

УДК 536.422

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛООБМЕНА В БАЛЛОНЕ С ВОДОРОДОМ, СОРБЕНТОМ И ТЕПЛОВОЙ ТРУБОЙ

**Л. Л. Васильев, Л. Е. Канончик**

*Лаборатория пористых сред,  
ГНУ «Институт тепло-и массообмена им. А. В. Лыкова» НАН Беларуси  
П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь*

*Разработан баллон секционного типа на базе тепловой трубы, предназначенный для связанного хранения водорода при средних давлениях 3.5 – 6 МПа. Предложена двумерная математическая модель процессов теплообмена и сорбции в баллоне с водородом. Показано, что фактор наличия нагрева, определяемый мощностью тепловой трубы и теплообменом с окружающей средой, оказывает заметное воздействие на длительность процесса разрядки баллона, помогает увеличить пробег транспортного средства за счет повышения средней температуры сорбента и увеличения количества извлеченного газа.*

### **Ключевые слова**

Водород, сорбент, тепловая труба, связанное хранение

### **1. Введение**

Энергетические и экологические проблемы приобретают в настоящее время первостепенное значение и должны рассматриваться в тесной взаимосвязи с развитием водородной экономики. Качественно новые их решения могут быть обеспечены за счет водородного топлива, создания более совершенных стационарных и мобильных энергоустановок. Однако низкая плотность газообразного водорода, низкая температура его ожижения, а также высокая взрывоопасность в сочетании с негативным воздействием на свойства конструкционных материалов ставят на первый план потребность в портативных системах хранения водорода. Каждый из известных способов хранения водорода [1–2] имеет свои достоинства и недостатки, но не обеспечивает главного – достаточной компактности и энергоемкости.

Успешная разработка сорбционной технологии хранения водорода предполагает наличие активного терморегулирования, организацию эффективного теплообмена и особых свойств материалов, способных обратимо поглощать водород. В качестве наполнителя особенно привлекательны микропористые активированные угли, получаемые термообработкой сырья (древесины, древесных опилок, целлюлозы, соломы, торфа) после пропитки. В Беларуси созданы таким способом сорбенты с высоким значением удельной площади поверхности: углеродный волокнистый материал «Бусофит-М8» (продукт пиролиза пропитанной целлюлозы) и активированный уголь из отходов древесины «ДАУ 3-00» [3–4]. При увеличении емкости выше 10 вес. % криoadсорбционные системы будут вполне перспективны, поскольку современные теплоизоляционные материалы позволяют с высокой эффективностью сохранять низкую температуру. Использование оребренных ТТ для нагрева и охлаждения сорбента, замена порошкообразных металлгидридов матрицей из высокотеплопроводного пенометалла или введение их микро-и наночастиц в пористую матрицу из угольных волокон способствуют интенсификации теплообмена, улучшению кинетики.

В статье представлены результаты разработки и исследования процессов теплообмена баллона секционного типа, предназначенного для комбинированного способа создания запаса водорода: в адсорбированном и сжатом до средних давлений состоянии при температуре 77 К.

## 2. Описание конструкции баллона и математическая модель

Разработанный в лаборатории пористых сред терморегулируемый секционный баллон (рис. 1) для хранения водорода имеет практически плоскую форму, удобную для размещения на автомобиле и применения в качестве автономного источника энергии. Продольные ребра тепловых труб как перегородки разбивают конструкцию на 14 секций. Металлические ребра служат для увеличения эффективной теплопроводности слоя сорбента. Подача и отбор газа могут осуществляться по периферийным канавкам, изготовленным методом экструзии на внутренней стороне корпуса, или цилиндрическим каналам, параллельным осям ТТ и расположенным в центре сорбента в каждой секции. В эти каналы могут вводиться перфорированные тонкие трубы, которые затем подсоединяются к общему газовому коллектору.

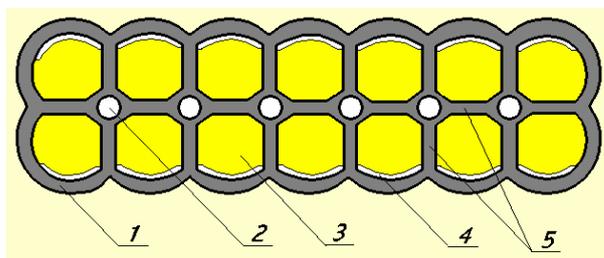


Рис. 1. Терморегулируемый секционный баллон для хранения водорода: 1 – корпус баллона, 2 – тепловая труба, 3 – сорбент, 4 – канал для подачи/отбора газа, 5 – продольные ребра/перегородки

Рисунок 2 иллюстрирует расчетную ячейку баллона с разбивкой на две области S1 (корпус баллона, оболочка ТТ, ребра/перегородки) и S2 (сорбент) с указанием границ. Расчетная ячейка ограничена внешней поверхностью корпуса 2, внутренней стенкой оболочки ТТ (граница 5), плоскостями симметрии, проходящими через середину ребер (границы 1 и 4) и середину слоя сорбента (граница 3).

