

Подход к моделированию реакции алюминия с водой

А. З. Жук и П. П. Иванов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

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

Статья поступила в редакцию 28 мая 2021 г.

Аннотация. В рамках разработки технологии латентного хранения водорода проведено моделирование процесса генерации водорода при инфильтрации воды в слой дисперсного алюминия. Процесс инфильтрации описывается уравнением движения жидкости под действием капиллярных сил с учетом силы трения. Расчетная зависимость полноты реакции от времени удовлетворительно согласуется с результатами эксперимента при предположении, что диаметр алюминиевой частицы уменьшается на 15% без потери скорости реакции. <https://doi.org/10.33849/2021102>

1. ВВЕДЕНИЕ

Алюмоводная технология производства водорода рассматривается как система хранения и транспортировки водорода в латентной форме в виде алюминия и воды и его генерации «на месте, по требованию». Ее преимущества проявляются прежде всего в рамках распределенной энергетики. Если принять за основу стоимость перевозки грузов по железной дороге 0.05 USD/т/км (по данным официального сайта РЖД: gzd.ru), то перевозка сжатого водорода будет стоить 1.5×10^{-4} USD/кВтч/км (при 1% собственно водорода по массе). Транспортировка сжиженного водорода более эффективна, поскольку содержание водорода при таком способе транспортировки достигает 6% масс. — 0.24×10^{-4} USD/кВтч/км. Стоимость транспортировки алюминиевого порошка железнодорожным транспортом при сопоставимой энергоемкости составляет 0.125×10^{-4} USD/кВтч/км. Устройство для транспортировки и хранения водорода в латентной форме представляет собой набор небольших цилиндрических капсул объемом 20–40 см³, заполненных дисперсным алюминием или его композицией (Al + CaO). Водород генерируется внутри капсулы в результате взаимодействия металла с водой. Моделирование процесса инфильтрации воды в толщу дисперсного алюминия и выхода водорода на поверхность пористой среды является предметом настоящего исследования.

2. МОДЕЛЬ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ

В случае простой кубической упаковки вдоль ребра куба объемом 1 м³ помещается $1/d$ частиц, где d — диаметр частицы, а во всем кубе содержится $n_p = 1/d^3$ частиц. Объемная доля твердой фазы определяется как произведение объема одной частицы на число частиц в единице объема:

$$\alpha = \frac{\pi d^3}{6} n_p = \frac{\pi}{6}. \quad (1)$$

Пористость $1 - \alpha = 0.4764$.

Разреженную упаковку можно представить в виде структуры, в которой каждый шарик вложен в сферу большего диаметра γd , а эти сферы уложены плотно. При этом пористость, естественно, будет больше, а объемная доля твердой фазы — меньше:

$$\alpha = \frac{\pi}{6\gamma^3}, \quad \gamma = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\alpha}}.$$

Рассматриваемый алюминиевый порошок представляет собой пористую среду с эффективной плотностью 1000 кг/м³ (в то время как плотность чистого алюминия равна 2700 кг/м³). Эти цифры дают объемную долю твердой фазы $\alpha = 0.37$ и величину коэффициента эффективного диаметра $\gamma = 1.12$.

А формулу (1) следует преобразовать для определения числа частиц в единице объема при известных значениях α и d :

$$n_p = \frac{6\alpha}{\pi d^3}. \quad (2)$$

Фильтрация через пористую среду описывается с помощью представления об эффективных поровых трубках с гидравлическим диаметром [1]:

$$\delta = \frac{\omega}{\chi},$$

где ω и χ — площадь и периметр поперечного сечения одной трубки. В плоскости, перпендикулярной направлению фильтрации, проекции частиц занимают площадь

$$\frac{\pi d^2}{4} n_p^{2/3},$$

а площадь поперечного сечения отдельной поры составляет

$$\omega = \frac{\pi d^2}{4} \frac{1 - \frac{\pi d^2}{4} n_p^{2/3}}{\frac{\pi d^2}{4} n_p^{2/3}} = d^2 \left(\frac{1}{d^2 n_p^{2/3}} - \frac{\pi}{4} \right),$$

и периметр поперечного сечения одной поры очевидно равен $\chi = \pi d$.

