

МОДЕЛЬ ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОЙ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ПОЛИДИСПЕРСНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

О. М. Надежина, А. В. Стеньгач, А. А. Селезнев

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров

Введение

Изучение кинетики сорбции изотопов водорода полидисперсными материалами методом математического моделирования является актуальной задачей при выборе оптимальных режимов ряда технологических процессов.

В работе рассмотрена физико-математическая модель кинетики сорбции изотопов водорода полидисперсными материалами в диффузионном приближении. Для каждого характерного размера частиц твердой фазы кинетика сорбции рассчитывается на основе решения дифференциального уравнения диффузии водорода в твердом теле, при этом коэффициент диффузии зависит от температуры. С учетом функции распределения частиц по размерам, получена связанная система уравнений, описывающая сорбцию водорода полидисперсным материалом. Показано, что для рассмотренных материалов реализуется «эстафетный» механизм сорбции водорода.

Разработанная модель позволяет рассчитать влияние особенностей функции распределения частиц по размерам на кинетику сорбции, определить время индукции и полное время сорбции водорода.

Физическая постановка задачи

Рассмотрим физико-математическую постановку для задачи описания сорбции изотопов водорода полидисперсными материалами. Будем полагать, что реагирующее вещество (металл или частично насыщенный гидрид металла) находится в твердом состоянии и представляет собой совокупность сферических частиц с заданной функцией распределения по размерам. К данной совокупности частиц подводится водород, причем доставка водорода к поверхности частиц не является лимитирующей стадией. Реакция гидрирования металла является экзотермической. Будем также полагать, что характерное время установления теплового равновесия в рассматриваемой совокупности частиц много меньше характерного времени реакции, и что вся система находится в адиабатических условиях.

Двумерные расчеты процесса гидрирования отдельной частицы металла (с учетом температурной зависимости коэффициента диффузии атомов водорода в кристаллической решетке) показали наличие времени индукции для реакции сорбции. При этом характер зависимости температуры от времени

для частицы очень похож на температурные зависимости, наблюдаемые в процессах воспламенения (рис. 1). Поэтому далее при рассмотрении процесса сорбции водорода частицами металла будем использовать терминологию теории воспламенения.

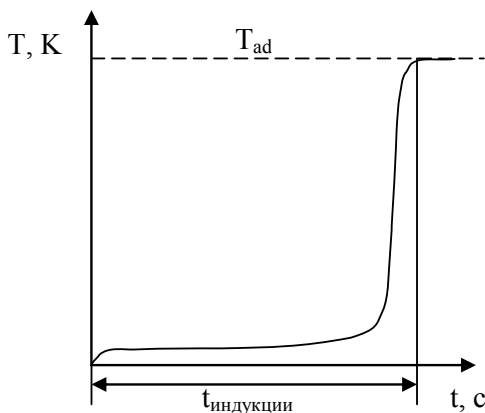


Рис. 1. Характерная зависимость температуры гидрируемой частицы металла от времени

Учитывая существенную зависимость времени индукции реакции поглощения водорода от радиуса частицы, можно предположить, что при иницировании реакции в совокупности частиц различного размера, возможен «эстафетный» механизм. Качественно этот физико-химический механизм иницирования можно представить следующим образом:

1. Первоначально воспламеняются (и сгорают) самые мелкие частицы, далее воспламеняются и сгорают частицы последовательно по возрастанию размеров.

2. После воспламенения (и сгорания) частиц в рассматриваемой размерной группе тепло от сгорания частиц равномерно распределяется на все окружающие частицы;

3. Соответственно, каждая последующая размерная группа частиц имеет собственную начальную температуру иницирования, которая определяется сгоранием всех частиц предыдущих размерных групп;

4. Суммарное время реакции поглощения водорода определяется суммой времен иницирования и сгорания частиц в каждой рассматриваемой размерной группе.

Графически рассматриваемый механизм иницирования показан на рис. 2.

