

# Buborékdinamika a hidrogéngyártásban: energetikai hatékonyság numerikus optimalizációja

## Bubble dynamics in hydrogen production: numerical optimization of energy efficiency

KOZÁK Áron<sup>1</sup>, BSc hallgató, Dr. HEGEDŰS Ferenc<sup>2</sup>, egyetemi docens

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar,  
Hidrodinamikai Rendszerek Tanszék  
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

<sup>1</sup>[kozi0223@gmail.com](mailto:kozi0223@gmail.com), <sup>2</sup>[fhegedus@hds.bme.hu](mailto:fhegedus@hds.bme.hu)

### Abstract

*Sonochemistry aims to create chemical reactions inside bubbles a few microns in diameter. By acoustically exciting the bubbles or causing them to vibrate in other ways, a high compression ratio can be achieved, along with very high pressure and temperature, providing an ideal environment for certain chemical reactions. One of the simplest such reaction mechanisms is water splitting. The purpose of this paper is the numerical simulation of this process, the calculation of the energy required for the hydrogen produced, and the optimization of the model for energy efficiency through the tuning of various control parameters, such as the equilibrium bubble size, as well as the ambient pressure and temperature.*

**Keywords:** sonochemistry, bubble dynamics, numerical simulation, hydrogen

### Kivonat

*A szonokémia célja, hogy néhány mikron átmérőjű buborékok belsejében kémiai reakciókat hozzunk létre. A buborékokat akusztikusan gerjesztve, vagy más módon rezgésbe hozva jelentős kompresszió, ezzel együtt igen nagy nyomás és hőmérséklet érhető el, ideális környezetet biztosítva bizonyos kémiai reakcióknak. Az egyik legegyszerűbb ilyen reakciómechanizmus a vízbontás. Jelen cikk célja ennek a folyamatnak a numerikus szimulációja, a keletkező hidrogénhez szükséges energia számítása, és az energetikai optimalizálás különböző kontrol paraméterek, például az egyensúlyi buborékméret, valamint a környezeti nyomás és hőmérséklet állításán keresztül.*

**Kulcsszavak:** szonokémia, buborékdinamika, numerikus szimuláció, hidrogén

## 1. Bevezetés

A kavitáció a legtöbb gépészeti alkalmazás során egy káros és kerülendő jelenség, azonban a közelmúltban egyre több gyakorlati alkalmazása is megjelent. Ultrahangos gerjesztéssel létrehozott akusztikus kavitációt alkalmaztak már degradáló hatásai miatt káros anyagok semlegesítésére [1], szennyvízkezelésre [2], élelmiszerek tartósítására [3], vagy akár rákkezelésre [4] is.

