

УДК 536.2; 621.642.02

Интенсификация теплоотвода при заполнении баллона газообразным водородом*

В.С. Зарубин¹, С.В. Зарубин¹, Я.Г. Осадчий²

¹ *Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Москва, 105005, Россия*

² *ЗАО НПП «МАШТЕСТ», г. Королев, Московская обл., 141070, Россия*
e-mail: zarubin@bmstu.ru

DOI: 10.34759/tpt-2021-13-6-242-252

Поступила в редакцию 15.06.2021

После доработки 20.06.2021

Принята к публикации 21.06.2021

Одной из областей применения газообразного водорода в качестве экологически чистого энергоносителя является автомобильный транспорт, в том числе легковые автомобили с электродвигателями. Водород на автомобиле в настоящее время принято размещать в металлокомпозитных баллонах при давлении до 70 МПа. При заполнении баллона в силу отсутствия интенсивного теплоотвода через армирующий слой композита происходит существенное повышение температуры водорода. Это приводит к снижению его плотности в баллоне и после достижения предельного давления запас водорода оказывается меньше регламентированного, а реальный пробег автомобиля на одной заправке меньше прогнозируемого. Интенсификация теплоотвода при заполнении металлокомпозитного баллона возможна путем размещения в баллоне змеевика с протекающей в нем охлаждающей водой. В данной работе представлена математическая модель, описывающая тепловой режим баллона со змеевиком, охлаждающим водород непосредственно в баллоне (в отличие от реализуемого в настоящее время варианта предварительного охлаждения водорода до его поступления в баллон). Из количественного анализа этой модели следует, что при некотором увеличении времени заполнения охлаждение водорода непосредственно в баллоне позволяет достигнуть в нем регламентированной массы водорода.

Ключевые слова: заполнение металлокомпозитного баллона водородом, охлаждение водорода в баллоне со змеевиком, математическая модель теплового режима баллона.

Введение

Возможность избежать вредных выбросов в атмосферу при использовании газообразного водорода в качестве энергоносителя определяет перспективность его широкого применения в различных энергоемких областях техники [1], в том числе на транспорте [2]. В настоящее время ряд зарубежных автомобильных концернов производят легковые автомобили с электродвигателями, для которых электроэнергию выраба-

тывают водородные топливные элементы [3]. Применение таких элементов на легковом автомобиле связано с созданием значительной по объему емкости для газообразного водорода с невысоким отношением его массы к массе конструкции емкости. Это отношение получило название гравиметрической емкости [4], для которого на данном этапе принято считать приемлемым минимальное значение равным 0.055. Известны различные способы хранения водорода (включая хранение в баллонах высокого давления), обеспечивающие выполнение такого условия [1, 2, 5, 6]. Большинство этих способов связаны с созданием устройств, требующих

* Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России (проект 0705-2020-0047).

значительного времени для заполнения водородом и еще большего времени для его извлечения. Например, при использовании двухступенчатого металлгидридного термосорбционного компрессора для повышения давления водорода от 0.4 МПа до 16 МПа необходимо несколько десятков минут [7]. В случае применения таких устройств на транспорте критичным будет значительный период времени заправки автомобиля водородом по сравнению с использованием баллонов высокого давления.

Цилиндрические водородные баллоны с рабочим давлением 35 и 70 МПа с лайнером из алюминиевого сплава или стали, армированным композитом на основе углеродного волокна, сертифицированы в соответствии с европейским стандартом ISO 11439 и стандартом NGV-2 (США) [6]. Наличие у японского серийного легкового автомобиля Toyota Mirai 2014 двух баллонов объемом 0.1224 м³ позволяет иметь запас в 4.8 кг водорода и прогнозировать при одной заправке пробег 650 км [8]. Добавление третьего баллона в модификации Toyota Mirai II увеличило запас водорода до 6 кг и прогнозируемый пробег до 845 км по циклу NEDC (Нового европейского цикла вождения) [9]. Однако вследствие незначительного теплоотвода через армирующий слой композита при заполнении таких баллонов в их полости происходит значительный рост температуры водорода [10, 11] (следует отметить, что аналогичный процесс характерен и для баллонов, заполняемых метаном [12]). Даже при использовании предварительного охлаждения водорода до температуры 233 К его температура в баллоне при заправке в течение от трех до пяти минут достигает значения, близкого к установленному пределу, равному 358 К [6]. В итоге при достижении в процессе заправки автомобиля предельного значения рабочего давления масса газа в баллоне не достигает регламентированного значения и, как следствие, реальный пробег автомобиля оказывается меньше прогнозируемого.

Цель данной работы состоит в обосновании возможности охлаждения поступающего в баллон при заправке водорода непосредственно в самом баллоне путем установки в нем змеевика с охлаждающей водой. Построена математическая модель теплового режима металлокомпозитного баллона со змеевиком, учитывающая термодинамические характеристики водорода

как реального газа. Представленный количественный анализ этой модели применительно к водородному металлокомпозитному баллону шаровой формы подтверждает возможность при ограниченном времени его заполнения достигнуть при давлении 70 МПа плотности водорода в баллоне, близкой к регламентированному значению, равному 40 кг/м³.

Термодинамические характеристики водорода

Двухатомные молекулы водорода имеют две аллотропические модификации: ортоводорода и параводорода [13]. У ортоводорода векторы полного момента количества движения атомных ядер (ядерных спинов) направлены одинаково, а у параводорода имеют противоположные направления. Это приводит к некоторым различиям термодинамических характеристик указанных модификаций. При температуре $T > 200$ К в состоянии термодинамического равновесия газообразный водород содержит примерно 3/4 ортоводорода и 1/4 параводорода [14]. Такой состав называют нормальным водородом или просто водородом.

При близкой к комнатной температуре (≈ 293 К) и близком к атмосферному давлению (≈ 0.1 МПа) для водорода справедливо уравнение Клапейрона–Менделеева $p = \rho RT$, где p , ρ и R – давление, плотность и газовая постоянная (для водорода $R \approx 4124.2$ Дж/(кг · К) [14]) соответственно. С повышением давления применение этого уравнения для водорода приводит к существенной погрешности. Уточненное уравнение состояния для водорода можно представить в виде $p = z(\rho, T)\rho RT$, где $z(\rho, T)$ – коэффициент сжимаемости. Из данных о термодинамических характеристиках водорода [15, 16] следует, что этот коэффициент при слабой зависимости от температуры существенно возрастает с увеличением плотности в предполагаемом интервале ее изменения при заполнении баллона высокого давления (рис. 1, позиции 1 и 2).