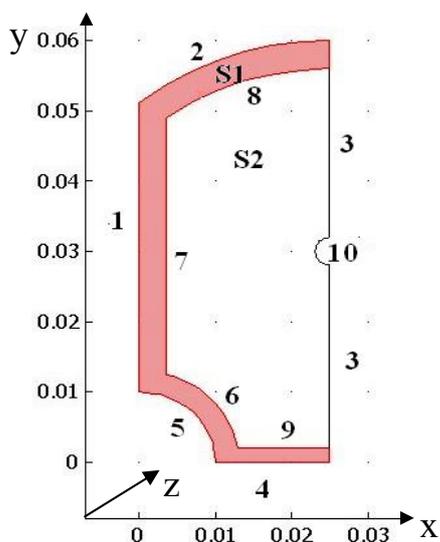


Рис. 2 – Схема элементарной ячейки терморегулируемого секционного баллона для хранения водорода с указанием расчетных областей S1 (металл) и S2 (сорбент) и границ (1, 3, 4 – линии симметрии; 2, 8 – внешняя и внутренняя стороны корпуса баллона, 5, 6 – внутренняя и внешняя стороны оболочки тепловой трубы; 7, 9 – границы контакта сорбента и металлических ребер/перегородок; 10 – боковая поверхность канала для подачи/отбора газа)

При построении математической модели сделано несколько допущений:

- 1) свободный газ (водород) в баллоне – идеальный;
- 2) удельная теплопроводность и удельная теплоемкость сорбента считаются не зависящими от давления и температуры;
- 3) температуры твердой и газовой фазы в каждой точке равны друг другу из-за высокого значения коэффициента объемного теплообмена между ними;
- 4) пористость сорбента однородная по всему объему;

5) нагрев/охлаждение сорбента осуществляется тепловой трубой с внутренним коэффициентом теплопередачи  $\alpha_{HT}$ , который является однородным по поверхности и большим по сравнению с термическим сопротивлением сорбент/ТТ;

6) температура не изменяется в аксиальном направлении вдоль оси  $z$ , так как ТТ обеспечивают однородность температурного поля;

7) все ячейки находятся в одинаковых условиях, боковыми эффектами пренебрегаем; результирующие зависимости для всего баллона могут быть получены простым суммированием  $N$  одинаковых ячеек.

Математическая модель терморегулируемого секционного баллона описывается системой уравнений сохранения энергии, баланса массы и баланса импульса, уравнением равновесного состояния и приближенным уравнением кинетики. В векторной форме они имеют следующий вид (безотносительно к выбору системы координат):

$$(\varepsilon \rho_g C_g + \rho C + \rho a C_a) \frac{\partial T}{\partial \tau} + \nabla \cdot (-\lambda \nabla T + \rho_g C_g T \mathbf{u}) = q_{st} \rho \frac{\partial a}{\partial \tau} - \beta_g T \varepsilon \frac{\partial P}{\partial \tau} \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_g)}{\partial \tau} + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{u}) + \nabla \cdot (-\rho D \nabla a) = -\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho a) \quad (2)$$

$$\rho_g \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \tau} + \frac{\eta}{K} \mathbf{u} = \nabla \cdot [-P \mathbf{I} + \eta (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] \quad (3)$$

$$a_{eq} = \frac{W_0}{v_a} \exp \left\{ - \left[ \frac{R_\mu T \ln(T^2 P_{cr} / T_{cr}^2 P)}{E} \right]^2 \right\} \quad (4)$$

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = K_{s0} \exp \left( -\frac{E}{R_\mu T} \right) (a_{eq} - a) \quad (5)$$

где  $W_0$  – максимальный объем микропор;  $v_a$  – удельный объем;  $E$  – характеристическая сорбционная энергия;  $K_{s0} = 15 D_{s0} / R_p^2$ ,  $D_{s0}$  – феноменологическая константа,  $R_p$  – средний радиус частицы.

К этим уравнениям добавляется уравнение состояния идеального газа для задания плотности свободного газа в макропорах и в паразитном объеме

$$\rho_g = \frac{P}{R_\mu T} \quad (6)$$

Когда газовая фаза идеальна ( $z_g = 1$ ,  $v_a \ll v_g$ ), изостерическая теплота рассчитывается из соотношения [5]

$$q_{st} = R_\mu T \left[ \frac{\partial \ln P}{\partial \ln T} \right]_{a=const} \quad (7)$$

Система уравнений (1 – 7) определяет четыре переменных  $T, P, a, \mathbf{u}$ , зависящих от координат и времени.

Начальные условия для них задаются в виде:

$$T(\tau_0) = T_0, \quad P(\tau_0) = P_0, \quad T(\tau_0) = T_0, \quad P(\tau_0) = P_0, \quad \mathbf{u}(\tau_0) = 0, \quad a(\tau_0) = a_{eq}(T_0, P_0) \quad (8)$$

Граничные условия таковы. На внешней стороне корпуса (граница 2) рассматриваются условия конвективного теплообмена с окружающей средой, которые характеризуются приведенным коэффициентом теплопередачи:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = \alpha_{env}(T - T_{env}), \quad \mathbf{q} = -\lambda \nabla T \quad (9)$$

где  $\mathbf{n}$  – единичный вектор внешней нормали.

В зависимости от условий на внутренней поверхности оболочки ТТ (граница 5) задается температура  $T_{HP}$  либо плотность теплового потока, поступающего от ребер и сорбента:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = q_{HP}, \quad \mathbf{q} = -\lambda \nabla T, \quad q_{HP} = \alpha_{HP}(T_{HP} - T) \quad (10)$$

где  $\alpha_{HP}$  – коэффициент теплопередачи от рабочей жидкости (пара) тепловой трубы к ее внутренней стенке.

На плоскостях симметрии (границы 1, 3, 4) плотность теплового потока равна нулю

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = 0, \quad \mathbf{q} = -\lambda \nabla T = 0 \quad (11)$$

На внутренних границах расчетной области  $S_1$  и на внешних границах расчетной области  $S_2$  (границы 6 – 9) принимаются условия сопряжения (равенство тепловых потоков и температур). Для границы 10, на которой расположено цилиндрическое отверстие для отбора газа, задается тепловой поток, обусловленный газовым потоком с температурой  $T_i$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = q_0, \quad \mathbf{q} = \lambda \nabla T - \rho_g C_p \mathbf{u}, \quad q_0 = -\rho_g C_p T_i (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) \quad (12)$$

Граничные условия отсутствия потока массы на внутренних границах расчетной области  $S_2$  (границы 6 – 9), формулируются как равенство нулю скалярного произведения единичного вектора внешней нормали на диффузионный поток массы

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = 0; \quad \mathbf{N} = -D \nabla a \quad (13)$$

где  $\mathbf{N}$  – вектор диффузионного потока массы (стенки непроницаемые). На границе 10, на которой происходит отбор газа, мы пренебрегаем диффузионным потоком массы  $-D \nabla a$ .

