

С.Г.Черкасов¹, А.В.Ананьев²

Исследовательский центр имени М.В.Келдыша, Москва, Россия (1)

Московский физико-технический институт, Россия (2)

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОНВЕКТИВНОГО МАССООБМЕНА В КАНАЛАХ ВОДОРОДНО- ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

АННОТАЦИЯ

Рассматривается конвективный массообмен в воздушном канале водородно-воздушного топливного элемента. Одной из стенок канала является полимерная мембрана, в которой происходит поглощение кислорода и выделение воды в процессе химической реакции. Аналитически получено соотношение между массой водяного пара, уносимого потоком с поверхности мембраны, и массой воды, образующейся на ней в ходе реакции. Полученное решение не предполагает существенных ограничений на форму канала и поле скоростей в нём.

1. ВВЕДЕНИЕ

В водородно-воздушных топливных элементах, использующих в качестве электролита полимерную мембрану, с обеих сторон мембраны располагаются каналы, по которым прокачивается водород и воздух, так что мембрана является одной из стенок этих каналов. Внутри мембраны протекает химическая реакция, результат которой можно представить в виде:



Кислород поступает в мембрану за счёт диффузии из потока воздуха, прокачиваемого через канал.

Согласно реакции (1) работа топливного элемента сопровождается непрерывным образованием в мембране воды, которая должна уноситься в виде пара тем же самым воздушным потоком. Если скорость уноса воды с поверхности мембраны будет превышать скорость её образования в ходе реакции, то мембрана обсохнет и потеряет свои электролитические свойства. В обратном случае, мембрана через какое-то время покроется сплошной водяной плёнкой, доступ кислорода к мембране прекратится, и топливный элемент также перестанет работать. Таким образом, для нормальной работы топливного элемента необходимо, чтобы в канале скорость уноса водяного пара воздушным потоком с поверхности мембраны была равна скорости образования воды в топливном элементе в ходе химической реакции:

$$I_1 = I^*. \quad (2)$$

Из вида реакции (1) следует, что в стационарном режиме:

$$I^* = \frac{9}{8} |I_2|. \quad (3)$$

Таким образом, условием стационарной работы топливного элемента является обеспечение на проницаемой стенке канала (мембране) условия:

$$\frac{I_1}{|I_2|} = \frac{9}{8}. \quad (4)$$

Расчёт массовых потоков кислорода и водяного пара через поверхность мембраны представляет собой достаточно сложную задачу конвективного массообмена, однако как показано ниже, отношение этих массовых потоков можно получить, не вычисляя каждый поток по отдельности, и не накладывая каких-либо существенных ограничений на поле скоростей и форму канала.

2. ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассматривается канал произвольной формы, по которому течёт трехкомпонентная газовая смесь: азот, кислород и водяной пар. Одна из стенок канала (мембрана) является проницаемой для кислорода и водяного пара и непроницаемой для азота. Концентрации кислорода и водяного пара в канале подчиняются уравнениям:

$$\rho w_i \nabla^i c = \nabla_i (\rho D \nabla^i c). \quad (5)$$

Здесь c - концентрация кислорода либо водяного пара, D - соответствующий коэффициент диффузии. Преобразуем уравнение (5) к безразмерному виду. Введём безразмерные переменные:

$$\tilde{\rho} = \rho / \rho_0; \quad (6)$$

$$\tilde{\nabla} = L \nabla; \quad (7)$$

$$\tilde{w} = \tilde{w} / W, \quad (8)$$

где ρ_0, L, W - характерная плотность, размер и скорость в канале соответственно.

Уравнение примет вид

$$\tilde{\rho} \tilde{w}_i \tilde{\nabla}^i c = \tilde{\nabla}_i (\tilde{\rho} \frac{D}{WL} \tilde{\nabla}^i c). \quad (9)$$

Сделаем в (9) замену переменных. Отметим, что в силу специфики работы мембраны, большие неоднородности параметров вдоль мембраны не должны иметь места. Поэтому в дальнейшем будем считать, что концентрации кислорода и водяного пара по мембране постоянны. Перейдём от концентрации c (как для кислорода, так и для водяного пара) к новой переменной:

$$z = \frac{c - c^{in}}{c^m - c^{in}}. \quad (10)$$

Тогда уравнение (9) перейдёт в следующее:

$$\tilde{\rho} \tilde{w}_i \tilde{\nabla}^i z = \tilde{\nabla}_i \left(\tilde{\rho} \frac{D}{WL} \tilde{\nabla}^i z \right). \quad (11)$$

При этом граничные условия для уравнения (11) как для кислорода, так и для водяного пара станут одинаковыми и примут вид: $z = 0$ на входе в канал, на мембране — $z = 1$. На непроницаемой части стенки канала и на выходе канала граничные условия также совпадут:

$$\tilde{n} \nabla z = 0, \quad (12)$$

здесь \tilde{n} нормаль к соответствующей границе.