Необходимо отметить, что использованное в работе [17] для водорода известное уравнение Редлиха–Квонга состояния реального газа [14]

$$p = \rho RT / (1 - b\rho) - a\rho^2 / \sqrt{(1 + b\rho)^2 T},$$

где $a = 0.08664(R^2/p_c)\sqrt{T_c^5}$ и $b = 0.4275 \cdot RT_c/p_c$ (индексом «с» отмечены параметры газа в кри-

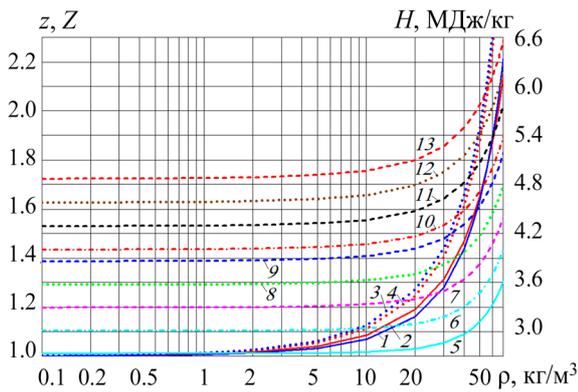


Рис. 1. Зависимости коэффициента сжимаемости и энтальпии водорода от плотности при различных значениях температуры (для z : 1 – 213 К, 2 – 363 К; для Z : 3 – 213 К, 4 – 363 К; для энтальпии: 5 – 213 К, 6 – 233 К, 7 – 253 К, 8 – 273 К, 9 – 293 К, 10 – 303 К, 11 – 323 К, 12 – 343 К, 13 – 363 К)

тической точке, для нормального водорода $T_c = 33.18$ К, $p_c = 1.298$ МПа), приводит к соотношению для коэффициента сжимаемости в виде

$$Z(\rho, T) \approx 1/(1 - b\rho)^2 T + 35523\rho / \sqrt{(1 + b\rho)^2 R^2 T^3}.$$

Результаты расчета по этой зависимости близки к соответствующим значениям $z(\rho, T)$ при $\rho < 10$ кг/м³ (см. рис. 1, позиции 3 и 4), но с увеличением плотности водорода эта зависимость приводит к завышенным результатам.

В баллон по мере его заполнения водородом поступает в единицу времени t энергия

$$(H'(\rho', T') + w^2 / 2) \dot{m}(t),$$

где $H'(\rho', T')$ – энтальпия единицы массы водорода, зависящая от его плотности ρ' и температуры T' непосредственно перед поступлением в баллон; w – скорость потока водорода при входе в баллон; $\dot{m}(t)$ – масса водорода, поступающая в баллон в единицу времени.

Некоторую часть этой энергии воспринимает конструкция баллона, а оставшаяся часть вызывает повышение внутренней энергии массы $m(t)$ водорода в баллоне. Внутреннюю энергию U единицы массы водорода можно представить в виде [18]

$$U = H - p/\rho = H(\rho, T) - z(\rho, T)RT, \quad (1)$$

где $H(\rho, T)$ – энтальпия водорода при текущих значениях его плотности и температуры в баллоне. Зависимость энтальпии от плотности при различных значениях температуры представлена на рис. 1 (позиции 5–13).

Взаимосвязь параметров водорода при заполнении баллона

Вместимость V баллона при малой деформации его оболочки в процессе заполнения водородом можно считать постоянной. Предполагая термодинамический процесс течения водорода от заправочной колонки до баллона изоэнтальпным, в силу закона сохранения энергии можно записать [19]

$$H_0 V \frac{d\rho(t)}{dt} = V \frac{d(\rho(t)U(t))}{dt} + Q(t). \quad (2)$$

Здесь H_0 – энтальпия единицы массы водорода в диспенсере заправочной колонки перед поступлением в баллон, однозначно определяемая двумя из трех параметров: давлением p_0 , плотностью ρ_0 и температурой T_0 ; ρ и U – соответственно плотность и внутренняя энергия единицы массы водорода в баллоне в текущий момент времени t ; Q – суммарный тепловой поток, передаваемый от водорода к внутренней поверхности оболочки баллона, его входной арматуре, датчикам давления и температуры. При изоэнтальпном процессе перехода единицы массы водорода из диспенсера в баллон ее энтальпия также будет равна H_0 .

Пусть перед началом заправки масса m водорода в баллоне пренебрежимо мала. В этом случае при $H_0 = \text{const}$ интегрированием уравнения (2) по времени с учетом равенства (1) получим

$$\frac{p_*}{\rho_*} + H_0 - H_* = \frac{Q_\Sigma}{m_*} = \frac{1}{m_*} \int_0^{t_*} Q(t) dt, \quad (3)$$

где ρ_* , $m_* = \rho_* V$ и H_* – плотность, масса и энтальпия единицы массы водорода при достижении в процессе заправки к моменту времени t_* предельно допустимого значения p_* давления в баллоне. При отсутствии теплоотвода ($Q_\Sigma = 0$) из левой части равенства (3) сразу можно определить предельную плотность водорода

$$\rho_* = p_* / (H_* - H_0), \quad (4)$$

достижимую при заправке для заданных значений H_0 и p_* , поскольку H_* является однозначной функцией p_* и ρ_* . На рис. 2 приведены результаты количественного анализа соотношения (4).

Согласно уравнению состояния водорода и зависимости его энтальпии от температуры и давления [15, 16], при предельно допустимых

значениях $T_* = 358 \text{ К}$ и $p_* = 70 \text{ МПа}$ плотность и энтальпия водорода в баллоне будут равны $\rho_* = 34.39 \text{ кг/м}^3$ и $H_* = 5.28 \text{ МДж/кг}$. Условие (4) будет выполнено, если в диспенсере энтальпия водорода будет иметь значение $H_0 \bar{H}_* - p_* / \rho_* = 3.24 \text{ МДж/кг}$. Кривая 3 на рис. 2 соответствует зависимости H_* от ρ_* при фиксированном значении давления в баллоне, равном p_* .