Учитывается отсутствие нормальной компоненты скорости потока газа на вертикальной оси симметрии (граница 3),

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{u} = 0; \quad (14)$$

На поверхности твердой стенки используется условие прилипания (границы 6 – 9)

$$\mathbf{u} = 0 \quad (15)$$

В случае аксиального канала для подачи газа в центре ячейки (граница 10), задается скорость отбора, определяемая расходом газа:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 = \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{G}}{NL_b \int \rho_g dl} \quad (16)$$

Вся задача целиком формировалась из перечисленных выше уравнений с начальными и граничными условиями, которые решались методом конечных элементов совместно как система с итерациями между собой. В результате расчётов получены двумерные распределения температуры, величины сорбции, давления, скорости во времени, которые являются основой для определения таких важных показателей ССХВ,

как объемная плотность хранения (отношение объема газа, приведенного к нормальным условиям, к геометрическому объему баллона), время разрядки, коэффициент извлечения газа (отношение массы извлеченного газа к массе запасенного газа).

## **2. Особенности криогенного сорбционного хранения водорода при средних давлениях**

Ввиду отсутствия универсального способа хранения водорода и аккумулирующего материала, удовлетворяющего всем технико-эксплуатационным требованиям, наиболее близка к практической реализации система водородного хранения комбинированного типа. В ней сорбция увеличивает количество запасенного газа при том же давлении по сравнению со сжатым газом, а понижение температуры хранения до 77 К оказывает положительное влияние на физическую сорбцию и плотность водорода. Система связанного хранения обычно представляет резервуар под давлением, заполненный сорбентом. Водород в нем может быть адсорбированным (например, развитой поверхностью активированного волокнистого материала) и/или объемно поглощенным в гидриде металла. Кроме того, свободный газ в макропорах и в незаполненных сорбентом промежутках находится в сжатом состоянии. Количество находящегося в баллоне водорода зависит от температуры, давления и способности сорбента поглощать водород.

Как показано на рис. 3, который построен на основе водородной P-V-T диаграммы [6], чтобы запасти 4.1 кг газа в баллоне объемом 100 л давление должно достигать 75 МПа при 300 К, в то время как при 77 К достаточно 15 МПа. Очевидно, что сжатие в условиях комнатной температуры неэффективно в отличие от сжатия при температуре жидкого азота (77 К). Давление уменьшается практически до 6 МПа, если баллон заполнен углеродным волокнистым сорбентом «Бусофит-М8» и охлажден до температуры жидкого азота, так как запас водорода значительно возрастает за счет газовой адсорбции по сравнению с традиционным сжатием. Свободный газ заполняет макропоры, в то время как адсорбированный газ удерживается силами молекулярного взаимодействия в основном в микропорах, размер которых соизмерим с адсорбируемыми молекулами. Благодаря высоким значениям давления в адсорбционном пространстве (60–80 МПа) возрастает плотность хранения газа в баллоне с сорбентом. Температурную зависимость полной (сжатый и адсорбированный газ) и сорбционной плотностей хранения водорода, соответствующих состоянию равновесия и среднему уровню давления (6 МПа) иллюстрирует рис. 4.

Характер изменения сорбционной составляющей обусловлен зависимостью физической сорбции наполнителя от температуры и давления, т.е. видом изотермы используемого сорбента-наполнителя. Дополнительно активированный нами и брикетированный углеродный волокнистый сорбент «Бусофит-М8» обеспечивает практически тот же необходимый запас водорода  $37 \text{ кг/м}^3$  при давлении 6 МПа и азотной температуре, допускающей использование дешевой теплоизоляции корпуса баллона (из пенополиуретана), в то время как при 273 К наблюдается снижение плотности хранения до  $4 \text{ кг/м}^3$ . В области средних давлений доля сжатого газа доходит до 30 – 50 %.

## **3. Исследование влияния внутреннего и внешнего теплообмена на характеристики разрядки баллона с водородом и сорбентом**

Особенностью разрабатываемой системы хранения является совмещение теплообменных и сорбционных процессов в одном объеме. Поскольку сорбция – процесс эндотермический, то любая конечная скорость десорбции газа связана с

температурными изменениями в объеме сорбента. Расчетные и экспериментальные исследования [7, 8] показали, что теплота сорбции оказывает существенное влияние на характеристики системы хранения газа. Количество газа, освобождаемого в реальных условиях, всегда меньше, чем при идеализированной изотермической работе.

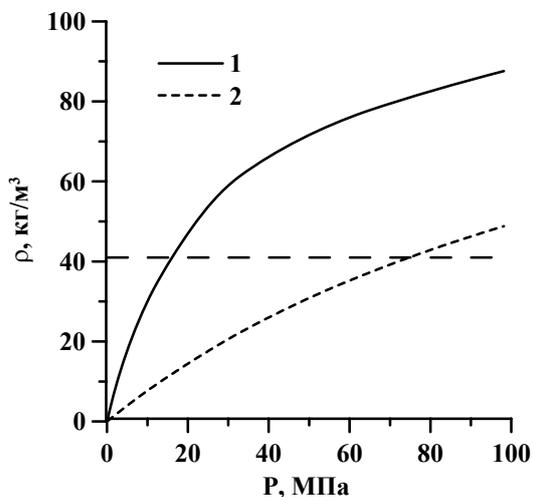


Рис. 3. Зависимость плотности сжатого водорода от давления для азотной (1) и комнатной температур (2)

