

УДК 620.193.55

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА
В СОРБЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ**¹⁾ Кульсартов Т.В., ^{1,2)} Заурбекова Ж.А., ¹⁾ Чихрай Е.В.¹⁾ АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы, Казахстан²⁾ Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

В настоящей статье приведена модель, позволяющая описать процесс поглощения изотопов водорода исследуемым образцом при следующих условиях: тонкий образец с известными геометрическими размерами насыщается из газовой фазы изотопами водорода при исследуемой температуре в камере известного объема и начальном давлении изотопов водорода в камере. С помощью разработанной модели удалось отлично описать экспериментальные результаты по поглощению трехкомпонентной смеси изотопов водорода и определить параметры взаимодействия изотопов водорода с ванадиевым сплавом V4Cr4Ti. В частности были определены константа растворимости и коэффициент диффузии изотопов водорода в сплаве, а также параметры их аррениусовской зависимости.

В дальнейшем предложенная модель может быть использована для моделирования процессов накопления водорода в установках ядерных реакторов (ЯР), термоядерных реакторов (ТЯР) и нефтехимических производств.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованиям взаимодействия изотопов водорода с материалами определяется широким кругом проблем, которые возникают в таких развивающихся областях промышленности и энергетики как: ядерная и термоядерная энергетика, водородная энергетика, нефтехимическая промышленность, водородные источники питания для автомобилей, беспилотников и пр.

Моделирование процессов взаимодействия материалов с водородом важно для описания процессов его поглощения с целью дальнейшей оценки разнообразных процессов, которые происходят в материале, и которые важны с точки зрения безопасности и прогнозирования эксплуатационных характеристик оборудования.

В термоядерных установках, которые работают на дейтерий-тритиевом топливе, важно знать баланс распределения трития по установке с целью обеспечения радиационной безопасности и для улучшения экономичности установки, посредством эффективного использования трития [1].

Для ядерных энергетических установок важно иметь оценки количества водорода в циркониевых оболочках ТВС, твэлах для недопущения критических значений, которые могут привести к их водородному охрупчиванию [2–4].

Также проблема водородно-стимулированного трещинообразования актуальна для нефтехимических производств. Одним из основных эксплуатационных факторов охрупчивания оборудования нефтехимических заводов, работающих в условиях длительного воздействия водорода при повышенных температурах и давлении (сосуды, печные змеевики и трубопроводы в установках каталитического реформинга и гидроочистки) является водородная хрупкость, которая развивается в условиях водородной коррозии [5, 6].

Водородная коррозия, по сути, есть повреждение стали и ее охрупчивание под влиянием длительного воздействия водородной среды при повышенных (>473 К) температурах эксплуатации в результате физико-химического взаимодействия водорода с отдельными компонентами и/или фазами сплава. Водородное повреждение металла с примесью углерода при повышенных температурах связано с образованием продуктов реакции между водородом и углеродом по типу



В углеродистой стали суммарная химическая реакция между углеродом, связанным в карбидах железа, и водородом может быть представлена в виде



Образующийся в результате реакции метан покидает металл и/или образует внутренние полости и трещины, наполненные газообразным метаном под высоким давлением. В поверхностных слоях металла формируются безуглеродные зоны.

Отдельно стоит упомянуть такую область как водородные источники питания для автомобилей, беспилотников, локомотивов на водородном топливе. Вопросы поглощения (и выделения) водорода из водородных источников питания для данного транспорта напрямую определяют их эффективность.

Как видно из вышесказанного, оценка количества водорода в материалах, разработка методов моделирования процессов поглощения водорода материалами является значимой задачей.

В настоящей статье приведена модель, позволяющая описать процесс поглощения изотопов водорода исследуемым образцом при следующих условиях: тонкий образец с известными геометрическими размерами (H – толщина образца, S – площадь его поверхности), насыщается из газовой фазы изотопами водорода при исследуемой температуре

(T_{cam}) в камере известного объема (V_{cam}); начальное давление изотопов водорода в камере P_0 .

МОДЕЛЬ

Одним из наиболее результативных подходов к исследованию диффузионных процессов в твердом теле является использование численных методов и компьютерного моделирования, которое в большинстве практических случаев дает возможность обойти трудности аналитического описания. Такой подход особенно применим для решения сложных систем дифференциальных уравнений, к которым сводится большинство задач массопереноса. Для решений систем дифференциальных уравнений в частных производных авторами использовался метод конечных элементов.