Разработанные Обществом автомобильных инженеров (SAE International) стандарты [8], регламентирующие условия заправки водородом автомобильных баллонов, с целью снижения нагрева заправляемого водорода предусматривают его предварительное охлаждение. При заправке до давления 70 МПа стандартом SAE J2601 установлена необходимость охлаждения водорода до температуры 233 К для компенсации тепловой энергии, выделяемой при последующем сжатии водорода в баллоне в процессе заправки. Полученному выше значению H_0 при этой температуре соответствует плотность $\rho_0 = 35.95 \text{ кг/м}^3$ и давление $p_0 = 47.66 \text{ МПа}$. Очевидно, что если такое значение давления в диспенсере будет постоянным, то при условии $Q_\Sigma = 0$ заполнить баллон водородом до давления 70 МПа не удастся. Поэтому стандартом SAE J2601 предусмотрено определяемое непрерывным вычислением постепенное повышение давления p_0 в диспенсере по мере роста также непрерывно измеряемого давления p в баллоне.

Наличие теплоотвода в процессе заполнения баллона может снизить требования к уровню предварительного охлаждения водорода и к системе регулирования давления в диспенсере, используемой на существующих водородных заправочных станциях [8, 9]. Однако для металлокомпозитных баллонов в силу низкой теплопроводности армирующих материалов интенсивность естественного теплоотвода в окружающую среду с внешней поверхности баллона мала и дополнительно убывает с повышением сезонной температуры этой среды. Для достижения регламентированной плотности 40 кг/м³ водорода в баллоне при давлении 70 МПа необходим достаточно интенсивный теплоотвод из полости такого баллона в процессе его заполнения.

Одним из возможных путей интенсификации теплоотвода является установка в полости бал-

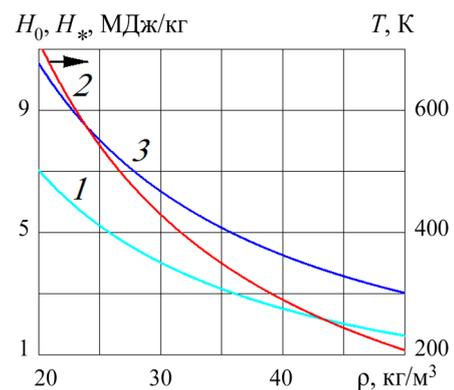


Рис. 2. Зависимости от плотности ρ_* водорода в баллоне при фиксированном значении давления $p_* = 70 \text{ МПа}$, энтальпии H_0 и температуры T_* (кривые 1 и 2 соответственно), а также энтальпии H_* (кривая 3)

лона трубчатого змеевика с необходимым расходом воды. Такое усложнение конструкции баллона может быть оправдано существенным упрощением оборудования заправочной станции и системы измерения и регулирования параметров процесса заправки, но требует количественного анализа с использованием соответствующей математической модели.

Математическая модель теплового режима баллона

С целью сокращения количества геометрических параметров примем форму рассматриваемого металлокомпозитного баллона шаровой. Оболочка такого баллона с внутренней полостью радиусом r_* состоит из металлического лейнера толщиной h_* и шарового армирующего слоя толщиной h_a . При объеме полости баллона $V_* = 4\pi r_*^3 / 3$ примем, что некоторая часть этого объема занята змеевиком с протекающей в нем охлаждающей водой и датчиками давления и температуры водорода в баллоне. Первое слагаемое в правой части равенства (2) запишем в виде [19]

$$\begin{aligned}
 V \frac{d(\rho U)}{dt} = & \left(H + \rho \frac{\partial H}{\partial \rho} \right) \dot{m} - \\
 & - \left(\frac{\partial z}{\partial \rho} \dot{m} + V \frac{\partial z}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right) \rho R T - \\
 & - z R T \dot{m} - z m R \frac{dT}{dt} + m c_p \frac{dT}{dt}.
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Здесь H — текущее значение энтальпии единицы массы водорода в баллоне, $c_p = \partial H / \partial T$ — удельная массовая теплоемкость водорода при

постоянном давлении. Для текущего значения массы водорода в баллоне справедливо соотношение

$$m = m_0 + \int_0^t \dot{m}(\tau) d\tau, \quad (6)$$

где m_0 – масса водорода в баллоне в момент времени $t = 0$ начала заполнения баллона.

Для тонкостенного лейнера из алюминиевого сплава коэффициент теплопроводности не менее, чем на два порядка больше коэффициента λ_a теплопроводности армирующего материала. Это позволяет принять температуру лейнера однородной по его толщине. Значение коэффициента α теплообмена водорода с лейнером, элементами конструкции датчиков и поверхностью змеевика изменяется в процессе заполнения баллона. Из проведенных расчетов и обработки экспериментальных данных [10, 20, 21] следует, что его значение имеет порядок $(10^2 - 10^3)$ Вт/(м²К). При этом температура лейнера и других металлических деталей в полости баллона практически совпадает с текущим значением $T(t)$ температуры водорода. Тогда в шаровом армирующем слое толщиной h_a , материал которого имеет удельную объемную теплоемкость c_a , нестационарное распределение температуры $T_a(r, t)$ будет описывать дифференциальное уравнение [22]

$$c_a \frac{\partial T_a(r, t)}{\partial t} = \frac{\lambda_a}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_a(r, t)}{\partial r} \right), \quad (7)$$

$$r \in (r_* + h_*, r_* + h_* + h_a), \quad t > 0$$

с начальным условием $T_a(r, 0) = T_b$ и граничными условиями

$$\begin{aligned} T_a(r_* + h_*, t) &= T(t), \\ \lambda_a \frac{\partial T_a(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_*+h_*+h_a} &= \\ &= \alpha_a (T_b - T_a(r_* + h_* + h_a, t)), \end{aligned} \quad (8)$$

где T_b – температура окружающей баллон среды, совпадающая с начальной температурой баллона; α_a – коэффициент теплообмена на внешней поверхности армирующего слоя.