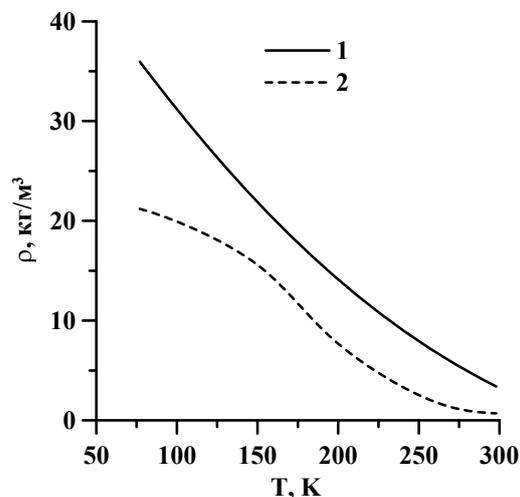


Рис. 4. Зависимость полной (1) и сорбционной плотности (2) хранения водорода от температуры для углеродного волокнистого материала «Бусофит-М8» и давления 6 МПа

Основной проблемой, которая возникает при конструировании ССХВ, является организация эффективного терморегулирования в слое сорбента. С одной стороны, сорбент охлаждается за счет поглощения теплоты фазового перехода при сорбции водорода. Часть энергии при этом уносится с потоком газа. С другой стороны, теплота к слою сорбента подводится за счет внешнего теплообмена корпуса, характеризуемого температурой окружающей среды  $T_{env}$  и коэффициентом теплопередачи  $\alpha_i$ , а также изнутри посредством тепловой трубы. Оребренная ТТ обеспечивает интенсификацию теплообмена и контроль за распределением температуры в слое сорбента, регулирование количества выделенного газа, создает условия для поочередного протекания сорбции и регенерации. Скорость сорбции определяется скоростью теплопереноса от слоя и в слой соответственно.

Кривые изменения средних значений давления и температуры сорбента (активированного углеродного материала «Бусофит-М8») в ходе разрядки изолированного от окружающей среды (адиабатические условия на внешней поверхности корпуса  $\alpha_{env} = 0$  Вт/м<sup>2</sup>/К) секционного баллона для пяти вариантов мощности нагрева с помощью ТТ представлены на рис. 5. Рассматривалась разрядка баллона, который был заправлен до давления 6 МПа при криогенной температуре, обеспечивающей наибольший запас сжатого и адсорбированного водорода. Критерий окончания процесса (счета) – достижение давления в ССХВ 0.1 МПа. Расход газа из баллона снижает давление в баллоне, а нагрев, напротив, повышает давление в нем. Результирующий ход изменения давления в баллоне будет зависеть от этих двух конкурирующих процессов. Несмотря на одинаковую скорость отбора (0.2 г/с), начальную температуру (77 К) для всех рассматриваемых вариантов, кривые зависимости давления и средней температуры сорбента не совпадают. В режиме включения ТТ наблюдался монотонный рост средней температуры сорбента, так как лимитирующее влияние теплоты фазового перехода ослабевало. Данные, приведенные

на рис. 5 свидетельствуют о том, что следует согласовывать время и мощность дополнительного подогрева сорбента.

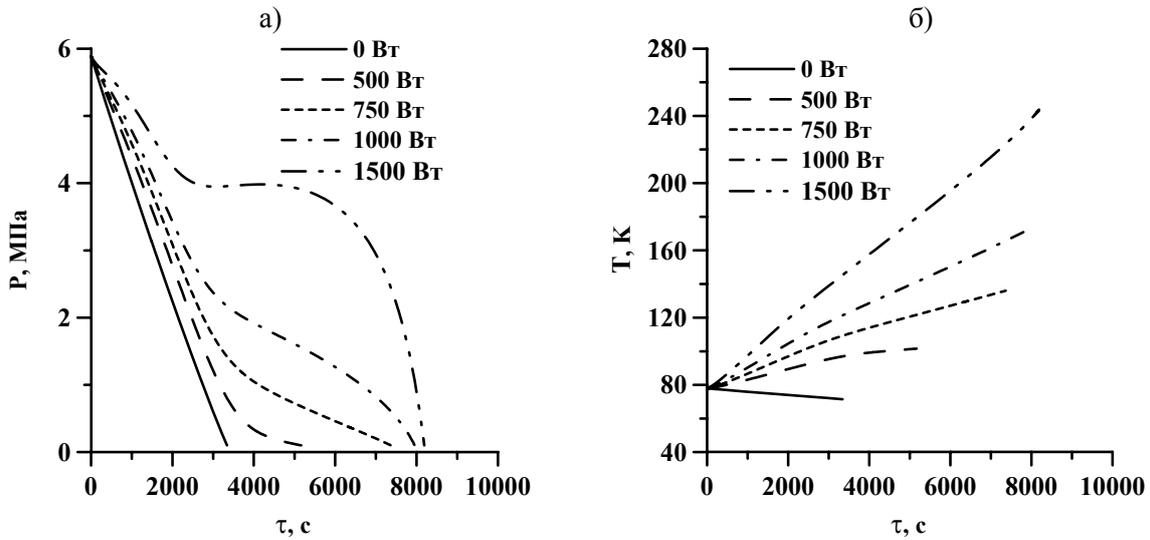


Рис. 5. Изменение давления (а) и температуры сорбента (б) в ходе разрядки терморегулируемого секционного баллона для начальной температуры 77 К, скорости отбора водорода 0.2 г/с и различной мощности ТТ.