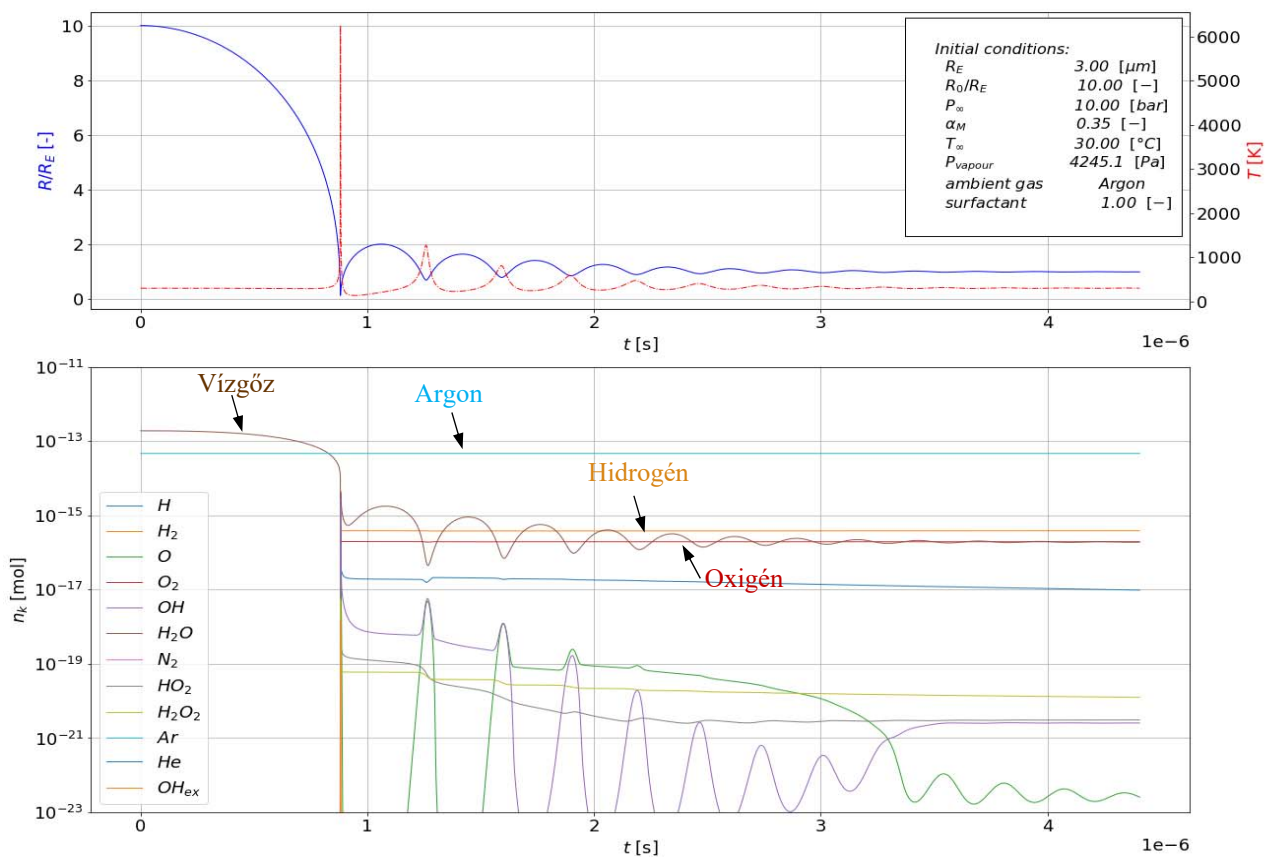
Egy az iparban még nem alkalmazott kísérleti irány a szonokémia. Megfelelő gerjesztés esetén ugyanis igen jelentős nyomás és hőmérséklet érhető el egy összeroppanó buborék belsejében. Ez utóbbi akár több ezer Kelvin is lehet. Ezen körülmények ideális táptalajt biztosítanak bizonyos reakciók számára. Elő lehet például állítani ammóniát ( $NH_3$ ) egy kezdetben 25% nitrogént és 75% oxigént tartalmazó buborékban. Erre az ipar a Haber-Bosch eljárást alkalmazza, amihez egy tipikusan 100 bar nyomáson és 500 °C-on üzemelő kémiai reaktor szükséges. Egy másik lehetőség, és jelen cikk témája is egyben a vízbontás útján történő hidrogéngyártás egy vízgőz tartalmú buborékból kiindulva.

A szonokémia egyik fő problémája az energiahatékonyság. Az energetikai optimalizálás egyik módja a számítógépes szimulációk alkalmazása. Az 1. ábrán is látható szimulációban egy alternatív megközelítés látható az egyensúlyi helyzetből induló buborék ultrahanggal történő periodikus gerjesztése helyett. A buborék egyensúlyi méreténél nagyobbra tágítható a nyomás csökkentésével, majd a nyomást egységugrás szerűen

visszaállítva lecsengő rezgés hozható létre. Ez ebben a formában csak szimulációban valósítható meg, azonban ultrahang impulzusokkal létrehozható hasonló rezgés. Ebben az esetben az izoterm tágulás, és a közben befektetett munka ekkor analitikusan számolható. A tágítási munkát leosztva a szimuláció végéig keletkező hidrogén mennyiségével meghatározható a hidrogén előállítás energiája, mondjuk MJ/kg dimenzióban, amit lehet optimalizálni, vagy direktben összehasonlítani más módszerekkel. A módszer további nagy előnye, hogy csak egy vagy néhány jelentős összeroppanás van, ugyanis a gerjesztéses esetben is csak az első pár periódus alatt keletkezik érdemben hidrogén, ráadásul kevesebb összeroppanással a szimuláció számításigénye is kisebb.