Теперь второе слагаемое в правой части равенства (2) можно представить в виде

$$\begin{aligned} Q(t) &= 4\pi((r_* + h_*/2)^2 h_* c_* + C_V) \frac{dT(t)}{dt} - \\ &- 4\pi(r_* + h_*)^2 \frac{\partial T_a}{\partial r} \Big|_{r=r_*+h_*} + \alpha(T(t) - T_h(t)) F_h. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь c_* – удельная объемная теплоемкость материала лейнера; C_V – полная теплоемкость (в Дж/К) металлических деталей (помимо лейнера и змеевика) в полости баллона; T_h – средняя температура контактирующей с водородом внешней поверхности змеевика площадью F_h . При коэффициенте λ_c теплопроводности материала трубки змеевика и ее толщине h_c коэффициент теплопередачи от водорода к охлаждающей воде будет определять формула

$$\begin{aligned} k &= 2 / ((1 + F_f / F_h) / \alpha + \\ &+ (1 + F_h / F_f) / \alpha_f + 2h_c / \lambda_c), \end{aligned} \quad (10)$$

где α_f – коэффициент теплообмена на внутренней поверхности змеевика площадью F_f .

Формула (10) позволяет последнее слагаемое в правой части равенства (9) заменить на $k(T(t) - T_f(t))(F_h + F_f) / 2$, где T_f – текущее значение средней температуры охлаждающей воды, определяемое соотношением

$$\begin{aligned} k(T(t) - T_f(t))(F_h + F_f) / 2 &= \\ &= 2c_f \dot{V}_f (T_f(t) - T_f^\circ), \end{aligned} \quad (11)$$

описывающим подогрев воды в змеевике. Здесь c_f и \dot{V}_f – удельная объемная теплоемкость воды и ее объемный расход соответственно; T_f° – температура воды на входе в змеевик.

В соотношениях (8)–(10) определению подлежат коэффициенты теплообмена α , α_a и α_f . Значения этих коэффициентов можно оценить, используя известные критериальные зависимости [22]. При численном интегрировании уравнения (2) с учетом равенств (5), (6) и (9)–(11), используя термодинамические и теплофизические характеристики водорода, необходимо параллельно решать задачу нестационарной теплопроводности в армирующем слое, определяемой соотношениями (7) и (8).

Результаты расчетов

При проведении расчетов примем $r_* = 0.230$ м. Пусть из общего объема $V_* = 0.05096$ м³ шаровой полости баллона водород занимает объем $V = 0.05$ м³. Тогда на долю датчиков давления и температуры, змеевика, элементов крепления змеевика и участков трубок, подводящих и отводящих воду, остается объем 0.00096 м³. При температуре 293 К и рабочем давлении 70 МПа плотность и масса водорода в рассматриваемом баллоне

должны быть равны регламентированным значениям $\rho^* = 40 \text{ кг/м}^3$ и $m^* = 2 \text{ кг}$ соответственно [19].

Исходя из условий безопасности эксплуатации баллона его оболочка должна выдерживать существенно более высокое давление по сравнению с рабочим. Согласно требованиям Европейского интегрированного водородного проекта (ЕИНР) коэффициент безопасности для композитных баллонов с внутренним давлением 70 МПа равен 2.35 [6]. Отечественные требования безопасности еще более жесткие и предусматривают возможность разрушения оболочки металлокомпозитного баллона при давлении, превышающем рабочее в 2.6 раза, а оболочки композитного баллона с полимерным лейнером – в 3 раза [23].

Лейнер рассматриваемого шарового баллона выберем из алюминиевого сплава АМг6, имеющего в исходном состоянии при температуре 293 К предел прочности 360 МПа, предел текучести 180 МПа и удлинение при разрыве 0.24 [24]. В качестве армирующего материала примем микропластик из нитей Русар-С и Русар-НТ, комбинация которых в кольцевом образце с эпоксидным связующим позволяет достигнуть предела прочности 2.8 ГПа [25]. При намотке микропластика на сферическую поверхность по схеме изотензоида [26] и толщине лейнера $h_* = 0.002 \text{ м}$ толщина армирующего слоя для обеспечения требований безопасности должна составить $h_a = 0.014 \text{ м}$. Плотность сплава АМг6 $\rho_* = 2640 \text{ кг/м}^3$ и масса лейнера 3.51 кг, а плотность материала армирующего слоя $\rho_a = 1340 \text{ кг/м}^3$ и масса этого слоя 13.36 кг, т.е. отношение массы водорода в баллоне к массе оболочки равно 0.118. Ясно, что гравиметрическая емкость в данном случае будет несколько меньше, чем 0.118, поскольку необходимо учесть массы штуцера, вентиля и других элементов, входящих в комплектацию баллона.

С целью последующего сравнения тепловых режимов при заполнении баллона водородом сначала проведем расчет для случая отсутствия змеевика. Примем $T_0 = 293 \text{ К}$, $m_0 = 0.005 \text{ кг}$, $\dot{m} = 0.01 \text{ кг/с}$ и в соотношениях (7) и (8) $c_a = 2.68 \text{ МДж/(м}^3\text{К)}$, $\lambda_a = 0.2 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, $\alpha_a = 1.5 \text{ Вт/(м}^2\text{К)}$ и $T_b = 293 \text{ К}$. В формуле (9) положим $c_* = 2.434 \text{ МДж/м}^3$ и $C_V = 800 \text{ Дж}$. В диспенсере заправочной колонки температу-

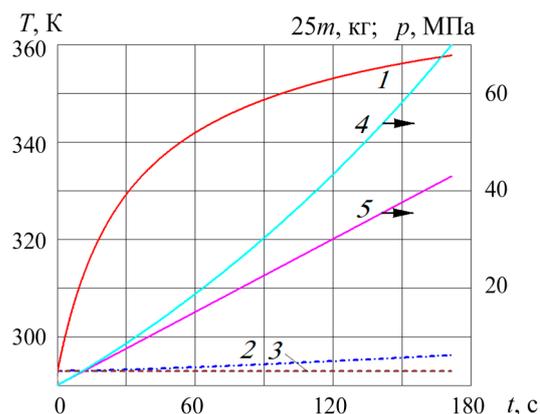


Рис. 3. Зависимости от времени t температуры водорода в баллоне (1), средней температуры армирующего слоя (2) и температуры внешней поверхности этого слоя (3), давления (4) и массы водорода в баллоне (5)

ра и давление водорода равны соответственно 233 К и 71.5 МПа, определяющие значение $H_0 = 3.4155 \text{ МДж/кг}$.

