблюдается экспериментально и подтверждена компьютерным моделированием [2]. С т.з. улучшения тепло- и массообменных процессов и минимизации веса конструкции сорберов выгодно работать на уровне давлений водорода от атмосферного до 30-50 атм.

Важной характеристикой для эффективности ГТМ является мощность сплава, т.е. мощность, отнесенная к массе сплава гидрида. Достигнутое на сегодня значение в среднем за цикл составляет 40-100 Вт/кг. При укорачивании цикла эта величина растет, но до достижения конкурентоспособной (по сравнению с другими тепловыми машинами подобного типа) величины в 1000 Вт/кг [3] необходимо кардинально увеличить количество активного водорода, увеличить эффективную теплопроводность гидридного слоя и оптимизировать работу системы сорбер-теплообменник. При этом длительность полного цикла оценивается ~ в 3-6 минут.

Количество активного водорода зависит от изменения температурных уровней ГТН: оно увеличивается с ростом T_h и T_l и с уменьшением T_m (холодильный цикл ГТН). Причем влияние T_l и T_m незначительно (зависимости имеют пологий вид в широком интервале температур), влияние T_h более существенно до определенной температуры, после достижения которой количество полезного водорода растет незначительно, а изменение COP проходит через максимум. Можно определить предельные уровни температур, при которых цикл становится невозможным.

Расширение уровней рабочих температур (T_h и T_l) от среднего уровня T_m возможно при использовании многоступенчатых тепловых насосов [4]. При этом в цикле теплоповышения может быть получен перегретый пар на уровне 120-150°C [5], а в цикле холодильника температуры на уровне минус 20-40°C. Применение теплоповышающих циклов более предпочтительно из-за быстрой кинетики реакций и высоких характеристик мощности. Достигнутая эффективность (отношение выделенной энергии к затраченной) ГТМ приблизительно вдвое ниже по сравнению с обычными устройствами компрессионного типа (для теплоповышения ≈ 2.7 против ~ 5.0).

Теплопроводность порошковых гидридных слоев невелика (~ 0.5 Вт/(м·К)) и поэтому эффективны только тонкие порошковые слои (не более 3 мм). Путем введения в слои высокотемпературной матрицы (сплошной - пластины, ребра, гофры; пористой - пенометаллы, спеченные порошки, микрокапсулированные металлом гидриды, компаунды) удастся поднять коэффициент эффективной теплопроводности до 10-18 Вт/(м·К). При этом необходимо стремиться снизить долю теплопроводного материала в гидридном слое (а в идеале - оптимизировать ее) не в ущерб теплопроводности для достижения большей заполняемости сорбера гидридом и повышения удельного энерговыделения, а значит и эффективности.

Эффективность системы характеризуется содержанием активного водорода и мощностью сплава. «Улучшить» гидрид с т.з. увеличения эффективности ГТМ означает:

- Увеличить емкость по водороду (аккумулятор водорода, компрессор, ГТН);
- Увеличить количество активного водорода в гидридной системе (ГТН);
- Уменьшить гистерезис и наклон плато давления $P-C$.

Выводы

В современных условиях для существенного улучшения характеристик ГТМ необходимо емкость гидрида по водороду поднять минимум в 2 раза (с 1.5 до 3.0-3.5 мас. % для диапазона рабочих температур близких к комнатной).

Литература

1. Suda S. Energy conversion systems using metal hydride – Z. für Physikalische Chemie Neue Folge. 1989, Bd.164, S. 1463-1474.
2. Shanin Y.I. Simulation of operation heat or cold-making unit with hydride pump. In: Veziroglu T.N., Zaginichenko S.Y., Schur D.V., Baranowski B., Shpak A.P., Skorokhod V.V. editors/ Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. NATO science series. Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. – Kluwer Academic Publishers. Vol. 172, 2004. P.233-242.
3. Ron M., Josephy Y. Optimization of a hydrogen heat pump Z. für Physikalische Chemie Neue Folge. 1989, BdS.1463-1474.
4. Шанин Ю.И. Выбор гидридов для двухступенчатых металлгидридных химических тепловых насосов. - В сб. тезисов 5-ой конференции "Водородное материаловедение и химия гидридов металлов", ICHMS'97. Украина, Ялта, 02-08 сентября 1997, с.256.
5. Suda S. Experimental evaluation of heat pump performance in connection with metal hydride properties.- J. Les.-Com. Met., 1991. V.104, pp.211-222.