

УДК 536.2; 621.642.02

## Численное моделирование процесса заполнения водородного баллона, охлаждаемого жидким азотом\*

В.С. Зарубин<sup>1</sup>, С.В. Зарубин<sup>1</sup>, В.Н. Зимин<sup>1</sup>, Я.Г. Осадчий<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Москва, 105005, Россия

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

DOI: 10.34759/tpt-2021-13-7-308-317

Поступила в редакцию 05.07.2021

После доработки 10.07.2021

Принята к публикации 15.07.2021

Представлена математическая модель тепловых процессов при заполнении газообразным водородом металлокомпозитного баллона, снабженного внутренней системой охлаждения. В качестве хладагента использован жидкий азот, протекающий по охлаждающим трубкам, расположенным непосредственно в полости баллона. Эффективный отвод тепловой энергии, выделяющейся в процессе заполнения баллона, позволяет снизить уровень нагрева водорода и при допустимом для баллона внутреннем давлении достигнуть значительно большей плотности водорода по сравнению с существующими аналогами. Из количественного анализа математической модели следует, что при завершении процесса заполнения баллона значение плотности охлажденного газообразного водорода может быть близким к его плотности в жидкой фазе.

**Ключевые слова:** металлокомпозитный баллон, заполнение баллона водородом, охлаждение водорода в баллоне, математическая модель теплового режима баллона.

### Введение

Применение водорода в качестве экологически чистого энергоносителя, не приводящего к вредным выбросам в атмосферу, перспективно во многих областях техники [1], в том числе на различных видах транспорта [2, 3]. Однако при использовании газообразного водорода в силу его малой плотности возникает необходимость создания сравнительно больших по объему и массе баллонов высокого давления. Отношение предельной массы водорода в баллоне к массе пустого баллона получило название гравиметрической емкости [4]. В настоящее время для металлокомпозитных баллонов принято считать

приемлемым значение этого отношения не ниже 0.055.

Процесс заполнения баллона водородом сопровождается существенным энерговыделением. В силу незначительного теплоотвода через армирующий слой композита это вызывает значительное увеличение температуры водорода, приводящее к снижению его конечной плотности в баллоне даже при достижении принятого в настоящее время максимального давления  $p_* = 70$  МПа водорода [4, 5]. Даже при использовании предварительного охлаждения водорода до температуры 233 К его температура в баллоне при заправке в течение от трех до пяти минут близка к установленному пределу, равному  $T_* = 358$  К [6]. В итоге достигнутая при заполнении баллона плотность оказывается заметно ниже регламентированной.

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

В работе [7] рассмотрена возможность охлаждения поступившего в металлокомпозитный баллон газообразного водорода при помощи расположенного непосредственно в полости баллона змеевика с протекающей в нем водой. В этом случае температура водорода может быть снижена примерно до уровня средней температуры воды в змеевике. Благодаря высокой теплоемкости воды этот уровень близок к температуре воды на входе в змеевик при приемлемых значениях расхода воды и перепада ее давления между входом в змеевик и выходом из него. Такой способ позволяет избежать предварительного охлаждения водорода до его поступления в баллон. Но достижимое при этом снижение температуры водорода обеспечивает уровень его плотности в баллоне лишь до регламентированного значения  $\rho_* = 40 \text{ кг/м}^3$  при предельном для баллона давлении  $p_*$ .

Применение в качестве охлаждающего теплоносителя жидкого азота позволяет более существенно снизить температуру водорода, поступившего в баллон при его заполнении. При давлении  $p_*$  и температуре 110 К, достижимой охлаждением жидким азотом, плотность газообразного водорода близка к его плотности  $70.8 \text{ кг/м}^3$  в жидкой фазе при температуре 20.38 К и атмосферном давлении [8]. Однако для этого требуется несколько больший промежуток времени по сравнению с охлаждением водой вследствие меньшей эффективности жидкого азота как охлаждающего теплоносителя. Поэтому применение жидкого азота для охлаждения водорода в металлокомпозитных баллонах легковых автомобилей может быть нерациональным в силу значительных затрат времени на заправку водородом. Но достижение повышенной плотности водорода при охлаждении жидким азотом может расширить область применения таких баллонов, если их армирующий слой покрыть слоем теплоизоляции для снижения темпа повышения температуры водорода после окончания заправки. Например, такие баллоны могут быть использованы на подвижных автозаправщиках или при транспортировке водорода на расстояние, требующее для его преодоления ограниченного времени, определяемого скоростью роста температуры водорода в заправленном баллоне.

В данной работе путем численного моделирования процесса заполнения металлокомпозитного водородного баллона шаровой формы, снабженного внешним слоем теплоизоляции и охлаждаемого жидким азотом, обоснована возможность достижения повышенной плотности водорода в баллоне в итоге его заправки.