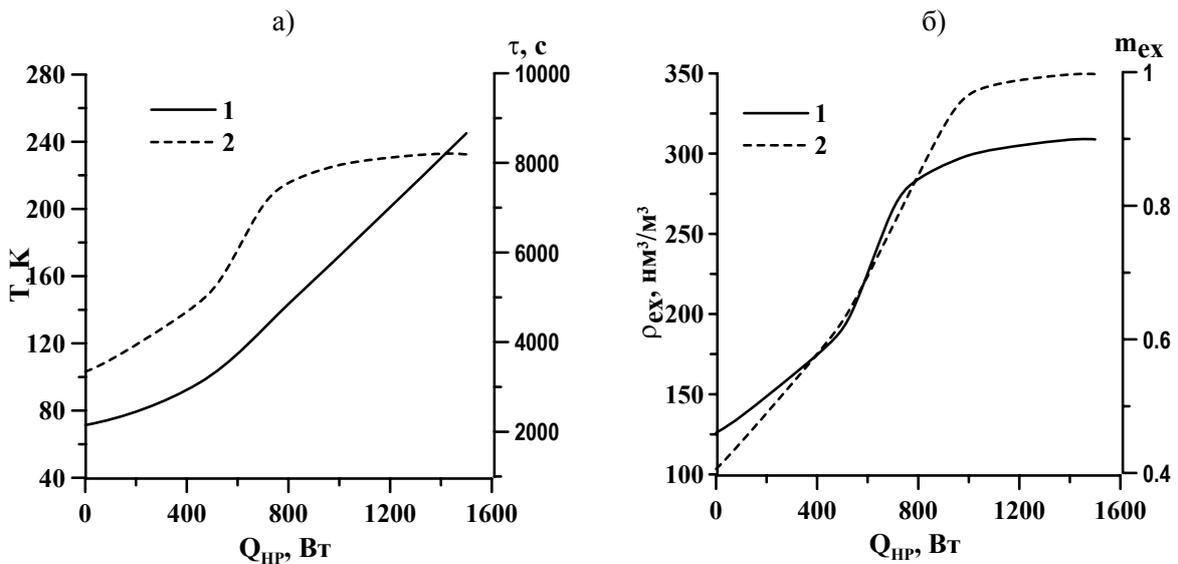


Рис. 6. Влияние величины теплового потока, подводимого изнутри ТТ, на характеристики разрядки ССХВ: а,1 – конечная температура сорбента, 1,б – время разрядки; 2,а – объемная плотность извлеченного газа, 2,б – коэффициент извлечения водорода.

В одном из численных экспериментов влияние нагрева исключалось: на всех границах тепловой поток отсутствовал. Вследствие поглощения теплоты десорбции пористый слой охлаждался на 6 К, что явилось причиной уменьшения длительности использования баллона до 3200 с. Увеличивая мощность нагрева, можно более полно извлечь газ и увеличить продолжительность разрядки, а следовательно, и время пробега транспортного средства до 8190 с. Тепловое воздействие внешнего источника энергии, которое определяется величиной теплового потока  $Q_{HP}$ , оказывает заметное влияние на характеристики ССХВ (рис. 6). В конце разрядки баллона количество извлеченного газа, пропорциональное объемной плотностью выделения, увеличилось от 126 до 309

нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (т. е. извлечено больше примерно на 11 нм<sup>3</sup>), если сравнивать вариант с "выключенной" тепловой трубой и вариант  $Q_{HP} = 1500$  Вт. Как видно из графиков рисунка 6, в итоге увеличился коэффициент извлечения газа практически до 1, что связано с разогревом сорбента до 240 К.

Другой способ компенсации охлаждения сорбента и частичного преодоления неблагоприятных температурных градиентов в слое при разрядке состоит в том, чтобы увеличить теплопередачу к корпусу баллона от окружающей среды. Для этого анализа рассматривались нулевой тепловой поток, подводимый тепловой трубой, и пять различных коэффициентов теплопередачи между корпусом баллона и окружением [0, 3 (свободная конвекция), 10, 20, 30, 50 Вт/м<sup>2</sup>/К]. При этом считалось, что нулевой коэффициент теплопередачи соответствовал термически изолированному баллону. На рисунке 7 показано изменение средних значений давления и температуры в слое сорбента в ходе разрядки ССХВ для температуры окружающей среды, равной 273 К, и скорости отбора  $G=0.2$  г/с.

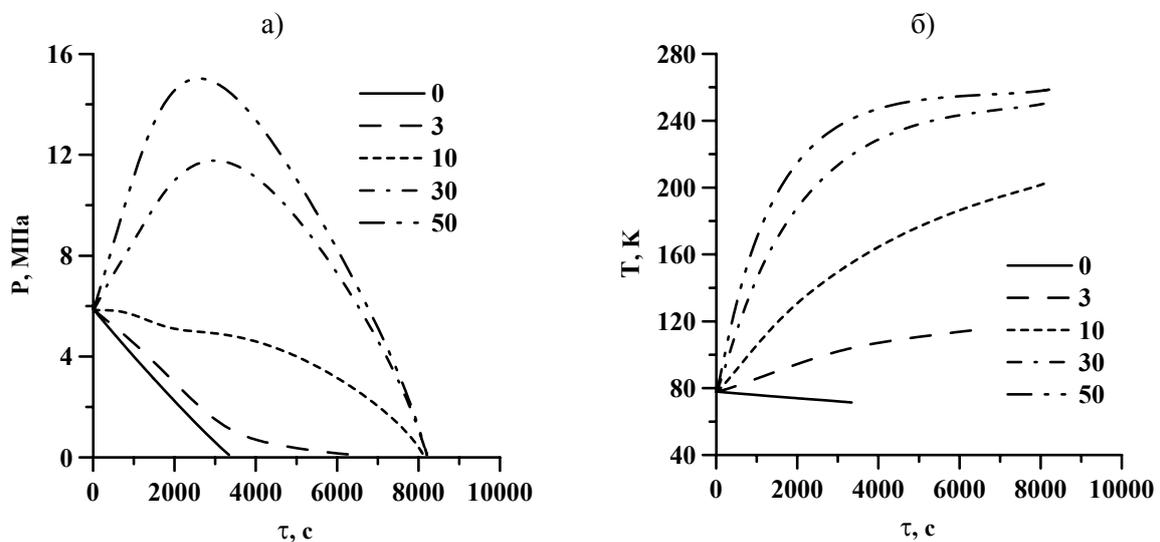


Рис. 7. Изменение давления (а) и температуры (б) в ходе разрядки ССХВ для различных значений коэффициента теплопередачи между корпусом и окружающей средой