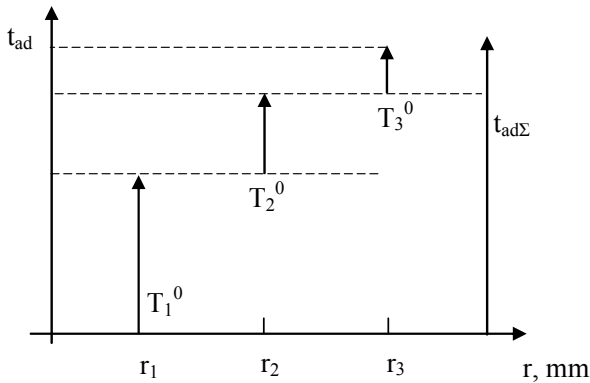


Рис. 2. Условная диаграмма распределения адиабатического времени индукции для частиц различного размера ($T_{1,2,3}^0$ – начальная температура инициирования соответствующей группы частиц)

Основные уравнения модели

Рассмотрим возможную математическую формализацию рассматриваемой модели диффузионно-контролируемой кинетики сорбции. Для простоты изложения используем дискретное представление функции распределения частиц по размерам.

В предположении мгновенного образования гидридной фазы при диффузии атомов водорода в индивидуальной частице металла уравнение для температуры частицы и концентрации атомов водорода в твердой фазе можно записать в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla J_N = 0, \quad (1)$$

$$\langle \rho C_V \rangle \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla J_q = \frac{1}{2} \Delta h_X \frac{\partial C}{\partial t}.$$

Выражение для потоков J_N , J_q и коэффициента диффузии D , соответственно, имеют вид:

$$J_N = -D \nabla C,$$

$$J_q = -\lambda \nabla T, \quad (2)$$

$$D = D_0 e^{-E/RT}.$$

Система уравнений (1) замыкается граничными и начальными условиями вида:

$$r = r_0, \quad C = C_m, \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial r} = -\alpha (T - T_0),$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad (3)$$

$$t = 0, \quad C = C_1, \quad 0 \leq r < r_0,$$

$$t = 0, \quad T = T_0, \quad 0 \leq r < r_0.$$

В уравнениях (1), (2) и граничных условиях (3) приняты следующие обозначения: C – концентрация атомов водорода в рассматриваемой индивидуальной частице гидрида металла, [моль/см³], D – коэффициент диффузии атомов водорода в объеме частицы [см²/с], $\langle \rho C_V \rangle$ – среднее значение произведения плотность на удельную теплоемкость частицы гидрида металла, T – температура частицы гидрида металла [К], λ – коэффициент теплопроводности гидрида металла [Вт/см·К], Δh_X – теплота образования дигидридной фазы [Дж/моль(H₂)], C_m – максимальное значение концентрации атомов водорода в твердой фазе гидрида металла, r_0 – радиус частицы гидрида металла, T_0 – начальная температура частицы гидрида металла.

При постоянной концентрации водорода на поверхности частицы твердой фазы диффузию атомов в индивидуальной частице можно описать уравнением диффузии (4) с граничными условиями (5):

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D\Delta C = 0, \quad (4)$$

$$r = r_0, \quad C = C_m,$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad (5)$$

$$t = 0, \quad C = C_1, \quad r_0 < r \leq 0,$$

где C – концентрация изотопов водорода в объеме частицы, D – коэффициент диффузии.