На рис. 3 приведены результаты расчета процесса заполнения баллона до достижения значения $p_* = 70 \text{ МПа}$ при $t_* = 172 \text{ с}$, $T_* = 357.9 \text{ К}$ и $m_* = 1.721 \text{ кг}$. Таким образом масса водорода при завершении заправки баллона составляет лишь около 86% от регламентированного значения, соответствующего давлению p_* и температуре T_0 .

Перейдем к расчету теплового режима заполнения баллона со змеевиком. Пусть змеевик имеет 40 витков с шагом 0.01 м из алюминиевой трубки с внутренним и наружным диаметрами $d = 0.006 \text{ м}$ и $d' = 0.008 \text{ м}$ соответственно, коэффициент теплопроводности материала трубки $\lambda_c = 117 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. При радиусе $r' = 0.05 \text{ м}$ спиральной осевой линии витой трубки длина этой линии равна $l = 12.566 \text{ м}$, $F_f = 0.237 \text{ м}^2$ и $F_h = 0.316 \text{ м}^2$. Витки змеевика имеют объем 0.00063 м^3 .

При течении жидкости в криволинейном канале змеевика (в отличие от прямолинейного канала) возникают кориолисовы силы, вызывающие циркуляцию в поперечном сечении канала. Это приводит к увеличению критического значения числа Рейнольдса Re^* , соответствующего началу перехода в змеевике от ламинарного режима течения к турбулентному, и некоторой интенсификации теплообмена. Согласно рекомендованной в [27] формуле $Re^* = 2300 + 10500(d/r')^{0.3}$, в данном случае $Re^* = 7858$. При $Re = 3 \cdot 10^4$ и значении числа Прандтля $Pr_f = 7.02$ для воды при температуре

$T_f = 293$ К [22] с использованием при турбулентном режиме течения критериальной зависимости $Nu_f = 0.023Re^{0.8}Pr_f^{0.4}(1+1.8d/r')$ [27] получим значение числа Нуссельта $Nu_f = \alpha_f d / \lambda_f = 232/8$, где $\lambda_f = 0/599$ Вт/(м·К) – коэффициент теплопроводности воды при температуре T_f [22]. Отсюда следует $\alpha_f = 23236$ Вт/(м²К), а при значений $\nu_f = 1.01 \cdot 10^{-6}$ кинематического коэффициента вязкости воды выбранному значению числа Рейнольдса $Re = \nu_f d / \nu_f$ соответствует скорость $\nu_f = 5.05$ м/с воды в змеевике и ее объемный расход $\dot{V}_f = 1.43 \cdot 10^{-4}$ м³/с.

Если принять, что теплообмен в полости баллона определяется естественной конвекцией водорода при турбулентном режиме, то значение α можно оценить по критериальной зависимости $Nu = 0.135Ra^{1/3}$ [22]. В эту зависимость входит число Рэлея $Ra = g_0 \beta (T - T_h) \times (2r_*)^3 Pr / \nu^2$, где $g_0 = 9.81$ м/с² – ускорение свободного падения на поверхности Земли и при значениях $T_* = 358$ К и $p_* = 70$ МПа по данным [15, 16] $\beta = 2.793 \cdot 10^{-3}$ 1/К – коэффициент температурного расширения водорода, число Прандтля $Pr = 0.642$ и $\nu = 3.46 \cdot 10^{-7}$ м²/с – кинематический коэффициент вязкости водорода. В итоге получим $Ra = 9.297 \cdot 10^{11}$, что соответствует развитому турбулентному режиму в полости баллона, а затем вычислим $Nu = \alpha(2r_*) / \lambda = 1306$ и отсюда найдем оценку для $\alpha = Nu \lambda / (2r_*) = 806.3$ Вт/(м²К), где $\lambda = 0.278$ Вт/(м·К) – коэффициент теплопроводности водорода.

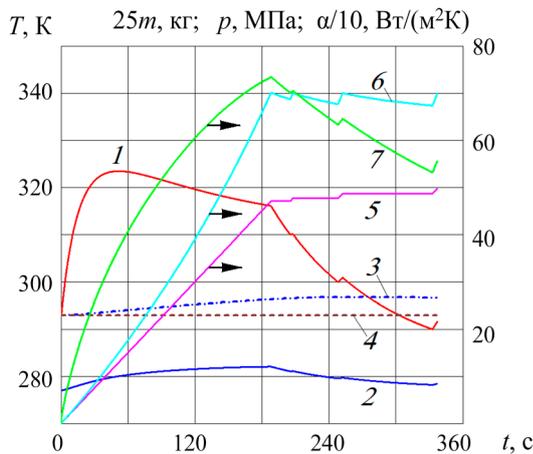


Рис. 4. Зависимости от времени t температуры водорода в баллоне (1), средних температур воды в змеевике (2) и армирующего слоя (3), температуры внешней поверхности этого слоя (4), массы (5) и давления водорода в баллоне (6), коэффициента теплообмена в баллоне (7)

Найденная оценка для α позволяет при помощи формулы (10) оценить коэффициент теплопередачи $k = 874.2$ Вт/(м²К), а равенство (11) после преобразования дает возможность, приняв $T_f^{\circ} = 277$ К и $c_f = 4.182$ МДж/м³ [22], получить оценку для ожидаемого наибольшего значения средней температуры воды в змеевике

$$T_f^* = (kT_*(F_h + F_f) + 4c_f \dot{V}_f T_f^{\circ}) / (k(F_h + F_f) + 4c_f \dot{V}_f) = 290.6.$$

Отсюда следует, что оценкой для ожидаемой наибольшей температуры воды на выходе из змеевика будет значение $T_f^{\circ} + 2(T_f^* - T_f^{\circ}) = 304.2$ К.