Обобщение результатов влияния внешнего конвективного теплообмена на характеристики разрядки плоского секционного баллона, заполненного АУВ «Бусофит М8», представлено на рис. 8. Интересно отметить, что для высокого коэффициента теплопередачи, например, равного 30–50 Вт/м<sup>2</sup>/К, коэффициент извлечения газа приближается к 1, а слой сорбента почти достигает изотермического предела температуры. Увеличение температуры слоя вызывает увеличение давления в баллоне для поддержания постоянного массового расхода. Видно, что через 1200 с минут после начала разрядки влияние теплового потока, подводимого конвекцией к баллону, начинает доминировать над воздействием теплоты сорбции, вызывающей охлаждение и рост давления, о чем свидетельствует падение давления из-за отбора газа и уменьшения его запасов в баллоне. В результате возрастает объем извлеченного газа и длительность процесса разрядки на 330 с.

Таким образом, конвективная теплопередача наряду с тепловым потоком, подводимым к сорбенту ребренной тепловой трубой, играет важную роль в процессе разрядки. Для максимального использования запаса водорода необходимо выбирать оптимальный режим подогрева ССХВ при заданной температуре внешней среды и фиксированном расходе газа.

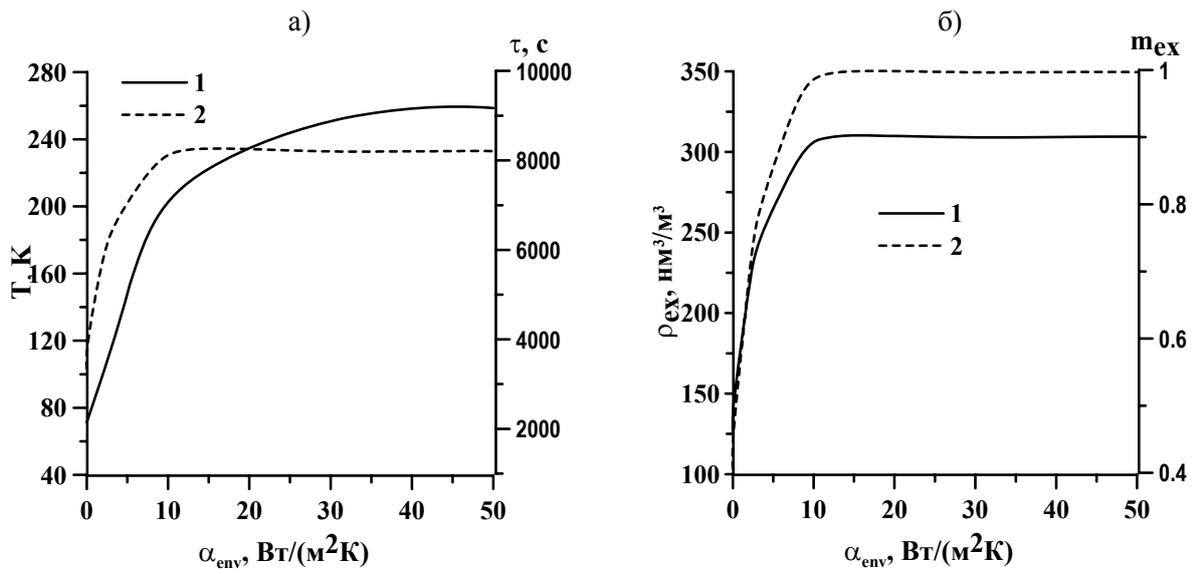
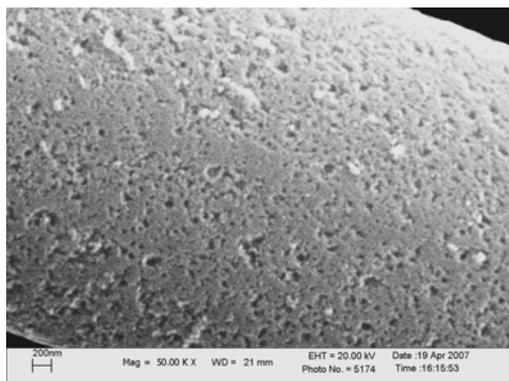


Рис. 8. Зависимость температуры сорбента (а,1), времени разрядки (а,2), объемной плотности извлечения (б,1) и коэффициента извлечения (б,2) водорода от коэффициента теплопередачи между корпусом ССХВ и окружающей средой.

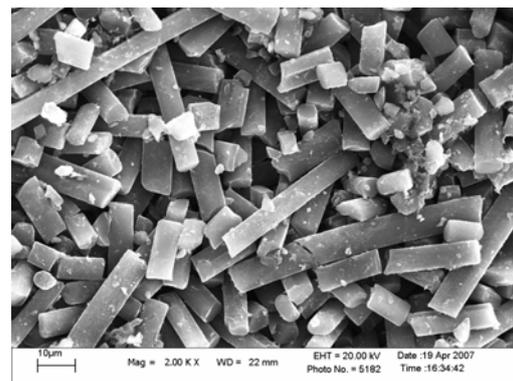
#### 4. Разработка композитных сорбентов водорода

Ранее нами была предпринята попытка улучшения аккумулирующих свойств по водороду промышленных марок белорусских газовых сорбентов за счет дополнительной активации [3]. Образцы выпускаемого НПО «Химволокно» (г. Светлогорск) углеродного волокна «Бусофит АУТМ-055» и разработанного (ГНУ ИОНХ НАН Беларуси) древесного угля из отходов деревообрабатывающей промышленности выдерживались в атмосфере углекислого газа в течение 8 часов при высокой температуре 1123 К. Дополнительная активация способствовала образованию многочисленных пор, щелей и увеличению удельной поверхности по азоту до  $S_{\text{ВЕТ}} = 1939 - 2142 \text{ м}^2/\text{г}$  в основном за счет роста объема микропор (рис. 9).