Az 1. ábrán látható egy konkrét szimuláció. A numerikus megoldás előtt a kezdetben tisztán argont tartalmazó 3 mikrométer sugarú buborék izotermikusan 10-szeresére lett tágítva, majd a szimuláció kezdetén vissza lett állítva az eredeti környezeti nyomás. A tágulás során a környező közegből vízgőz párolog be, ez fog majd disszociálni és számtalan vegyületet alkotni. A felső grafikonon késsel látható a buboréksugar, és ahogy a buborék kevesebb mint 1 mikroszekundum alatt összeroskad. Ez után csak apróbb utórezgések vannak, és rövidesen beáll újra az egyensúlyi buborékméret. Az első összeroskadás pillanatában a pirossal jelölt hőmérséklet nagyon rövid időre 6000 Kelvin fölé nő, ekkor játszódik le a reakciók nagy része is. Az alsó grafikonon van ábrázolva egy logaritmikus skálán a különböző vegyületek anyagmennyisége. Látható, hogy az argon mennyisége konstans, az nem vesz részt a reakciókban. Ezzel szemben a víz mennyisége nem csak hogy a párologás miatt változik, hanem különböző vegyületekre is bomlik. Ebben a szimulációban messze legnagyobb mennyiségben hidrogén és oxigén keletkezik.

Miután az egyéb keletkező anyagok reakciói is lezajlottak, leolvasható a keletkezett hidrogén



1. ábra. Kitágult állapotból induló buborék lecsengő szabadlengése - szimuláció.

mennyisége, és kiszámítható az energiaigény. Az optimalizálás úgy történik, hogy állítom a kezdeti feltételeket, például, hogy mekkora az egyensúlyi buborékméret, hogy hányszorosára tágítást alkalmazok, vagy hogy milyen gázokkal van kezdetben kitöltve a buborék. Továbbá állítom a környezeti paramétereket, például külső nyomást, hőmérsékletet is. Az optimalizálás során a szimulációt nagyon sokszor le kell futtatni, így nagy kihívás a futási sebesség gyorsítása.

## 2. Matematikai modell

### 2.1 A differenciálegyenlet

A modellezés során egyetlen buborékot vizsgálunk, amit minden irányból víz vesz körbe. A buborék gömbszimmetrikusnak van feltételezve. A belül található gázok és gőzök mind a hőmérséklet mind az összetétel szempontjából homogénnek tekinthetők, egy vékony hőtani határrétegtől eltekintve, aminek csak a környezettel történő hőcserében van szerepe. Ezekkel a közelítésekkel a rendszer koncentrált paraméterű, a változók a buborék sugara ( $R$ ), annak idő szerinti első deriváltja ( $\dot{R}$ ), a hőmérséklet ( $T$ ), valamint a reakciómechanizmusban szereplő 12 vegyület (víz, hidrogén, oxigén, hidrogénperoxid, ...) moláris koncentrációi ( $c_{1..12}$ ). A rendszer egy közönséges differenciálegyenlet rendszerrel írható le:

$$\mathbf{x}(t) = [R(t), \dot{R}(t), T(t), c_1(t), c_2(t), \dots, c_{12}(t)]^T$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{x}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) \quad (1)$$

A buboréksugár dinamikáját a Keller-Miksis egyenlet írja le:

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{R}\right) R \ddot{R} + \left(\frac{3}{2} - \frac{\dot{R}}{2c_L}\right) \dot{R}^2 = \left(1 + \frac{\dot{R}}{c_L}\right) \frac{p_L - p_\infty}{\rho_L} + \frac{R}{c_L} \frac{d}{dt} \left(\frac{p_L - p_\infty}{\rho_L}\right) \quad (2)$$

Ahol  $c_L$  a hangsebesség a vízben,  $\rho_L$  a víz sűrűsége,  $p_\infty(t)$  a környezeti nyomás, esetünkben konstans, és  $p_L(t)$  a buborék falánál mért folyadéknyomás:

$$p_L = p - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu_L \frac{\dot{R}}{R} \quad (3)$$