На рис. 4 представлены результаты расчета изменения во времени характерных температур при заполнении водородом баллона со змеевиком при указанных выше исходных данных. Приведены также зависимости от времени массы m и давления p водорода в баллоне и коэффициента теплообмена α . При достижении в баллоне давления $p_1 = 70.1$ МПа подвод водорода прекращается, что соответствует излому на кривых 1, 2 и 5–7. Охлаждение водорода в баллоне приводит к уменьшению давления. При снижении температуры до 310 К подвод водорода восстанавливается и давление снова достигает значения p_1 и опять прекращается подвод водорода до тех пор, пока его температура не снизится до 300 К. После очередного восстановления подвода водорода описанный цикл изменения давления p и температуры T должен повторяться до достижения заданной плотности ρ водорода в баллоне, которую однозначно определяют значения p и T . В данном случае оказалось достаточно еще одного цикла, в котором температура водорода сначала снизилась до 290 К, а затем после восстановления подвода водорода были достигнуты регламентированные значения $\rho^* = 40$ кг/м³ и $m^* = 2$ кг, хотя общая длительность заправки оказалась примерно в два раза больше по сравнению с заправкой баллона без змеевика. Из сравнения рис. 3 и 4 видно, что наибольшая температура водорода в процессе заполнения баллона во втором случае существенно ниже, чем в первом. Это означает, что оболочка металлокомпозитного баллона со змеевиком в меньшей степени подвержена опасности разрушения в силу накопления повреждений при термоциклической усталости ее материалов [28].

Кроме возможности достигнуть регламентированных параметров заполнения у баллона со змеевиком есть еще одно полезное свойство. Оно состоит в отсутствии необходимости предварительного охлаждения водорода перед его поступлением в диспенсер заправочной колонки.

На рис. 5 приведены результаты расчета, аналогичные представленным на рис. 4, но при температуре водорода 293 К в диспенсере заправочной колонки. Теперь давлению 71.5 МПа водорода в диспенсере соответствует существенно более высокое значение энтальпии $H_0 = 4.3155$ МДж/кг. Это приводит на начальном этапе заправки баллона к увеличению температуры водорода до предельного значения, близкого к 358 К. Затем при достижении давлением значения p_1 подвод водорода прекращается и вступает в действие описанный выше периодический процесс ступенчатого охлаждения (сначала до уровня 330 К) и восстановления подвода водорода до очередного подъема давления до значения p_1 . Общее время достижения регламентированных значений $\rho^* = 40$ кг/м³ и $m^* = 2$ кг близко к предыдущим случаем, когда температура водорода в диспенсера была ниже на 60 К.

Заключение

Разработанная математическая модель теплового режима металлокомпозитного баллона с установкой в его полости змеевика с охлаждающей водой позволила расчетным путем оценить время заполнения баллона газообразным водородом до достижения давления 70 МПа при плотности водорода, близкой к значению 40 кг/м³ при температуре 293 К. Это время несколько превышает период, регламентированный протоколами заправки водородом [9], но благодаря интенсивному теплоотводу внутри баллона и существенному охлаждению водорода дает возможность повысить его массу в баллоне при заправке. Кроме того, при наличии теплоотвода непосредственно в заправляемом баллоне отпадает необходимость в предварительном охлаждении водорода на заправочной станции и в наличии достаточно сложной системы регулирования давления водорода в диспенсере заправочной колонки.

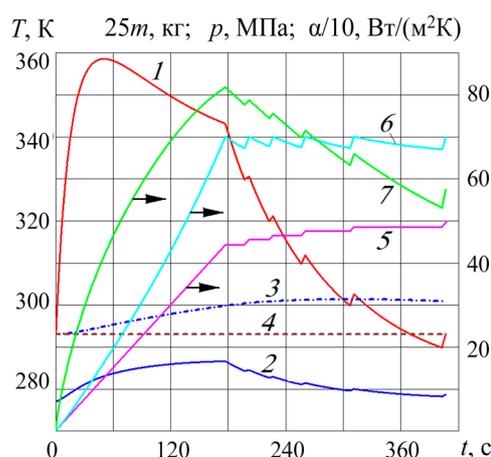


Рис. 5. Результаты расчета при температуре 293 К водорода в диспенсере заправочной колонки. Обозначения кривых идентичны рис. 4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов С.И., Фатеев В.Н. Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы / Под ред. Е.П. Велихова. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2009. 520 с.
2. Todorovic R. Hydrogen Storage Technologies for Transportation Application // Journal of Undergraduate Research. 2015. V. 5. N 1. P. 56–59.
3. Bagotsky V.S. Fuel Cells: Problems and Solutions. Hoboken: Wiley, 2009. 320 p.
4. Hua T.Q., Ahluwalia R.K., Peng J-K, Kromer M., Lasher S., McKenney K., Law K., Sinha J. Technical Assessment of Compressed Hydrogen Storage Tank Systems for Automotive Applications. Argonne National Laboratory (US), 2010. 79 p.
5. Лупачев Д.А., Смирнов М.И. Хранение водорода (получение и хранение) // Наука, техника, образование. 2018. № 5. С. 73–77.
6. Фатеев В.Н., Алексеева О.К., Коробцев С.В., Сергина Е.А., Фатеева Т.В., Григорьев А.С., Алиев А.Ш. Проблемы аккумулирования и хранения водорода // Kimya Problemleri – Chemical Problems. 2018. V. 16. N 4. P. 453–483.
7. Бочарников М.С., Яненко Ю.Б., Тарасов Б.П. Металлогидридный термосорбционный компрессор водорода высокого давления // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 12. С. 18–23.
8. <https://www.drom.ru/info/test-drive/toyota-mirai-73223/> Автономный режим: на водородной Toyota Mirai по Владивостоку. Дата обращения 15.06.2021.
9. <https://www.drive.ru/news/toyota/5e32da6fec05c4cd07000066/> Серийный водородомобиль Toyota Mirai сохранил облик концепта. Дата обращения 15.06.2021.
10. Woodfield P.L., Monde M., Takano T. Heat transfer characteristics for practical hydrogen pressure vessels being filled at high pressure // Journal of Thermal Science and Technology. 2008. V. 3. N 2. P. 241–253.
11. Galassi M.C., Papanikolaou E., Heitsch M., Baraldi D., Iborra B.A., Moretto P. Validation OF CFD Models for Hydrogen Fast Filling Simulations // International Journal Hydrogen Energy. 2014. V. 39. N 11. P. 65–2660.