Прежде всего, кратко опишем основные положения модели: Поглощение водорода определяется диффузией водорода в образец и не зависит от процессов на поверхности. Данное приближение является верным для большинства экспериментальных случаев, и свидетельствует о том, что приповерхностная равновесная концентрация водорода в образце наступает гораздо быстрее, чем протекает диффузия водорода в образец.

Когда коэффициент диффузии не зависит от пространственных координат, дифференциальное уравнение диффузии имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (3)$$

здесь $C(x, t)$ – концентрация диффундирующего газа; D – коэффициент диффузии, причем коэффициент диффузии имеет аррениусовскую зависимость:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right), \quad (4)$$

здесь D_0 – предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии; E_d – энергия активации диффузии; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Полагаем, что концентрация в приповерхностных областях равна равновесной растворимости:

$$C(0, t) = K_s \sqrt{p}, \quad (5)$$

$$C(H, t) = K_s \sqrt{p}, \quad (6)$$

здесь $K_s = K_{s0} \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right)$ – растворимость; E_s – энергия растворения; p – парциальное давление газа в системе. K_{s0} слабо зависит от температуры, поэтому в большинстве случаев его считают константой для данной комбинации газ-металл.

Соотношения (5) и (6) называются законом Сиверта. Из него следует, что равновесная концентрация под поверхностью пропорциональна \sqrt{p} .

В начальный момент времени в образце водорода нет, концентрация равна:

$$C(x, 0) = 0. \quad (7)$$

Для случая, когда давление в камере поддерживается постоянным, решение данной задачи не представляет труда и может быть описано следующим аналитическим выражением [7]:

$$C(x, t) = K_s \sqrt{p} \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} e^{-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 D t}{H^2}} \times \sin \frac{(2k+1)\pi}{H} x \right]. \quad (8)$$

Для варианта, когда давление в камере меняется, за счет поглощения части газа задача не имеет аналитического решения и может быть описана в рамках предлагаемого ниже моделирования, которое основано на последовательном решении задачи диффузии (3) в интересующем временном промежутке.

Решение задачи (3) для граничных условий (5), (6) и начальном распределении концентрации $C(x, 0) \neq 0$ будет выглядеть следующим образом:

$$C(x, t) = K_s \sqrt{p} \times \left(1 + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(n\pi) - 1}{n} \sin \frac{n\pi x}{H} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{H^2}\right) \right) + \frac{2}{H} \sum_{m=0}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{H} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{H^2}\right) \times \int_0^H C(\xi, 0) \sin \frac{n\pi}{H} \xi d\xi. \quad (9)$$

Данное выражение получается при решении задачи методом Фурье, например как показано в [8].

Разбивая интересующий для моделирования период времени (T) на J_0 интервалов с шагом $\Delta t = T/J_0$, а также проведя разбиение по толщине образца на I_0 интервалов с шагом $\Delta H = H/I_0$ можно записать следующие рекуррентно рассчитываемые выражения для концентрации газа в образце и давления в камере:

$$C_{i,j+1} = K_s \sqrt{P_0 - R \frac{T_{cam}}{V_{cam}} \sum_{k=0}^{I_0} C_{k,j} \Delta H S} \times \left(1 + \frac{2}{\pi} \sum_{k1=1}^{100} \left[\frac{\cos(k1\pi) - 1}{k1} \sin \frac{k1\pi \Delta H}{H} \exp\left(-\frac{k1^2 \pi^2 D \Delta t}{H^2}\right) \right] + \frac{2}{H} \sum_{k2=0}^{100} \sin \frac{k2\pi \Delta H}{H} \exp\left(-\frac{(k2)^2 \pi^2 D \Delta t}{H^2}\right) \times \sum_{m=0}^{I_0} \left[C_{m,j} \cdot \sin \frac{\pi \Delta H m}{H_0} \right] \Delta H \right], \quad (10)$$

$$P_{j+1} = P_0 - R \frac{T_{cam}}{V_{cam}} \sum_{k=0}^{I_0} C_{k,j} \Delta H S. \quad (11)$$

Расчет ведется следующим образом:

Первоначально рассчитывается распределение концентрации на первом временном шаге (через Δt секунд от начала поглощения), здесь используется решение (9) для граничных и начальных условий (5)–(7).

Далее пересчитывается новое давление в камере, с учетом количества водорода, поглощенного образцом за время Δt .

После на втором шаге снова используется решение (9) для граничных условий (5), (6) и для начального условия распределении концентрации $C(x, 0)$ с учетом давления и концентрации газа по толщине образца, рассчитанного на предыдущем шаге.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Используя вышеприведенный подход, была написана программа в программной среде MathCad 14, с помощью которой были промоделированы результаты экспериментов авторов статьи по поглощению изотопов водорода ванадиевыми сплавами [9].