Itt  $p$  a buborék belső nyomása,  $\sigma$  a víz felületi feszültsége,  $\mu_L$  pedig a dinamikus viszkozitása. A belső nyomás meghatározható az egyesített gáztörvénnyel:

$$p = R_g T \sum_{k=1}^{12} c_k \quad (4)$$

Ahol  $R_g$  az egyetemes gázállandó. A Keller-Miksis egyenlet a sugárban másodfokú. A Cauchy-átírás szerint ez elsőfokú rendszerré tehető, azáltal, hogy bevezetjük az  $\dot{R}$  változót, így  $\frac{d}{dt} R = \dot{R}$ , míg  $\frac{d}{dt} \dot{R} = \ddot{R}$  levezethető (2)-esből.

A moláris koncentrációk leírásának változásához először definiáljunk a kémiai reakciók általános alakját:

$$\sum_{k=1}^{12} \nu_{k_i}^f \chi_k \Leftrightarrow \sum_{k=1}^{12} \nu_{k_i}^b \chi_k \quad (5)$$

Ahol  $\nu_{k_i}$  a sztöchiometriai együtthatókat,  $\chi_k$  pedig a vegyjeleket jelöli. Példaként, a  $2H_2O \Leftrightarrow 2H_2 + O_2$  reakcióban  $\nu_{H_2O_i}^f = 2$ ,  $\nu_{H_2_i}^b = 2$ ,  $\nu_{O_2_i}^b = 1$ , és minden más együttható nulla. A reakciómechanizmusban  $K=12$  vegyület és  $I=28$  reakció szerepel. Minden vegyülethez tartozik egy termelési ráta:

$$\dot{\omega}_k = \sum_{i=1}^{12} \left( (\nu_{k_i}^b - \nu_{k_i}^f) q_i \right) \quad (6)$$

Ahol  $q_i$  az  $i$ -edik reakció reakciós rátája:

$$q_i = k_{f_i} \prod_{k=1}^{28} c_k^{\nu_{k_i}^f} - k_{b_i} \prod_{k=1}^{28} c_k^{\nu_{k_i}^b} \quad (7)$$

Az egyenletben az előre menő reakciós ráta,  $k_{f_i}$  legegyszerűbb esetben az Arrhenius-egyenlettel számolható, amiben minden reakcióhoz 3 Arrhenius konstans,  $A_i$ ,  $b_i$ , és  $E_i$  tartozik:

$$k_{f_i} = A_i T^{b_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R_g T}\right) \quad (8)$$

Vannak ettől eltérő esetek is, különféle nyomásfüggő- vagy harmadiktest reakciók. A visszafele menő reakciós ráták ( $k_{b_i}$ ) számítása némileg bonyolultabb, ezért itt nem részletezem. Szintén nem részletezem a párolgást, ami anyagcserét és hőcserét jelent a környezettel. A víz kivételével az összes anyag moláris koncentrációjának változása:

$$\frac{d}{dt}c_k = \dot{\omega}_k - c_k \frac{3\dot{R}}{R} \quad (9)$$

A hőmérséklet változásához előbb meg kell határozni a vegyületek izobár és izochor moláris hőkapacitását ( $C_{p_k}$  és  $C_{V_k}$ ), valamint moláris entalpiáját és entrópiáját ( $H_k$  és  $S_k$ ). Ehhez a NASA polinomokat használom, amik kizárólag a hőmérséklettől függő polinomokként definiálják ezen mennyiségeket, anyagonként 14 együtthatóval. Ezen termodinamikai adatokkal kiszámítható a reakciók során keletkező hő ( $\dot{Q}_r$ ), a környezettel történő hőcsere ( $\dot{Q}_{th}$ ), és a párolgás-lecsapódás során történő hőváltozás ( $e_{net}$ ). Ezekből a hőmérséklet deriváltja:

$$\frac{d}{dt}T = \frac{\dot{Q}_r + \frac{3}{R}(-p\dot{R} + \dot{Q}_{th} + e_{net})}{\bar{C}_V \sum_{k=1}^{12} c_k} \quad (10)$$

A teljes matematikai modell itt olvasható: [5][6].