12. Белоусова С.Ю., Зарубин В.С., Осадчий Я.Г. Численное моделирование теплового состояния металлокомпозитного автомобильного баллона при заполнении метаном // Транспорт на альтернативном топливе. 2015. № 3 (45). С. 15–24.
13. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справ. изд. / Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. М.: Химия, 1989. 672 с.
14. Малков М.П., Данилов И.Б., Зельдович А.Г., Фрадков А.В. Справочник по физико-техническим основам криогеники / Под ред. М.П. Малкова. М.: Энергоатомиздат, 1985. 432 с.
15. Jacobsen R.T., Leachman J.W., Penoncello S.G., Lemmon E.W. Current Status of Thermodynamic Properties of Hydrogen // Int J. Thermophys. 2007. V. 28. P. 758–772. DOI: 10.1007/s10765-007-0226-7
16. Leachman J.W., Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W. Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2009. V. 38. N 3. P. 721–748.
17. Dicken C.J.B., Merida W. Modeling the Transient Temperature Distribution within a Hydrogen Cylinder During Refueling (at Numerical Heat Transfer, Taylor and Francis Group, 2008, Part A, 53, pp. 1–24).
18. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. М.: Изд. дом МЭИ, 2016. 496 с.
19. Зарубин В.С., Осадчий Я.Г. Численное моделирование теплового режима металлокомпозитного баллона при заполнении водородом // Транспорт на альтернативном топливе. 2021. № 2 (80). С. 54–62.
20. Simonovski I., Baraldi D., Melideo D., Acosta-Iborra B. Thermal simulations of a hydrogen storage tank during fast filling // International Journal of Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 12560–12571.
21. Bourgeois T., Brachmann T., Barth F., Ammouri F., Baraldi D., Melide D., Acosta-Iborra B., Zaepffel D., Saury D., Lemonnier D. Optimization of hydrogen vehicle refueling requirements // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 13789–13809.
22. Теория теплообмена / Под ред. А.И. Леонтьева. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018. 462 с.
23. Национальный стандарт РФ ГОСТ 53258-2009. М.: Стандартинформ, 2009. 11 с.
24. <http://metallicheckiy-portal.ru/alu/AMg6/> Центральный металлический портал РФ. Дата обращения 15.06.2021.
25. Патент RU 2707781 С1. Гибридный композиционный материал для оболочечных конструкций высокого давления. Опубликовано: 29.11.2019. Бюл. № 34.
26. Комков М.А., Тарасов В.А. Технология намотки композитных конструкций ракет и средств поражения. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 432 с.
27. Кутателадзе С.С., Боришанский В.М. Справочник по теплопередаче. М.–Л.: Госэнергоиздат, 1958. 414 с.
28. Махутов Н.А., Гаденин М.М. Комплексная оценка прочности, ресурса, живучести и безопасности машин в сложных условиях нагружения // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2020. № 4. С. 24–34.

Heat removal intensification while cylinder filling with gaseous hydrogen

V.S. Zarubin¹, S.V. Zarubin¹, Ya.G. Osadchiy²

¹ Bauman Moscow State Technical University (National Research University), Moscow, 105005, Russia

² ZAO NPP "MASHTEST", Korolev, Moscow region, 141070, Russia

One of the hydrogen gas areas of application as an environmentally friendly energy carrier is automobile transport, including passenger cars with electric motors. Currently, it is customary to place hydrogen on a car in metal-composite cylinders. Cylindrical hydrogen cans with a working pressure of 35 and 70 MPa with a liner from aluminum alloy or steel reinforced with a carbon fiber composite are certified in accordance with the ISO 11439 European Standard and the NGV-2 Standard (USA). The presence of the two cylinders with the total volume of 0.1224 m³ on the Toyota Mirai 2014 production passenger car allows providing the hydrogen reserve of 4.8 kg and predicting a mileage of 650 km on a single refueling.

Addition of the third cylinder in the Toyota Mirai II modification increased the hydrogen reserve to 6 kg and the projected mileage to 845 km on the NEDC (New European Driving Cycle) cycle. However, when filling these cylinders a considerable hydrogen temperature growth in their cavity occurs due to the poor heat removal through the reinforcing layer of the composite. Even with implementing the hydrogen pre-cooling to the temperature of 233 K, Even when using pre-cooling of hydrogen to a temperature of 233 K, its temperature in the cylinder while refueling for three to five minutes reaches a value close to the established limit of 358 K. As the result, the gas mass does not reach the regulated value at reaching the limiting value of the working pressure while a car fuelling. It leads to the fact that the real car mileage appears to be less than the projected one.

The purpose of this work consists in justifying the possibility of cooling the hydrogen entering the cylinder while refueling directly in the cylinder itself by installing a coil with cooling water in it. A mathematical model of the thermal mode of a metal-composite cylinder with a

coil was developed with account for thermodynamic characteristics of hydrogen as a real gas. The presented quantitative analysis of this model as applied to a ball-shaped metal-composite hydrogen cylinder confirms the possibility of achieving a hydrogen density in the cylinder close to the regulated value of 40 kg/m at a pressure of 70 MPa with a limited filling time. Besides, with the a heat sink directly in the refueling cylinder, there is no need for hydrogen pre-cooling at the filling station, and in the presence of a rather complex system for the hydrogen pressure regulating in the dispenser of the filling column.

Keywords: metal-composite cylinder filling with hydrogen, hydrogen cooling in a cylinder with a coil, mathematical model of the cylinder thermal mode.