Выбор данных для моделирования определялся тем, что они полностью соответствовали положениям, заложенным в модели: эксперименты по сорбции проводились в условиях не скомпенсированного снижения давления в камере с исследуемыми образцами.

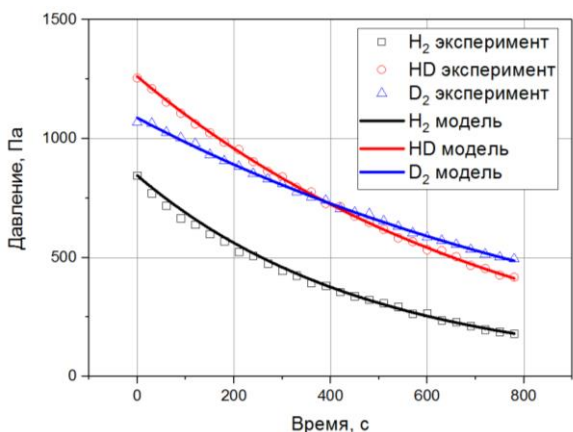


Рисунок 1. Результаты моделирования снижения давления изотопов водорода в камере при сорбционном эксперименте при температуре образца сплава V4Cr4Ti T = 373 К

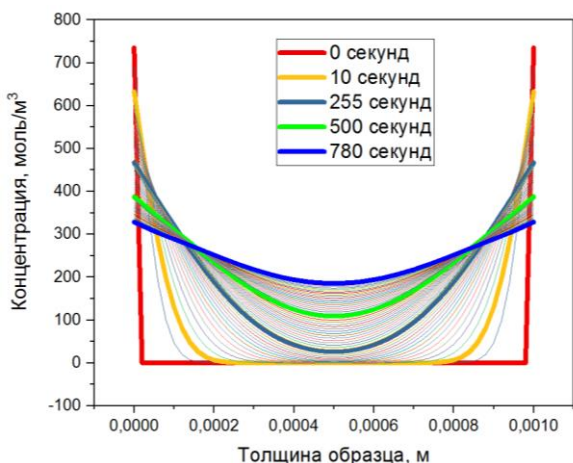


Рисунок 2. Изменение концентрации водорода по толщине образца в процессе поглощения

Варьируя параметры аррениусовской зависимости для константы Сивертса и коэффициента диффузии, были получены модельные зависимости снижения давления изотопов в камере при сорбционном эксперименте при температуре образца ванадиевого сплава V4Cr4Ti T=373 К (см. рисунок 1). Как видно из рисунка, моделирование позволило хорошо описать процесс поглощения изотопов водорода образцом и определить оптимальные параметры взаимодействия изотопов водорода с образцом (см. таблицу).

Таблица. Параметры константы растворимости и коэффициента диффузии изотопов водорода в ванадиевом сплаве V4Cr4Ti

	H ₂	HD	D ₂
S ₀ , моль/(Па ^{1/2} ·м ³)	1,7·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²	1,4·10 ⁻²
E _s , кДж/моль	32	34	37
D ₀ , м ² /с	9,5·10 ⁻¹⁰	8,9·10 ⁻¹⁰	7,5·10 ⁻¹⁰
E _D , кДж/моль	14	16	17

Характер изменения во времени концентрации газа (водорода) по толщине образца приведен на рисунке 2.

Как видно из рисунка, несмотря на то, что приповерхностная концентрация водорода снижается (за счет уменьшения давления газа в камере и соответственно на поверхности образца), общее количество водорода в образце увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью разработанной модели, описывающей поглощение газа тонкими исследуемыми образцами, удалось отлично описать экспериментальные результаты по поглощению трехкомпонентной смеси изотопов водорода и определить параметры взаимодействия изотопов водорода с ванадиевым сплавом V4Cr4Ti. В частности, были определены константа растворимости и коэффициент диффузии, а также параметры их аррениусовской зависимости.

В дальнейшем предложенная модель может быть использована для моделирования процессов накопления водорода в установках ЯР, ТЯР, нефтехимических производств и т.д.

Работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования по научным, научно-техническим программам на 2018–2020 годы (номер программы BR05236800) Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Субботин, М.Л. Обзор состояния исследований демонстрационных термоядерных реакторов в мире / М.Л. Субботин, Д.К. Курбатов, Е.А. Филимонова // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2010. – № 3. – С. 55–74.
2. Иванова, С.В. Наводороживание циркониевых изделий в процессе изготовления и эксплуатации фактор, ограничивающий ресурс их работы в реакторах ВВЭР и РБМК / С.В. Иванова, А.К. Шиков, О.В. Бочаров // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. – № 8.– С. 40–47.
3. Шмаков, А.А. Теоретическое исследование кинетики гидридного растрескивания в сплавах циркония / А.А. Шмаков, Б.А. Калинин, А.Г. Иолтуховский // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003.– № 8. – С. 35–40.