х 50 000

Рис. 9. Микрофотография активированного углеродного волокна «Бусофит-М8»



х 200

Рис. 10. Микрофотография активированного углеродного волокна «Бусофит-М8» после брикетирования

Специальная обработка, направленная на увеличение насыпной плотности, состояла в многократном перемалывании исходного углеродного тканого материала с использованием электрической и ручной кофемолок и последующем прессовании со связующим. В результате длина отдельных кусков волокон не превышала 50 мкм, насыпная плотность сорбента возросла от 367 до 500 кг/м<sup>3</sup>. Изображение углеродного

волоконистого материала «Бусофит-М8» после брикетирования показано на рис. 10, а данные по водородной емкости приводились выше на рис. 4. Очевидно, несмотря на улучшение структурных и сорбционных характеристик углеродсодержащих волоконистых материалов после дополнительной обработки, емкость по водороду при комнатной температуре осталась недостаточной.

Добавление металлического гидрида к активным углеродным материалам позволяет использовать преимущества физической и химической сорбции водорода и приблизиться к выполнению требований, предъявляемых к современным бортовым системам хранения. Практическому применению металлгидридов в чистом виде препятствуют увеличение объема твердой фазы в ходе сорбции водорода металлом, гистерезис реакции, в результате которого диссоциация гидрида может происходить при более высокой температуре, чем его синтез; плохая кинетика за счет низкой диффузионной способности водорода внутри массива. Задача решается за счет введения в состав углеродного пористого материала с высоким значением удельной поверхности микро- и наночастиц гидрида металла (интерметаллического соединения или чистого металла), имеющего низкие значения энтропии и энергии образования, температуры десорбции (до 573 К); обратимо поглощающего водород при средних давлениях. Диспергирование металлгидридов до микро- и наноразмеров дает возможность включить их в макропоры углеродного сорбента, разместить кристаллы на волокне (рис. 11) или грануле. Углеродный микропористый материал в виде волокон или гранул образует пористую матрицу с развитой системой пор, на которой распределяются микро- и наночастицы гидрида металла. Микропоры являются собственно адсорбирующими порами, имеют определяющее значение для адсорбции водорода. Макропоры и мезопоры также важны для процессов сорбции как емкости для хранения активных гидридных добавок и транспортные артерии. Такие комбинированные материалы найдут применение в бортовых системах связанного хранения водорода, в топливных ячейках водородного транспорта, ресорбционных тепловых насосах.

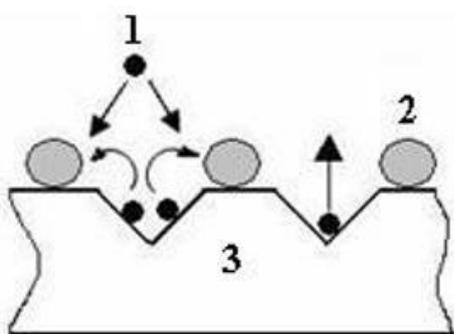


Рис. 11. Молекулы водорода (1), адсорбированные микрокристаллами гидрида металла (2) и микропорами активированного углеродного волокна (3)

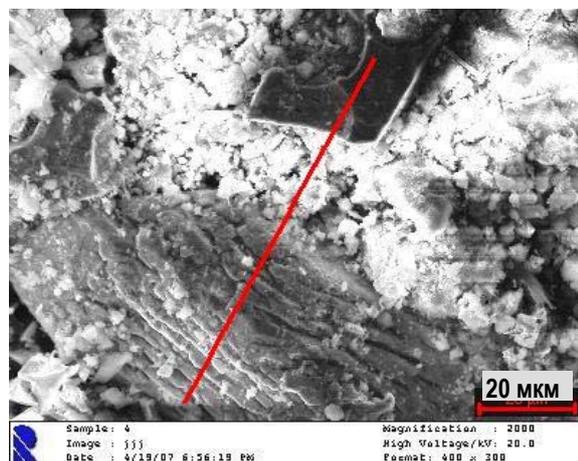


Рис. 12. Микрофотография с указанием линии сканирования композита, образованного активированным углеродным материалом «Бусофит-М8» и металлгидридом  $\text{La}_{0.5}\text{Ni}_5\text{Ce}_{0.5}$

В лаборатории пористых сред ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова» НАН Беларуси изготовлены образцы композитов из активированного углеродного материала «Бусофит-М8» и металлгидрида  $\text{La}_{0.5}\text{Ni}_5\text{Ce}_{0.5}$  [9, 10] методом смешения компонентов с последующим прессованием в присутствии связующего. На

приведенной микрофотографии (рис. 12) подчеркнутая структура поверхности интерметаллического соединения сочетается с поверхностной структурой, характерной для активированного угля. Микроанализ спектра характеристического излучения композита указывает на содержание углерода (С), металлгидрида (Ni, La и Ce) и связующего (O, Ca). Исследование сорбции водорода «сконструированными» композитами и отдельными компонентами при средних давлениях (до 6 МПа) и температурах, близких к комнатной (273–423 К), проводилось на экспериментальной установке, использующей объемно-весовой метод. Сравнительные данные приведены ниже:

Образец	Сорбент	$a_{\max}$ , вес. %	$\tau$ , мин
МГ	$\text{La}_{0.5}\text{Ni}_5\text{Ce}_{0.5}$	1.32	35
АУ	«Бусофит-М8»	0.58	10
КОМ 10-80	10 % «Бусофит-М8» + 80 % $\text{La}_{0.5}\text{Ni}_5\text{Ce}_{0.5}$	1.3	34
КОМ 40-50	40 % «Бусофит-М8» + 50 % $\text{La}_{0.5}\text{Ni}_5\text{Ce}_{0.5}$	1.1	15

Как следует из анализа результатов испытаний, максимальное количество водорода сорбируется образцами КОМ 10-80 (1.3 вес. %) и МГ (1.32 вес. %), при этом они сильнее разогревались. Величина сорбции водорода композитом КОМ 40-50 составляет 1,1 вес. % и приблизительно на 15 % больше, чем сумма величин сорбции отдельных ингредиентов. По всей вероятности, это можно объяснить образованием новых центров адсорбции за счет технологии изготовления композита. Данный вопрос требует дополнительных исследований.