В уравнении (11) для водяного пара или кислорода под D понимается коэффициент диффузии соответственно водяного пара или кислорода в воздухе. Однако по справочным данным [2] эти коэффициенты близки. Поэтому в дальнейшем различием между ними будем пренебрегать. Тогда уравнения диффузии для водяного пара и кислорода в форме (11), а также граничные условия для них, будут полностью совпадать. Поэтому будут совпадать и их решения z .

3. МАССОВЫЕ ПОТОКИ

Диффузионные потоки кислорода и водяного пара из мембраны определяются формулами:

$$i_1 = -\rho D n_i \nabla^i c_1; \quad (13)$$

$$i_2 = -\rho D n_i \nabla^i c_2. \quad (14)$$

В формулах (13), (14) под \tilde{n} подразумевается нормаль, направленная из мембраны в поток.

Из формул (13)-(14) с учётом (10) следует:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{n_i \nabla^i c_1}{n_i \nabla^i c_2} = \frac{(c_1^m - c_1^{in})}{(c_2^m - c_2^{in})} \frac{n_i \nabla^i z_1}{n_i \nabla^i z_2}. \quad (15)$$

Поскольку в безразмерных координатах функции z_1 и z_2 совпадают, то:

$$n_i \nabla^i z_1 = n_i \nabla^i z_2. \quad (16)$$

Тогда из формулы (15) следует:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{(c_1^m - c_1^{in})}{(c_2^m - c_2^{in})}. \quad (17)$$

Полные потоки массы кислорода, водяного пара и азота через мембрану есть:

$$I_1 = u_1 \rho_1 = u \rho_1 + i_1; \quad (18)$$

$$I_2 = u_2 \rho_2 = u \rho_2 + i_2; \quad (19)$$

$$I_3 = u_3 \rho_3 = u \rho_3 + i_3. \quad (20)$$

В формулах (18)–(20) и далее в этом разделе, по умолчанию, все параметры относятся к поверхности мембраны. Так как мембрана для азота непроницаема, то $i_3 = 0$. Тогда из уравнения (20) найдём

$$u = -\frac{i_3}{\rho_3}. \quad (21)$$

Или учитывая, что сумма диффузионных потоков равна 0, т.е.:

$$i_1 + i_2 + i_3 = 0, \quad (22)$$

получаем:

$$u = \frac{i_1 + i_2}{\rho_3}. \quad (23)$$

Разделим (18) на (19), и с учётом (23) представим отношение в виде:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\frac{i_1 + i_2}{\rho_3} \rho_1 + i_1}{\frac{i_1 + i_2}{\rho_3} \rho_2 + i_2} = \frac{(1 + \frac{i_1}{i_2}) \rho_1 + \frac{i_1}{i_2}}{(1 + \frac{i_1}{i_2}) \rho_2 + 1}. \quad (24)$$

Подставляя в последнее выражение (24) отношение диффузионных потоков (17), получаем:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{(1 + \frac{(c_1^m - c_1^{in})}{(c_2^m - c_2^{in})}) \rho_1 + \frac{(c_1^m - c_1^{in})}{(c_2^m - c_2^{in})}}{(1 + \frac{(c_1^m - c_1^{in})}{(c_2^m - c_2^{in})}) \rho_2 + 1}. \quad (25)$$

Так как отношение плотностей есть отношение концентраций, то последнюю формулу можно переписать в виде:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{(1 + \frac{(c_1^m - c_1^{in})}{(c_2^m - c_2^{in})}) \frac{c_1^m}{c_3^m} + \frac{(c_1^m - c_1^{in})}{(c_2^m - c_2^{in})}}{(1 + \frac{(c_1^m - c_1^{in})}{(c_2^m - c_2^{in})}) \frac{c_2^m}{c_3^m} + 1}. \quad (26)$$