4. Афанасьева, Е.Ю. Моделирование гидридного разрушения твэлов в водоохлаждаемых реакторах / Е.Ю. Афанасьева, И.А. Евдокимов, В.В. Лиханский, А.А. Сорокин, О.В. Хоружий // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2004. – № 2. – С. 225–233.
5. Горицкий, В.М. Диагностика металлов / В.М. Горицкий. – М.: Metallurgizdat, 2004. – 412 с.
6. Арчаков, Ю.И. Водородная коррозия стали / Ю.И. Арчаков. – М.: Metallurgiya, 1985. – 512 с.
7. Crank, J. The Mathematics of Diffusion / J. Crank. – Oxford University Press, 1980. – 424 p.
8. Бекман И.Н. Математика диффузии Учебное пособие. – М.: ОнтоПринт, 2016. – 400 с.
9. Kulsartov, T. Early evaluation of hydrogen isotopes separation by V4Cr4Ti-based sorbents at low temperatures / T. Kulsartov, V. Shestakov, Ye. Chikhray, I. Kenzhina, S. Askerbekov, Yu. Gordienko, Yu. Ponkratov, Zh. Zaurbekova // Fusion Engineering and Design. – Vol. 113. – 2016. – P. 303–307.

СОРБИЦАЛЫҚ ЭКСПЕРИМЕНТКЕ СУТЕГІ ИЗОТОПТАРДЫҢ СІҢІРУ ПРОЦЕСІН МОДЕЛЬДЕУ

¹⁾ Т.В. Кульсартов, ^{1,2)} Ж.А. Заурбекова, ¹⁾ Чихрай Е.В.

¹⁾ «Қазақстан-Британ техникалық университеті» АҚ, Алматы, Қазақстан
²⁾ ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

Осы мақалада біз төменде көрсетілген шарттарда зерттелетін үлгімен сутегі изотоптарының сіңірілуін сипаттауға мүмкіндік беретін модель ұсынамыз: танымал геометриялық өлшемдері бар жұқа үлгі белгілі көлемдегі камерада және осы камерадағы бастапқы сутектік изотоптық қысыммен зерттелетін температурада сутегі изотоптарымен газ фазасынан қаныққан. Құрастырылған модельді пайдалана отырып, сутегі изотоптарының үш компонентті қоспасын сіңіру бойынша эксперименталдық нәтижелерді және V4Cr4Ti ванадий қорытпасы бар сутегі изотоптарының өзара әрекеттесу параметрлерін анықтауға болады. Атап айтқанда, қорытпадағы ерігіштігі тұрақты және сутегі изотоптарының диффузия коэффициенті, сондай-ақ олардың аррениус тәуелділігінің параметрлері анықталды.

Болашақта ұсынылған модель ядролық реакторлық (ЯР) қондырғыларда, термоядролық реакторларда (ТЯР) және мұнай-химия өнеркәсібінде сутекті сақтау процестерін модельдеу үшін пайдаланылуы мүмкін.

SIMULATION OF THE PROCESSES OF HYDROGEN ISOTOPES ABSORPTION IN SORPTION EXPERIMENTS

¹⁾ T. Kulsartov, ^{1,2)} Zh. Zaurbekova, ¹⁾ Ye. Chikhray

¹⁾ JSC “Kazakhstan-Britain Technical University”, Almaty, Kazakhstan
²⁾ Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

This paper presents a model that allows to describe the absorption of hydrogen isotopes by the investigated sample under the following conditions: a thin sample with known geometric dimensions is saturated from the gas phase with hydrogen isotopes at the given temperature in a chamber of known volume and the initial hydrogen isotope pressure in the chamber. Using the developed model, it was possible to describe perfectly the experimental results on the absorption of a three-component mixture of hydrogen isotopes and to determine the interaction parameters of hydrogen isotopes with vanadium V4Cr4Ti alloy. In particular, the solubility constant and the diffusion coefficient of hydrogen isotopes in the alloy were determined, as well as the parameters of their Arrhenius dependences.

In the future, the proposed model can be used to simulate the processes of hydrogen storage in nuclear reactor facilities (NR), thermonuclear reactors (TNR) and petrochemical industries.