#### Выводы.

- Разработана конструкция терморегулируемого баллона секционного типа, предназначенного для связанного хранения водорода при средних давлениях 3.5 – 6 МПа и азотной температуре.
- Разработана математическая модель секционного баллона, заполненного сорбентом и водородом, который снабжен для терморегулирования ТТ. Анализ численных результатов показал, что применение ТТ для организации теплообмена внутри сорбента способствует увеличению запаса водорода и продолжительности разрядки.
- Предложен композитный материал - эффективный наполнитель системы связанного хранения водорода, образованный активными углеродными волокнами или гранулами с равномерно распределенными микрочастицами металлгидрида который способен сорбировать водород в широком интервале температур и давлений.

Работа выполнена в рамках ГППИ НАН Беларуси «Водород», задание 13.

#### Обозначения и сокращения

$a$  – текущая или неравновесная величина адсорбции, кг/кг;  $C$  – удельная массовая теплоемкость скелета сорбента, Дж/кг/К;  $C_g$  – удельная массовая теплоемкость свободного газа, Дж/кг/К;  $C_a$  – теплоемкость адсорбированного газа, Дж/кг/К;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{m}^2/\text{c}$ ;  $E$  – энергия активации, Дж/кг;  $G$  – массовый расход газа из баллона, кг/с, г/с;  $K, k$  – проницаемость,  $\text{m}^2$ ;  $K_{s0}$  – предэкспоненциальный множитель в приближенном уравнении кинетики;  $m_{ex}$  – коэффициент извлечения газа,  $M$  – масса газа в баллоне, кг;  $N$  – количество расчетных ячеек в баллоне;  $P$  – давление, Па;  $q_{st}$  – теплота фазового перехода или изостерическая теплота сорбции, Дж/кг;  $Q_{HP}$  –

мощность нагрева всего баллона, Вт;  $x, y, z$  – координаты, м;  $R_\mu$  – газовая постоянная, Дж/кг/К;  $R_p$  – средний радиус частиц, мм;  $T$  – температура, К, °С;  $u, v$  – компоненты вектора скорости, м/с;  $V_g$  – мольный объем газовой фазы;  $z_g$  – коэффициент сжимаемости;  $\alpha$  – коэффициент теплопередачи, Вт/м<sup>2</sup>/К;  $\beta_g$  – коэффициент объемного расширения газа, 1/К;  $\varepsilon$  – пористость, определяемая как часть объема, занимаемая свободным (т.е. не связанным путем адсорбции) газом;  $\lambda$  – эффективная теплопроводность слоя сорбента, Вт/м/К;  $\eta$  – динамическая вязкость, кг/м/с;  $\rho$  – плотность скелета сорбента, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_g$  – плотность свободного газа, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_v$  – объемная плотность хранения, мл/мл, нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $\tau$  – время, с. *Индексы*: а – адсорбат;  $cr$  – критическое состояние;  $e$  – конечное значение;  $eq$  – равновесные условия;  $env$  – окружающая внешняя среда;  $ex$  – извлеченный;  $g$  – газ,  $i$  – вход,  $HP$  – тепловая труба;  $0$  – начальное значение;  $s$  – сорбент;  $T$  – транспонирование. *Сокращения*: АУВ – активированное углеродное волокно; ИМС – интерметаллическое соединение; ССХВ – система связанного хранения водорода; ТТ – тепловая труба,  $STP$  – стандартное значение температуры (273 К) и давления (0.1 МПа)

## Литература

- [1] Technical Review of Fuel Cells Summit VI. USA, May, 2002. 8 p. ([www.pnl.gov/fuelcells/docs/summits/Rossmeissl.pdf](http://www.pnl.gov/fuelcells/docs/summits/Rossmeissl.pdf), 2006).
- [2] Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртъсь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования металлгидридов для аккумулялирования водорода. Российский химический журнал. Т. 50. № 6. 2006, с. 34–48.
- [3] Vasiliev L.L., Kanonchik L.E., Kulakov A.G., Mishkinis D.A., Safonova A.M., Luneva N.K. Activated carbon fiber composites for ammonia, methane and hydrogen adsorption. Int. J. Low Carbon Technologies. Manchester University Press, 2/1 2006, pp. 95–111.
- [4] Васильев Л.Л., Канончик Л.Е. Хранение и транспортировка водорода в связанном состоянии. Препринт № 2. Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. Минск, 2006. 36 с
- [5] Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1976.
- [6] Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Под ред. Гамбург Д.Ю., Дубовкина Н.Ф. Москва, Химия, 1989. 672 с.
- [7] Chang K.J., Talu O. Behavior and performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge. Appl. Therm. Eng. 1996. Vol. 16, pp. 359–374.
- [8] Vasiliev L.L., Kanonchik L.E., Babenko V.A. Hydrogen storage system based on novel carbon materials. Int. J. Thermal Sciences. V.46. 2007, pp. 914–925.
- [9] Vasiliev L.L., Kanonchik L.E., Antuch A.A., Babenko V.A. “Metal-hydride particles on the fibre” as new sorbents for hydrogen storage. Proc. Int. Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems. 28-31 October, 2007. Kyoto, Japan. IMPRES Paper ID: A046. 6 p.
- [10] Васильев Л.Л., Канончик Л.Е., Антух А.А. Композитные сорбенты водорода на основе углеродного волокнистого материала. В сб. Тепломассоперенос–2007. Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. Минск. 2007, pp. 49–52.