## 2.2 Számítógépes szimuláció

A fenti differenciálegyenlet a bonyolultsága miatt csak numerikusan oldható meg. A folyamatokat a kezdeti feltétel és a környezeti paraméterek állításával szabályozhatjuk. Ahhoz, hogy megtaláljuk a legoptimálisabb paraméter kombinációt, nagyon sokszor meg kell oldani az egyenleteket. Ezt nehezíti, hogy ez a differenciálegyenlet úgynevezett merev viselkedésű, ami azt jelenti, hogy numerikus megoldása különösen számításigényes, és bonyolultabb implicit megoldók használata szükséges.

A kódokat Python nyelven írtam, a futási idő csökkentése érdekében egyes részekhez egy Just In Time fordítót használtam, ami nagyon leegyszerűsítve gépi kódra fordítja az egyébként interpretált Python-t. Ez önmagában 28-szoros sebességnövekedéshez vezet. További optimalizálást értem el a futtatás párhuzamosításával, hogy a processzor összes magját kihasználjam, és a megfelelő numerikus megoldó kiválasztásával. A programkódok legfrissebb változata itt található: [7].

## 3. Összefoglalás

A szonokémia használható vízbontás általi hidrogéngyártásra. Jelen cikk célja egyetlen buborékon belül a fizikai és kémiai folyamatok pontos modellezése. A modellezéshez szükséges főbb egyenletek vázlatosan be lettek mutatva. A szoftveres optimalizálásoknak hála a szimuláció nagyságrendekkel gyorsabban fut az eredetinel, kellően gyorsan ahhoz, hogy nagy felbontású paramétertannulmányt készítsünk. Ezáltal a szimuláció használható a folyamatok energetikai optimalizálásához.

## 4. Köszönetnyilvánítás

A bemutatott kutatás a BME-NVA-02 számú projekt részeként az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatással, a TKP2021 pályázati program finanszírozásában valósult meg. A kutatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal NKFIH OTKA FK142376 számú pályázat támogatta.

**Irodalmi hivatkozások**

- [1] Vijayanand S. Moholkar, Thirugnanasambandam Sivasankar, *Mechanistic approach to intensification of sonochemical degradation of phenol*, Chemical Engineering Journal, vol. 149, no. 1-3, pp. 57-69, július 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.004>
- [2] Ah Mahvi, *Application of Ultrasonic Technology for Water and Wastewater Treatment*, Iranian Journal of Public Health, vol. 38, no. 2, pp. 1-17, június 2009. [https://www.researchgate.net/publication/228364372\\_Application\\_of\\_Ultrasonic\\_Technology\\_for\\_Water\\_and\\_Wastewater\\_Treatment](https://www.researchgate.net/publication/228364372_Application_of_Ultrasonic_Technology_for_Water_and_Wastewater_Treatment)
- [3] Marco Zenker, Volker Heinz, Dong-Un Lee, Dietrich Knorr, *Applications and potential of ultrasonics in food processing*, Trends in Food Science & Technology, vol. 15, no. 5, pp. 261-266, május 2004. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2003.12.001>
- [4] Zhibiao Wang, Timothy J. Mason, Tinghe Yu, *A review of research into the uses of low level ultrasound in cancer therapy*, Ultrasonics Sonochemistry, vol. 11, no. 2, pp. 95-103, 2004. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(03\)00157-3](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00157-3)
- [5] Turányi Tamás, Zsély Gy. István, Papp Máté, Hegedűs Ferenc, Kalmár Csanád, *The importance of chemical mechanisms in sonochemical modelling*, Ultrasonics Sonochemistry, vol. 83, február 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105925>
- [6] Kozák Áron, Dr. Hegedűs Ferenc, Kalmár Csanád, *Buborékdinamika a hidrogéngyártásban: energetikai hatékonyság numerikus optimalizációja*, BME GPK 2022. évi TDK Konferencia <https://tdk.bme.hu/GPK/AT11/Buborekdinamika-a-hidrogengyartasban1>
- [7] Kozák Áron, *Programkódok*, [https://github.com/hihihi2001/Bubble\\_dynamics\\_simulation](https://github.com/hihihi2001/Bubble_dynamics_simulation)