### Термодинамические свойства азота и водорода

Оценка возможности применения жидкого азота в качестве охлаждающего теплоносителя связана с использованием его термодинамических характеристик в интервале между температурой, несколько превышающей температуру тройной точки азота 63.15 К, и температурой 126.20 К его критической точки [8]. На рис. 1 представлены зависимости плотности  $\rho_N$  и внутренней энергии  $U_N$  единицы массы азота от его давления  $p_N$  при различных значениях температуры  $T_N$  в указанном интервале [9, 10]. Резкое изменение плотности и внутренней энергии азота при фиксированном значении его температуры соответствует его переходу при снижении давления из жидкого в газообразное состояние.

Графики зависимости энтальпии  $H$  единицы массы водорода и его коэффициента сжимаемости  $z$  от его плотности  $\rho$  в интервале температур 213–363 К приведены в работе [7].

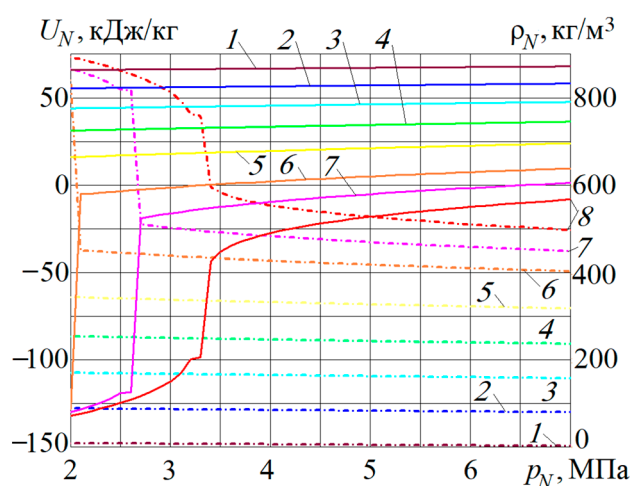


Рис. 1. Зависимости от давления  $p_N$  жидкого азота его внутренней энергии  $U_N$  (штрихпунктирные линии) и плотности  $\rho_N$  (сплошные линии) при различных значениях температуры  $T_N$ , К: 1 – 70; 2 – 110; 3 – 150; 4 – 190; 5 – 230; 6 – 270; 7 – 310; 8 – 350

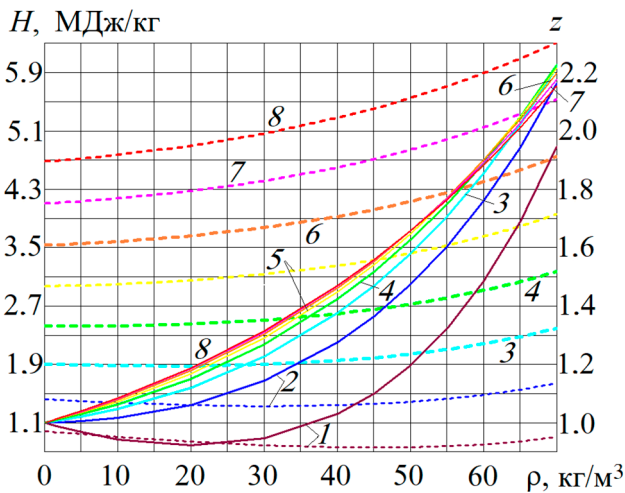


Рис. 2. Зависимости от плотности водорода  $\rho$ -го энтальпии  $H$  (штриховые линии) и коэффициента сжимаемости  $z$  при различных значениях температуры  $T$ , К: 1 – 70; 2 – 110; 3 – 150; 4 – 190; 5 – 230; 6 – 270; 7 – 310; 8 – 350

В данном случае необходимо расширить интервал изменения температуры  $T$  водорода, приблизив ее нижнюю границу к температуре тройной точки азота (рис. 2). При температуре водорода, близкой к комнатной ( $T \approx 293$  К) и близком к атмосферному давлению ( $p \approx 0.1$  МПа) для водорода справедливо уравнение состояния совершенного газа (уравнение Клапейрона–Менделеева)  $p = \rho RT$  с газовой постоянной  $R \approx 4124.2$  Дж/(кг·К) [8]. С повышением давления применение этого уравнения для водорода приводит к существенной погрешности, и необходимо использовать уточненное уравнение состояния в виде  $p = z(\rho, T)\rho RT$ , содержащем коэффициент сжимаемости. Из рис. 2 следует, что этот коэффициент при слабой зависимости от температуры в интервале 150–350 К существенно возрастает с увеличением плотности в предполагаемом интервале ее изменения при заполнении баллона высокого давления.

Наряду с энтальпией термодинамическое состояние водорода характеризует внутренняя энергия  $U$  единицы его массы. Для внутренней энергии справедливо соотношение [11]

$$\begin{aligned} U &= H - p / \rho = \\ &= H(\rho, T) - z(\rho, T)RT, \end{aligned} \quad (1)$$

связывающее между собой все основные параметры, определяющие текущее состояние водорода.