Для рассматриваемого алюминиевого порошка с диаметром частицы $d = 4$ мкм гидравлический диаметр поры составляет $\delta = 2.4$ мкм.

В ходе процесса частица покрывается слоем продукта (гидроксида) (см. рисунок 1). Слой рыхлый, что позволяет воде проникать к поверхности уменьшающегося алюминиевого ядра частицы вплоть до его исчезновения. Используем ту же модель пористого тела, которая была представлена выше для порошка алюминия. Только размер сферических частиц гидроксида придется брать много меньше диаметра частиц алюминия; если меньше в 10 раз, то гидравлический диаметр пор между частицами гидроксида будет $\delta_0 = 10.8 \times 10^{-8}$ м, если меньше в 100 раз — то $\delta_0 = 10.8 \times 10^{-9}$ м.

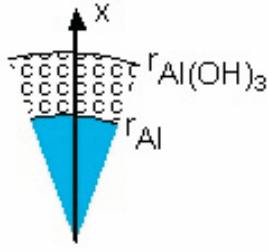
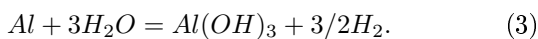


Рисунок 1. Схема сферической алюминиевой частицы, на которой образовался рыхлый слой продукта реакции с водой.

Плотность у гидроксида меньше, чем у алюминия, 2350 вместо 2700 кг/м³. С учетом пор между сферами эффективная плотность еще меньше. В результате полного окисления алюминиевый шарик диаметром 4 мкм превращается в рыхлый шар гидроксида диаметром 7.4 мкм. Естественно, при этом нарисованная выше регулярная картина расположения сфер разрушается. Пористые частицы по мере роста в объеме деформируются и начинают заполнять поровое пространство между ними. И при снижении диаметра алюминиевого ядра с 4 до 3.75 мкм поры между исходными алюминиевыми частицами исчезают полностью. Образуется однородная пористая среда из плотно уложенных шариков гидроксида, в которой с регулярностью исходных алюминиевых частиц расположены их еще не вступившие в реакцию ядра. Большая часть реакции происходит именно в этой конфигурации. Внутренних ресурсов для поглощения растущего объема гидроксида уже нет, поэтому растет толщина порошка. После полного окисления алюминия в порошке его толщина увеличивается в 6.35 раз.

3. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

Процесс реакции алюминия с поступающей в порошок водой происходит по формуле:



В соответствии с этой формулой реакции на 1 кг алюминия в изотермическом процессе, когда тепло реакции уходит на испарение воды, при давлении 4 атм $m_1 = 9.77$ кг воды, в результате образуется 2.89 кг гидроксида и $m_2 = 7.88$ кг газообразного продукта (пароводородная смесь).

Характерную скорость поступления реакционной воды к алюминиевой частице можно оценить по формуле:

$$\omega_1 = m_1 \rho_{Al} \frac{\pi d^3}{6} / [\rho \pi d^2 \Delta t], \quad (4)$$

где в числителе стоит масса воды, необходимая для окисления частицы алюминия диаметром d , а в знаменателе — произведение плотности воды ρ на площадь поверхности частицы, что при умножении на скорость дает расход воды, и $\Delta t = 500$ секунд, характерное время реакции из эксперимента. При приведенных выше цифрах характерная скорость равна $\omega_1 = 3.8 \times 10^{-8}$ м/с.