REFERENCES

1. **Kozlov S.I., Fateev V.N.** *Vodorodnaya energetika: sovremennoe sostoyanie, problemy, perspektivy* [Hydrogen energy: current state, problems, prospects]. Moscow: Gazprom VNIIGAZ, 2009. 520 p. In Russ.
2. **Todorovic R.** Hydrogen Storage Technologies for Transportation Application // *Journal of Undergraduate Research*, 2015, vol. 5, no. 1, pp. 56–59. DOI:10.5210/jur.v8i1.7541
3. **Bagotsky V.S.** *Toplivnye elementy: problemy i resheniya* [Fuel Cells: Problems and Solutions]. Hoboken: Wiley, 2009. 320 p. In Russ.
4. **Hua T.Q., Ahluwalia R.K., Peng J-K, Kromer M., Lasher S., McKenney K., Law K., Sinha J.** *Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications*. Argonne National Laboratory, 2010. 79 p.
5. **Lupachev D.A., Smirnov M.I.** Khranenie vodoroda (poluchenie i khranenie) [Storage of hydrogen (production and storage)] // *Nauka, tekhnika, obrazovanie – Science, technology, education*, 2018, no. 5, pp. 73–77. In Russ.
6. **Fateev V.N., Alekseeva O.K., Korobtsev S.V., Seregina E.A., Fateeva T.V., Grigoriev A.S., Aliev A.S.** Problemy akumulirovaniya i khraneniya vodoroda [Problems of accumulation and storage of hydrogen] // *Kimya Problemleri – Chemical Problems*, 2018, vol. 16, no. 4, pp. 453–483. DOI: 10.32737/2221-8688-2018-4-453-483. In Russ.
7. **Bocharnikov M.S., Yanenko Yu.B., Tarasov B.P.** Metalloidridnyy termosorbtsionnyy kompressor vodoroda vysokogo davleniya [Metal hydride thermosorption compressor of hydrogen high pressure] // *Mezhdunarodnyy Nauchnyy Zhurnal Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya – International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2012, no. 12, pp. 18–23. In Russ.
8. **Autonomous mode: on a hydrogen Toyota Mirai in Vladivostok** – URL: <https://www.drom.ru/info/test-drive/toyota-mirai-73223/>. Accessed 15.06.2021.
9. **The Toyota Mirai serial hydrogen car has retained the appearance of the concept** – URL: <https://www.drive.ru/news/toyota/5e32da6fec05c4cd07000066/>. Accessed 15.06.2021.
10. **Woodfield P.L., Monde M., Takano T.** Heat transfer characteristics for practical hydrogen pressure vessels being filled at high pressure // *Journal of Thermal Science and Technology*, 2008, vol. 3, no. 2, pp. 241–253. DOI:10.1299/jtst.3.241
11. **Galassi M.C., Papanikolaou E., Heitsch M., Baraldi D., Iborra B.A., Moretto P.** Validation of CFD models for hydrogen fast filling simulations // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, no. 11, pp. 65–2660.
12. **Belousova S.Yu., Zarubin V.S., Osadchiy Ya.G.** Chislennoe modelirovanie teplovogo sostoyaniya metallokompozitnogo avtomobil'nogo ballona pri zapolnenii metanom [Numerical Modeling of the Car's Metal-Cylinder Thermal State when Filling Methane] // *Transport na al'ternativnom toplive – Alternative Fuel Transport*, 2015, no. 3 (45), pp. 15–24. In Russ.
13. **Hamburg D.Yu., Semenov V.P., Dubovkin N.F., Smirnova L.N.** *Vodorod. Svoystva, poluchenie, khranenie, transportirovanie, primenenie. Sprav. izd.* [Hydrogen. Properties, preparation, storage, transportation, application: Reference edition]. Moscow: Khimiya, 1989. 672 p. In Russ.
14. **Malkov M.P., Danilov I.B., Zeldovich A.G., Fradkov A.V.** *Spravochnik po fiziko-tekhnicheskim osnovam kriogeniki* [Handbook of physical and technical fundamentals of cryogenics]. Moscow: Energoatomizdat, 1985. 432 p. In Russ.
15. **Jacobsen R.T., Leachman J.W., Penoncello S.G., Lemmon E.W.** Current Status of Thermodynamic Properties of Hydrogen // *International Journal of Thermophysics*, 2007, vol. 28, pp. 758–772. DOI: 10.1007/s10765-007-0226-7
16. **Leachman J.W., Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W.** Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2009, vol. 38, no. 3, pp. 721–748.
17. **Dicken C.J.B., Merida W.** Modeling the Transient Temperature Distribution within a Hydrogen Cylinder During Refueling (at Numerical Heat Transfer, Taylor and Francis Group, 2008, Part A, 53, pp. 1–24).
18. **Kirillin V.A., Sychev V.V., Sheindlin A.E.** *Tekhnicheskaya termodinamika* [Engineering thermodynamics]. Moscow: MPEI Publishing house, 2016. 496 p. In Russ.
19. **Zarubin V.S., Osadchiy Ya.G.** Chislennoe modelirovanie teplovogo rezhima metallokompozitnogo ballona pri zapolnenii vodorodom [Numerical Modeling of the Thermal State of the Metal-Cylinder Carin Spending Methane] // *Transport na al'ternativnom toplive – Alternative Fuel Transport*, 2021, no. 2 (80), pp. 54–62. In Russ.
20. **Simonovski I., Baraldi D., Melideo D., Acosta-Iborra B.** Thermal simulations of a hydrogen storage tank during fast filling // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, pp. 12560–12571. DOI:10.1016/j.ijhydene.2015.06.114
21. **Bourgeois T., Brachmann T., Barth F., Ammouri F., Baraldi D., Melide D., Acosta-Iborra B., Zaepffel D.,**

- Saury D., Lemonnier D.** Optimization of hydrogen vehicle refueling requirements // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, pp. 13789–13809. DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.01.165
22. **Leontiev A.I.** *Teoriya teploobmena* [Theory of heat and mass transfer]. Moscow: Publishing House of the Bauman Moscow State Technical University, 2018. 462 p. In Russ.
 23. **National** Standard of the Russian Federation GOST 53258-2009. Moscow: Standartinform, 2009. 11 p.
 24. **Central** Metal Portal of the Russian Federation. URL: <http://metallichekiy-portal.ru/alu/AMg6> Accessed 15.06.2021.
 25. **Patent** RU 2707781 C1 (Published: 29.11.2019 Byul. No. 34) Hybrid composite material for high-pressure shell structures.
 26. **Komkov M.A., Tarasov V.A.** *Tekhnologiya namotki kompozitnykh konstruktsiy raket i sredstv porazheniya* [Technology of winding composite structures of missiles and weapons of destruction]. Moscow: Publishing House of the Bauman Moscow State Technical University, 2015. 432 p. In Russ.
 27. **Kutateladze S.S., Borishansky V.M.** *Spravochnik po teploperedache* [Handbook of heat transfer]. Moscow–Leningrad: Gosenergoizdat, 1958. 414 p. In Russ.
 28. **Makhutov N.A., Gadenin M.M.** Kompleksnaya otsenka prochnosti, resursa, zhivuchesti i bezopasnosti mashin v slozhnykh usloviyakh nagruzheniya [Integrated assessment of the durability, resources, survivability, and safety of machinery loaded under complex conditions] // *Problemy mashinostroeniya i nadezhnosti mashin – Journal of machinery manufacture and reliability*, 2020, no. 4, pp. 24–34. In Russ.