Средняя концентрация изотопов водорода по объему частицы определяется соотношением:

$$\langle C \rangle = \frac{1}{V} \int_0^{r_0} C(r) dV \equiv \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} C(r) r^2 dr. \quad (6)$$

С использованием метода усреднения уравнение для изменения среднего значения концентрации $\langle C \rangle$ можно записать в виде [1, 2]:

$$\frac{d\langle C \rangle}{dt} = \frac{S}{V} \frac{D\lambda_D}{r_0} (C_m - \langle C \rangle),$$

или с учетом сферичности частиц:

$$\frac{d\langle C \rangle}{dt} = \frac{3D\lambda_D}{r_0^2} (C_m - \langle C \rangle), \quad (7)$$

где λ_D – собственное значение краевой задачи

$$\Delta_x C - \lambda_D C = 0,$$

$$x = 1, \quad C = C_m,$$

$$x = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0,$$

$$\Delta_x \equiv \frac{d^2}{dx^2}, \quad x = \frac{r}{r_0}.$$

Далее в уравнении (7) опускаем знак усреднения $\langle \rangle$ и буквой C обозначаем среднее значение концентрации атомов водорода в объеме частицы гидрида металла. Соответственно, уравнение (7) можно записать в виде

$$\frac{dC}{dt} = \frac{3D}{\xi r_0^2} (C_m - C), \quad (8)$$

где $\xi = 1/\lambda_D$.

Используя безразмерную переменную степень превращения $Z = \frac{C - C_1}{C_m - C_1}$ и параметр $X_0 = \frac{C_m - C_1}{C_m}$, который представляет начальную долю реакционно-способных атомов металла в частицах твердой фазы гидрида металла, уравнение (8) можно записать в виде:

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{3D}{\xi r_0^2} (1 - Z), \quad (9)$$

$$t = 0, \quad Z = 0.$$

Среднее значение концентрации водорода в частицах гидрида через переменную Z определяется выражением

$$C = C_1 + Z(C_m - C_1) = C_1 + X_0 C_m Z. \quad (10)$$

Соответственно, производные по времени для переменных C и Z связаны соотношением

$$\frac{dC}{dt} = X_0 C_m \frac{dZ}{dt}. \quad (11)$$

Уравнения для изменения температуры всей массы рассматриваемой совокупности частиц M_Σ , очевидно, имеет вид:

$$\langle M_\Sigma C_V \rangle \frac{dT}{dt} = \frac{1}{2} \Delta h_x J_{x\Sigma}, \quad (12)$$

$$J_{x\Sigma} = \sum_{i=1}^N n_i J_{xi}, \quad (13)$$

Δh_x – теплота образования дигидридной фазы [Дж/моль(H_2)]; n_i – число реагирующих частиц радиусом r_i в массе частиц M_Σ ; J_{xi} – скорость поглощения изотопов водорода частицей радиусом r_i . [моль(Н)/с]; C_V – удельная теплоемкость частиц гидрида металла [Дж/г×К].

Для сферических частиц выражение для n_i , очевидно, имеет вид:

$$n_i = \frac{3m_i}{4\pi r_i^3 \rho} M_\Sigma \quad (14)$$

или

$$\frac{n_i}{M_\Sigma} = \frac{3m_i}{4\pi r_i^3 \rho}. \quad (15)$$

r_i – радиус частиц в i -той группе; m_i – массовая доля частиц гидрида металла с радиусом r_i , ρ – плотность частицы гидрида металла.

Скорость поглощения водорода индивидуальной частицей металла, определяется выражением:

$$J_{xi} = V_i \frac{dC_i}{dt},$$

или с учетом соотношения (11)

$$J_{xi} = V_i X_0 C_m \frac{dZ_i}{dt} = \frac{V_i X_0 C_m 3D(T)}{\xi r_i^2} (1 - Z_i). \quad (16)$$

Учитывая выражение для объема сферы

$$V_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3,$$

из (16) получаем:

$$J_{xi} = \frac{4\pi X_0 C_m D(T) r_i}{\xi} (1 - Z_i). \quad (17)$$

Используя безразмерные переменные и параметры, принятые в теории теплового взрыва и разложение экспоненты по Франк-Каменецкому [3], уравнение (12) для изменения температуры всей совокупности частиц можно записать в виде:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{3}{\xi} \theta_{ad} e^\theta \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{x_i^2} (1 - Z_i). \quad (18)$$