В рассматриваемой здесь ситуации фильтрация воды вглубь слоя порошка сопровождается выходом газа

(пароводородной смеси). Появление межфазных границ требует учета капиллярных сил. Их роль в рассматриваемой ситуации оказывается определяющей. Это связано с малостью размеров пор. Так, относительная роль сил тяжести и вязкого сопротивления по отношению к капиллярным силам определяется капиллярными числами [2]:

$$Ca_g = \frac{\rho g d^2}{\sigma_c}, \quad Ca = \frac{\mu w}{\sigma_c}, \quad (5)$$

где σ_c — сила поверхностного натяжения (для воды около 0.050 Н/м). Оценивая скорость поступления воды для окисления частицы алюминия диаметром d за 500 секунд по формуле (4), плотность и вязкость воды как $\rho = 927$ кг/м³ и $\mu = 0.0002$ Па·с, получим: $Ca_g = 2.9 \times 10^{-6}$ и $Ca = 1.5 \times 10^{-10}$. Это значит, доминирование капиллярных сил полное.

4. ОПИСАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

При построении математической модели процесса будем опираться на уравнение движения жидкости по горизонтальному (т.е. без учета гравитации) цилиндрическому капилляру из работы [3]:

$$\frac{d(\rho \pi R^2 Z V_M)}{dt} = \frac{2\sigma \cos \varphi}{R} \pi R^2 - \mu \theta \frac{V_M}{R} 2\pi R Z, \quad (6)$$

где R — радиус капилляра (здесь половина гидравлического диаметра), Z — продольная координата мениска жидкости в капилляре, V_M — скорость мениска жидкости, σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, φ — краевой угол, μ — коэффициент динамической вязкости жидкости, $\theta = 8/3$ (для пузелейевского течения [3]).

В той же работе показано, что всегда, кроме самых первых моментов начала затекания жидкости в капилляр, левой частью уравнения (6) можно пренебречь и преобразовать правую часть в уравнение относительно Z^2 с помощью определения $V_M = dZ/dt$:

$$0 = \frac{2\sigma \cos \varphi}{R} \pi R^2 - 2\pi \mu \theta Z \frac{dZ}{dt}. \quad (7)$$

Физический смысл правой части уравнения (6) прост: первый член — это капиллярная сила, возникающая на мениске, второй — сила трения.

Первое, что нужно сделать для того, чтобы использовать уравнение (6) в условиях настоящей работы, — это учесть возможность растекания жидкости через стенки капилляра. Плотность жидкости постоянна, расход вдоль капилляра пропорционален скорости жидкости, поэтому эта задача решается введением переменной вдоль капилляра скорости V_Z :

$$0 = \frac{2\sigma \cos \varphi}{R} \pi R^2 - \mu \theta \frac{V_M}{R} 2\pi R Z - 2\pi \mu \theta \int (V_Z - V_M) dz. \quad (8)$$

Дальнейшее расширение уравнения (8) — учет трения в параллельных капиллярах для выхода газа. Эту силу нужно включить в уравнение (8), чтобы она вместе с силой трения жидкости уравновешивала капиллярную силу.

В [2] высказывается предположение, что в условиях преобладания капиллярных сил жидкость и газ занимают строго определенное положение в порах в соответствии с насыщенностью σ_1 . При этом предположении отношение $(1 - \sigma_1)/\sigma_1$ можно интерпретировать как число газовых пор на одну жидкостную.

Кнудсеновское течение газа в капиллярах описывается уравнением [4]:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{3v_T}{8R} J_2^Z, \quad (9)$$