Концентрации компонент связаны между собой условием:

$$c_1 + c_2 + c_3 = 1. \quad (27)$$

Отсюда можно выразить концентрацию азота c_3 , и подставить её в соотношение (26). В результате мы получим формулу:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\left(1 + \frac{(c_1^m - c_1^{in})}{(c_2^m - c_2^{in})}\right) \frac{c_1^m}{1 - c_1^m - c_2^m} + \frac{(c_1^m - c_1^{in})}{(c_2^m - c_2^{in})}}{\left(1 + \frac{(c_1^m - c_1^{in})}{(c_2^m - c_2^{in})}\right) \frac{c_2^m}{1 - c_1^m - c_2^m} + 1}. \quad (28)$$

Формула (28) является искомой.

4. СВЯЗЬ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ С ИСХОДНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ЗАДАЧИ

В формуле (28) отношение потока водяного пара к потоку кислорода через мембрану выражено через их концентрации на входе и на мембране (т.е. зависит всего от четырёх параметров). Выразим эти концентрации через известные величины.

На входе в канал задано давление (p) и влажность воздуха (φ). Температура в канале считается постоянной и известной величиной. Гидравлическим сопротивлением канала пренебрегаем, считая давление постоянным. Обозначим через ψ отношение плотности кислорода на мембране к его плотности на входе:

$$\psi = \frac{\rho_2^m}{\rho_2^{in}}. \quad (29)$$

Зная влажность воздуха, по кривой насыщения найдём давление пара на входе:

$$p_1^{in} = p_s \varphi. \quad (30)$$

Тогда давление смеси кислорода и азота есть:

$$p_2^{in} + p_3^{in} = p - p_s \varphi. \quad (31)$$

Уравнения состояния дают:

$$p_2^{in} = \frac{\rho_2^{in}}{\mu_2} RT; \quad (32)$$

$$p_3^{in} = \frac{\rho_3^{in}}{\mu_3} RT. \quad (33)$$

Обозначим через α массовую долю кислорода в сухом воздухе:

$$\frac{\rho_2^{in}}{\rho_2^{in} + \rho_3^{in}} = \alpha. \quad (34)$$

Заметим, что величина последнего отношение плотностей α не зависит от влажности воздуха. Рассматривая уравнения (31)—(34) совместно, найдём плотности компонент:

$$\rho_2^{in} = \frac{p - p_s \varphi}{RT \beta}; \quad (35)$$

$$\rho_3^{in} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{p - p_s \varphi}{RT \beta}. \quad (36)$$

Мы ввели обозначение:

$$\beta = \left(\frac{1}{\mu_2} + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{1}{\mu_3} \right) \quad (37)$$

Плотность водяного пара определим из уравнения состояния:

$$\rho_1^{in} = \frac{p_1^{in} \mu_1}{RT} = \frac{p_s \mu_1}{RT} \varphi. \quad (38)$$

Таким образом, формулами (35),(36),(38) на входе заданы плотности всех трёх компонент, а следовательно, плотность смеси:

$$\rho^{in} = \frac{1}{\alpha} \frac{p - p_s \varphi}{RT \beta} + \frac{p_s \mu_1}{RT} \varphi \quad (39)$$

и концентрации:

$$c_1^{in} = \frac{\frac{p_s \mu_1}{RT} \varphi}{\frac{p - p_s \varphi}{\alpha RT \beta} + \frac{p_s \mu_1}{RT} \varphi} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\alpha \mu_1 \beta} \frac{p - p_s \varphi}{p_s \varphi}}; \quad (40)$$

$$c_2^{in} = \frac{\frac{p - p_s \varphi}{RT \beta}}{\frac{p - p_s \varphi}{\alpha RT \beta} + \frac{p_s \mu_1}{RT} \varphi} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \mu_1 \beta \frac{p_s \varphi}{p - p_s \varphi}}. \quad (41)$$

Теперь найдём концентрации на мембране. Пар является насыщенным и его плотность есть:

$$\rho_1^m = \frac{p_s \mu_1}{RT}. \quad (42)$$

Плотность кислорода найдём из (29) и (35):

$$\rho_2^m = \frac{p - p_s \varphi}{RT \beta} \psi. \quad (43)$$

Давление азота:

$$p_3^m = p - p_s - p_2^m. \quad (44)$$

Тогда из уравнения состояния с учётом (42)—(44):

$$\rho_3^m = (p - p_s - \frac{(p - p_s \varphi) \psi}{\mu_2 \beta}) \frac{\mu_3}{RT}. \quad (45)$$