В уравнении (18) используются следующие безразмерные переменные и параметры, принятые в теории теплового взрыва:

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0), \quad \theta_{ad} = \frac{E}{RT_0^2} (T_{A\Sigma} - T_0),$$

$$D(T) = D_0 e^{-E/RT} = D_0 e^{-E/RT_0} e^{\frac{\theta}{1+U_x \theta}} \cong D_0 e^{-E/RT_0} e^\theta,$$

$$U_x = \frac{RT_0}{E}, \quad t_D^0 = \frac{r_0^2}{D_0 e^{-E/RT_0}}, \quad x_i = \frac{r_i}{r_0}, \quad \tau = \frac{t}{t_D^0},$$

где r_0 – характерный радиус, выбранный для обезразмеривания пространственной координаты, $T_{A\Sigma}$ – адиабатическая температура после полного насыщения всей совокупности рассматриваемых частиц.

Соответственно, уравнения для безразмерных средних значений концентраций атомов водорода в частицах i -ой группы, имеют вид:

$$\frac{dZ_i}{d\tau} = \frac{3}{\xi x_i^2} e^\theta (1 - Z_i). \quad (19)$$

Учитывая значение параметра $\xi = 1,5 / \pi^2$, систему уравнений (18–19) можно записать в виде:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 2\pi^2\theta_{ad}e^{\theta}\sum_{i=1}^N\frac{m_i}{x_i^2}(1-Z_i), \quad (20)$$

$$\frac{dZ_i}{d\tau} = \frac{2\pi^2}{x_i^2}e^{\theta}(1-Z_i), \quad i=1,2,\dots,N, \quad (21)$$

$$\tau=0, \theta=0, Z_i=0.$$

Используя переменную $Z = \sum_{i=1}^N m_i Z_i$, систему уравнений (20)–(21) можно преобразовать к виду:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 2\pi^2\theta_{ad}e^{\theta}\sum_{i=1}^N\frac{m_i}{x_i^2}(1-Z_i), \quad (22)$$

$$\frac{dZ}{d\tau} = 2\pi^2e^{\theta}\sum_{i=1}^N\frac{m_i}{x_i^2}(1-Z_i). \quad (23)$$

Система уравнений (22)–(23) имеет первый интеграл

$$\theta = Z\theta_{ad}. \quad (24)$$

Соответственно, численное решение уравнений можно проводить только для переменных Z и Z_i $i=1,2,\dots,N$, а температуру рассчитывать по соотношению (24). Таким образом, математическая постановка задачи по расчету степени превращения, температуры и времени насыщения сводится к следующей системе ОДУ:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 2\pi^2e^{Z\theta_{ad}/(1+U_x Z\theta_{ad})}\sum_{i=1}^N\frac{m_i}{x_i^2}(1-Z_i)$$

$$\frac{dZ_i}{d\tau} = 2\pi^2e^{Z\theta_{ad}/(1+U_x Z\theta_{ad})}\frac{1}{x_i^2}(1-Z_i), \quad i=1,2,\dots,N, \quad (25)$$

$$\theta = Z\theta_{ad},$$

$$\tau=0, Z_i=0, \quad i=1,2,\dots,N, Z=0.$$

Результаты моделирования

При моделировании влияния функции распределения частиц по размеру в полидисперсном материале на скорость сорбции водорода, была отмечена следующая закономерность. Скорость сорбции водорода определяется функцией распределения частиц по размерам. На рис. 3 представлены расчетные зависимости степени насыщения частиц полидисперсного материала от времени. Как видно из результатов моделирования, представленных на рис. 3, насыщение частиц действительно идет последовательно по возрастанию их

радиуса. Более крупные частицы гидрида металла начинают насыщаться с заметным запаздыванием после мелких частиц. Соответственно, насыщение крупных частиц происходит при температуре, которая реализовалась после насыщения водородом мелких частиц гидрида металла. Проведенное численное моделирование подтверждает «эстафетный» механизм инициирования реакции поглощения водорода полидисперсным материалом.