где p — давление, v_T — тепловая скорость газа ($v_T = \sqrt{2\pi R_g T/M}$, R_g — газовая постоянная, M — молекулярный вес газа), J_2^Z — поток газа, отрицательный, так что давление растет в направлении z в глубину слоя порошка. С учетом массовых соотношений из предыдущего раздела и интерпретации понятия насыщенности величина потока газа связана с потоком воды по капилляру ρV_Z формулой:

$$J_2^Z = \rho V_Z \frac{m_2}{m_1} \frac{\sigma_1}{1 - \sigma_1}. \quad (10)$$

Влияние трения в газовых капиллярах вводится в уравнение (8) как интеграл уравнения (9), умноженный на площадь поперечного сечения капилляра с поправкой на насыщенность:

$$2\pi\mu\theta ZV_M = \frac{2\sigma\cos\varphi}{R}\pi R^2 - 2\pi\mu\theta \int (V_Z - V_M)dz - \pi R^2 \frac{\sigma_1}{1 - \sigma_1} \int \frac{3v_T}{8R} \rho V_Z \frac{m_2}{m_1} \frac{\sigma_1}{1 - \sigma_1} dz. \quad (11)$$

Разделив (11) на $\pi\mu\theta$, преобразуем его к каноническому виду:

$$\frac{d(Z^2)}{dt} = \frac{2R\sigma\cos\varphi}{\mu\theta} - 2 \int (V_Z - V_M)dz - \frac{3v_T\rho R^2}{8\mu\theta} \frac{m_2}{m_1} \left(\frac{\sigma_1}{1 - \sigma_1}\right)^2 \int \frac{V_Z}{R} dz. \quad (12)$$

Здесь в подынтегральном выражении R может быть функцией z , в остальных двух случаях — это радиус капилляра при координате мениска.

Уравнение (12) в приложении к затеканию воды по порам между частицами гидроксида к алюминиевому ядру упрощается из-за отсутствия утекания через стенки капилляра, благодаря чему скорость в капилляре постоянна $V_Z = V_M$.

$$\frac{d(Z^2)}{dt} = \frac{2R\sigma\cos\varphi}{\mu\theta(1 + \frac{3R\rho v_T m_2}{16\mu\theta m_1} (\frac{\sigma_1}{1 - \sigma_1})^2)}. \quad (13)$$

Коэффициент $\frac{3R\rho v_T m_2}{16\mu\theta m_1}$ перед $(\frac{\sigma_1}{1 - \sigma_1})^2$ в знаменателе при уже использованных выше числовых значениях равен 1.7. Значение σ_1 определяется из соображения, что второй член в скобках знаменателя — это отношение силы трения в газовых и жидкостных порах, и оно должно быть порядка 1. Для оценок порядка величины достаточно принять сумму в скобках равной 2, и то-

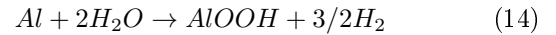
гда величина всей дроби в правой части будет равна 4.4×10^{-5} м²/с. Это значит, что в центр пористой частицы диаметром 4 мкм вода затечет за время порядка микросекунды. Похоже, что затекание воды по порам между частицами гидроксида к алюминиевому ядру не является лимитирующим процессом.

5. ЭКСПЕРИМЕНТ

Рисунок 2 представляет собой рисунок 2.3а из отчета ОИВТРАН [5]. Он иллюстрирует процесс гидротермального окисления около 70% алюминия, содержащегося в капсуле в виде насыпки весом 10 г. По оси абсцисс — время в секундах. Какую информацию можно получить из этого рисунка? Прежде всего о стабильности процесса в среднем для диапазона полноты реакции от 20 до 70% (пересчитывается по зеленой шкале по давлению в буферном объеме).

Кривая давления имеет пилообразный вид с максимумами 9 атм. Температура внутри капсулы определяется давлением и условием, что все тепло реакции уходит на фазовый переход в пар воды, дополнительной поверх реакционной. Если предположить, что кривую давления можно приближенно заменить средним значением 7.5 атм, то и температура процесса будет постоянной.

В отличие от рассмотренной выше при давлении 4 атм реакции (3) с производством гидроксида при давлении 7.5 атм производится бемит согласно реакции:



Количество реакционной воды равно приблизительно 4/3 по отношению к массе алюминия. Нульмерное моделирование процесса дает температуру постоянного режима 435.5 К при массе воды 8.9 относительно массы алюминия. Этот эксперимент проводился с массой алюминия 10 г. Тогда суммарная масса воды должна быть 89 г. Суммарная масса пара и водорода, уходящих из капсулы, равна 75 г. В этой смеси на водород приходится лишь 1.12 г.