Плотность смеси на мембране:

$$\rho^m = p_s \mu_1 + (p - p_s) \mu_3 + \frac{(p - p_s \varphi) \psi}{\mu_2 \beta} \left(\psi - \frac{\mu_3}{\mu_2} \right). \quad (46)$$

Найдём концентрации компонент:

$$c_1^m = \frac{\frac{p_s \mu_1}{RT}}{p_s \mu_1 + (p - p_s) \mu_3 + \frac{(p - p_s \varphi) \psi}{\mu_2 \beta} (\psi - \frac{\mu_3}{\mu_2})}, \quad (47)$$

$$c_2^m = \frac{\frac{p - p_s \varphi}{RT \beta} \psi}{p_s \mu_1 + (p - p_s) \mu_3 + \frac{(p - p_s \varphi) \psi}{\mu_2 \beta} (\psi - \frac{\mu_3}{\mu_2})}. \quad (48)$$

Таким образом, полученные формулы (40), (41), (47), (48) выражают четыре определяющие концентрации в соотношении (28) через известные параметры задачи. На рис. 1 представлены результаты вычислений. В качестве исходных данных принято: $\alpha = 0.23$, $\psi = 0.5$, $p = 1$ атм, $\varphi = 80\%$, зависимость давления насыщенных паров от температуры взята из [2].

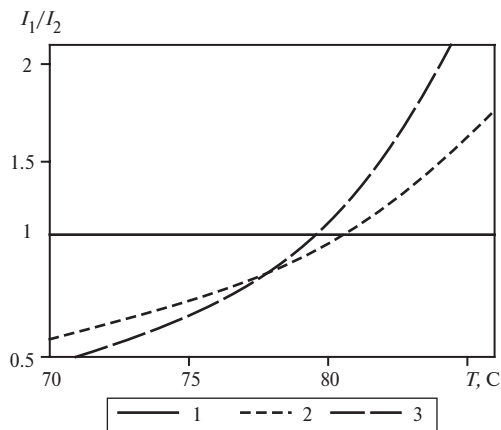


Рис. 1. Зависимости отношения потока водяного пара к потоку кислорода через мембрану от температуры (T): 1 — стехиометрическое отношение (4); 2 — отношение диффузионных потоков определяемое по (17), 3 — отношение полных потоков (28).

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

c_k — относительная плотность (концентрация) k -й компоненты;
 D — коэффициент диффузии, м²/с;
 I^* — масса воды, образующейся на единице поверхности мембраны в единицу времени, кг/(м²·с);

I_k — локальный массовый поток k -й компоненты через мембрану, кг/(м²·с);

i_k — локальный диффузионный поток k -й компоненты через мембрану, кг/(м²·с);

L — характерный размер, м;

\vec{n} — вектор нормали к границе, направленный в поток, м;

p_s — давление насыщенного пара, Па;

R — универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль);

T — температура газов, К;

u — проекция макроскопической скорости на мембране на вектор \vec{n} , м/с;

u_k — проекция скорости k -й компоненты на мембране на вектор \vec{n} , м/с;

\vec{w} — скорость смеси, м/с;

W — характерная скорость в канале, м/с;

z — безразмерная переменная, задаваемая формулой (7);

α — массовая доля кислорода в сухом воздухе;

β — величина, определяемая формулой (34), моль/кг;

φ — влажность воздуха на входе;

μ_k — молярная масса k -й компоненты, кг/моль;

ρ — плотность смеси, кг/м³;

ρ_k — плотность k -й компоненты смеси, кг/м³;

ρ_0 — характерная плотность, кг/м³;

ψ — отношение плотности кислорода на мембране к его плотности на входе;

Индексы:

Компоненты смеси:

1 — водяной пар;

2 — кислород;

3 — азот;

i — порядковый номер орта системы координат;

in — параметры, заданные на входе;

m — параметры, заданные на мембране;

\sim — обозначает безразмерные величины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лихущин В.Я. Теория теплообмена. М.: Центр им. М.В. Келдыша, 1998. 564 с.
2. Физические величины. Справочник/Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.