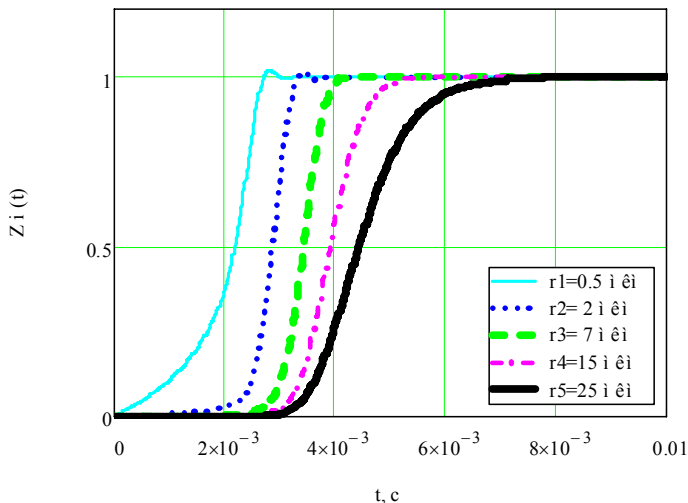


Рис. 3. Зависимость степени превращения для частиц различного размера от времени

На рис. 4 представлена зависимость степени завершенности реакции поглощения от времени для двух типов функции распределения частиц по размерам, унимодальной и бимодальной. Результаты, приведенные на рис. 4, показывают, что наличие мелкой фракции в порошке существенно снижает суммарное время насыщения порошка.

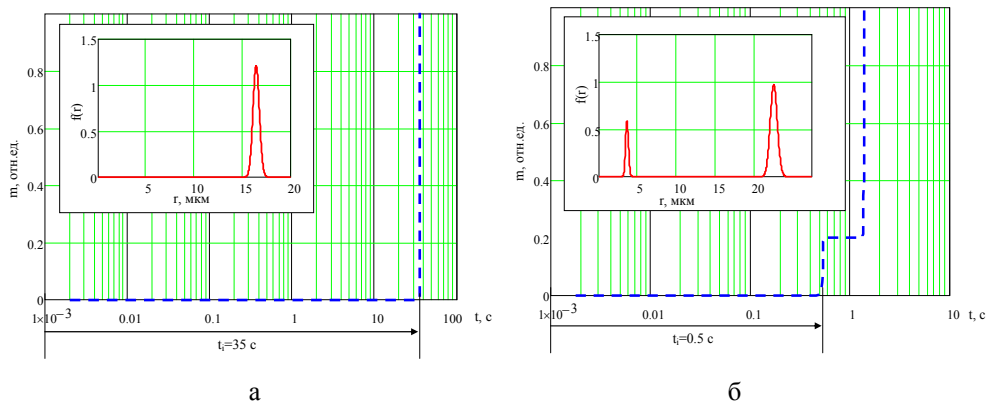


Рис. 4. Моделирование насыщения частиц металла во времени: а – унимодальная функция распределения; б – бимодальная функция распределения частиц по размеру

Заключение

Разработана физико-математическая модель диффузионно-контролируемой кинетики сорбции изотопов водорода полидисперсными материалами. Расчетами показано, что при экзотермической реакции поглощения водорода частицами металла в полидисперсном порошке возможна реализация «эстафетного» механизма инициирования реакции поглощения. Проведены расчеты зависимости суммарного времени насыщения водородом полидисперсного порошка металла от вида функции распределения частиц порошка по размеру.

Список литературы

1. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. Москва: Наука, 1975.
2. Селезнев А. А., Крекнин Д. А., Максименко М. Р. Расчет критических условий при экзотермической реакции газа с пористым телом // Химическая физика. 1987, № 4.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва: Наука, 1987.