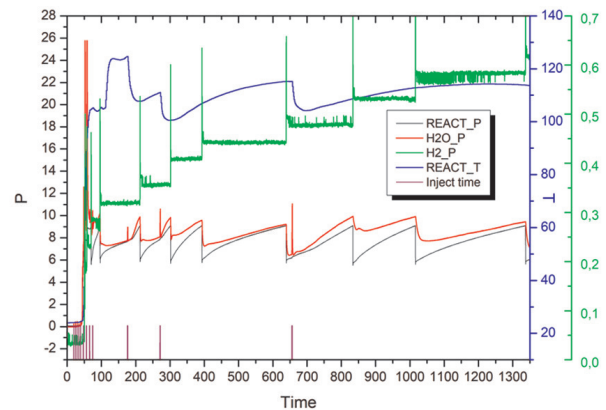


Рисунок 2. Зависимость от времени (в секундах) температуры (°C) и давления в зоне реакции (атм) и давления в буферной емкости (ати). (Рисунок 2.3а из [5]).

Суммарная масса пара и водорода попадает в буферную емкость 15 литров, где она остывает до температуры окружающей среды 22 °C, и там после конденса-

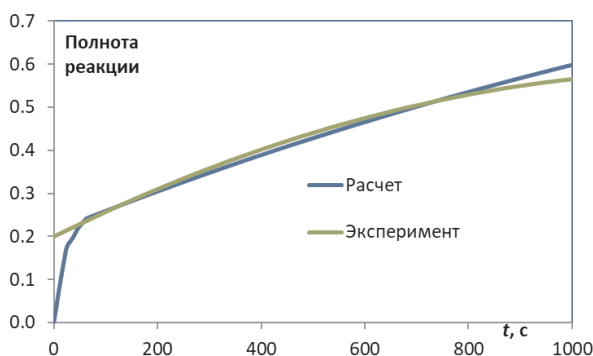
Таблица 1. Зависимость полноты реакции от времени согласно рисунку 2.

Время t , с	Давление p_{H_2} , ати	Полнота реакции
1	2	3
0	0	0
60	0.2	0.22
80	0.255	0.28
100	0.3	0.33
120	0.315	0.35
200	0.35	0.38
500	0.45	0.49
1000	0.55	0.60
1350	0.61	0.67

ции 73.68 г воды устанавливается избыточное давление 0.91 ати при весовой доле водорода 0.8889.

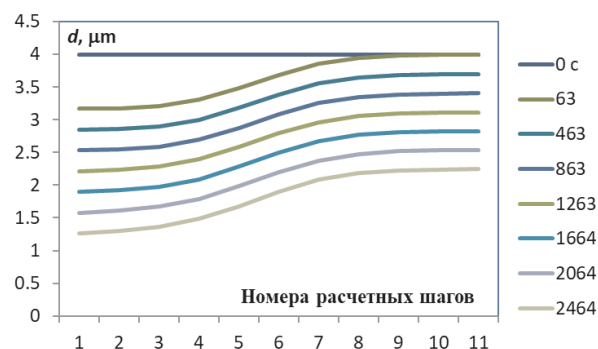
Из рисунка 2 можно получить зависимость давления в буфере от времени (колонки 1 и 2 таблицы 1). Зная избыточное давление в буфере при полном окислении 10 г алюминия (0.91 ати) можно пересчитать в колонку 3 полноту реакции через массу вступившего в реакцию алюминия.

На рисунке 3 проведено сравнение полноты реакции в зависимости от времени процесса согласно таблице 1 и в результате моделирования. Для приближения расчета к эксперименту здесь использовано наблюдение из работы [6] о том, что скорость реакции остается постоянной в начале процесса, до образования некоторой толщины слоя продукта реакции. Количественной оценки толщины слоя в [6] нет, здесь сделано предположение, что диаметр алюминиевой частицы уменьшается на 15% без потери скорости реакции.

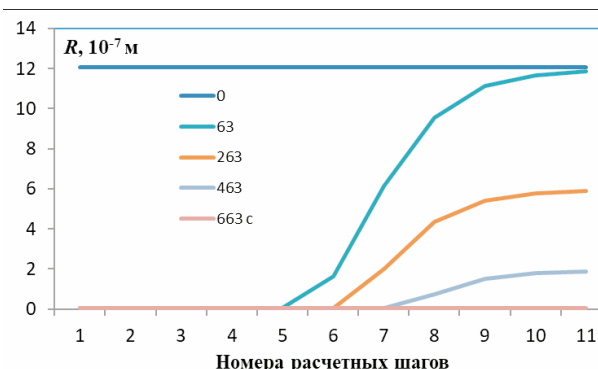
**Рисунок 3.** Зависимость полноты реакции от времени. Сравнение расчета с экспериментом.

На рисунке 4 проиллюстрировано уменьшение диаметра алюминиевых ядер по глубине слоя порошка для указанных на рисунке моментов времени. Глубина слоя объемом 10 см³ и диаметром 2 см разделена на 10 шагов. Ожидается быстрее происходит расход алюминия в верхних слоях порошка.

Аналогичным образом на рисунке 5 построены зависимости эффективного радиуса пор по глубине слоя порошка для указанных моментов времени. В начале

**Рисунок 4.** Уменьшение диаметра алюминиевых ядер по глубине слоя порошка для указанных моментов времени.

процесса эффективный радиус пор между частицами алюминия составляет 1.2 мкм равномерно по глубине. Но уже через 63 секунды на половине глубины эти поры забиваются продуктом реакции, который, хотя и пористый, но с радиусом пор настолько маленьким, что он на рисунке близок к нулю.

**Рисунок 5.** Зависимость эффективного радиуса пор по глубине слоя порошка для указанных моментов времени.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена фильтрация воды вглубь слоя порошка, сопровождающаяся выходом газа (пароводородной смеси), при полном доминировании капиллярных сил. Математическая модель процесса построена с использованием уравнения движения жидкости по горизонтальному (т.е. без учета гравитации) цилиндрическому капилляру. Она позволяет проследить уменьшение диаметра алюминиевых ядер и эффективного радиуса пор по глубине слоя порошка для указанных моментов времени.

Результаты моделирования полноты реакции от времени не противоречат данным эксперимента.

Работу можно рассматривать как дополнение к инструментарию обработки экспериментов по различным аспектам алюмоводной технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лейбензон Л С 1947 *Движение природных жидкостей и газов в пористой среде* (Москва-Ленинград: ОГИЗ, Государственное издательство технико-теоретической литературы)

2. Ентов В М 1998 *Соросовский образовательный журнал* **2** 127–128
3. Волков Д Ю, Козлов Е Р и Кирколуш В И 2007 *Журнал технической физики* **77** 24–27
4. Ivanov P P, Vlaskin M S and Zhuk A Z 2019 *Journal of Physics: Conference Series* **1385** 012047
5. Липатова И А, Покровский А Б, Мельникова О Н и Гольдберг Г Ю 2020 Разработка научно-технических основ энергоустановки на основе системы латентного хранения водорода и устройства для генерации водорода. Этап 3. Проведение испытаний составных частей опытного образца энергоустановки. Корректировка требования к реагентам и параметрам реакции *Отчет* (Москва: ОИВТ РАН)
6. Yavor Y, Goroshin S, Bergthorson J M, Frost D L, Stowe R and Ringuelette S 2013 *Int. J. Hydrogen Energy* **38** 14992–15002