### Математическая модель теплового режима заполнения баллона

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  $\rho'$  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. В силу торможения поступающего водорода в полости баллона кинетическая составляющая энергии переходит в тепловую, что позволяет для описания текущего состояния водорода в баллоне использовать соотношение (1), считая входящие в него параметры осредненными по объему полости баллона.

Если принять, что в процессе заполнения водородом вместимость  $V$  баллона при малой деформации его оболочки сохраняет свое значение, а термодинамический процесс течения водорода по заправочной магистрали является изэнтропным, то согласно закону сохранения энергии можно записать [3]

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

Здесь  $H_0$  – полная энтальпия (с учетом кинетической энергии) единицы массы водорода в начальном сечении заправочной магистрали, однозначно определяемая двумя из трех параметров в этом сечении: давлением  $p_0$ , плотностью  $\rho_0$  и температурой  $T_0$ ;  $\rho$  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, а также к расположенной в полости баллона конструкции охлаждающего устройства с жидким азотом. При изэнтропном процессе течения водорода в заправочной магистрали полная энтальпия его единицы массы в баллоне также будет равна  $H_0$ .

Для 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  $h_a$ , внешняя поверхность которого покрыта слоем теплоизоляции толщиной  $h_m$  с коэффициентом теплопроводности  $\lambda_m$ , удельной объемной теплоемкостью  $c_m$  и плотностью  $\rho_m$ . При объеме полости баллона  $V_* = 4\pi r_*^3 / 3$  примем, что некоторая часть  $\Delta V$  этого объема занята конструкцией охлаждающего устройства с жидким азотом и датчиками давления и температуры водорода в баллоне. Тогда применительно к объему  $V = V_* - \Delta V$ , определяющему вместимость баллона, представим с учетом соотношения (1) первое слагаемое в правой части равенства (2) в виде [3, 7] (аргумент  $t$  опущен)

$$V \frac{d(\rho U)}{dt} = \left( H + \rho \frac{\partial H}{\partial \rho} \right) \dot{m} - \left( \frac{\partial z}{\partial \rho} \dot{m} + V \frac{\partial z}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right) \rho RT - zRT \dot{m} - z m R \frac{dT}{dt} + m c_p \frac{dT}{dt}. \quad (3)$$

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

$$m = m_0 + \int_0^t \dot{m}(\tau) d\tau, \quad (4)$$

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  $\lambda_a$  теплопроводности армирующего материала. Это позволяет принять температуру лейнера однородной по его толщине. Значение коэффициента  $\alpha$  теплообмена водорода с лейнером, элементами конструкции датчиков и поверхностью охлаждающего устройства изменяется в процессе заполнения баллона. Из проведенных расчетов и обработки экспериментальных данных [4, 12, 13] следует, что его значение имеет порядок  $10^3$  Вт/(м<sup>2</sup>К). При этом температура лейнера и других металлических деталей в полости баллона (кроме конструкции охлаждающего устройства) практически совпадает с текущим значением  $T(t)$  температуры водорода. Тогда в шаровом армирующем слое,

материал которого имеет удельную объемную теплоемкость  $c_a$ , нестационарное распределение температуры  $T_a(r, t)$  будет описывать дифференциальное уравнение [14]

$$c_a \frac{\partial T_a(r, t)}{\partial t} = \frac{\lambda_a}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_a(r, t)}{\partial r} \right), \quad (5)$$

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

Аналогичное уравнение будет описывать нестационарное распределение температуры  $T_m(r, t)$  в слое теплоизоляции:

$$c_m \frac{\partial T_m(r, t)}{\partial t} = \frac{\lambda_m}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_m(r, t)}{\partial r} \right), \quad (6)$$

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

Решения уравнений (5) и (6) должны удовлетворять начальному условию  $T_a(r, 0) = T_m(r, 0) = T_b$ , где  $T_b$  – температура окружающей баллон среды, совпадающая с начальной температурой баллона, и граничным условиям  $T_a(r_* + h_*, t) = T(t)$  на поверхности контакта этого слоя с лейнером и

$$\lambda_m \frac{\partial T_m(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_*+h_*+h_a+h_m} =$$

$$= \alpha_m (T_b - T_m(r_* + h_* + h_a + h_m, t)),$$

где  $\alpha_m$  – коэффициент теплообмена на внешней поверхности слоя теплоизоляции. При наличии идеального теплового контакта между армирующим слоем и слоем теплоизоляции должны быть выполнены условия сопряжения распределений температуры в виде

$$T_a(r_* + h_* + h_a, t) = T_m(r_* + h_* + h_a, t)$$

и

$$\lambda_a \frac{\partial T_a(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_*+h_*+h_a} =$$

$$= \lambda_m \frac{\partial T_m(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_*+h_*+h_a}.$$

Второе слагаемое в правой части равенства (2) можно представить в виде

$$Q(t) = (4\pi(r_* + h_*/2)^2 h_* c_* + C_V) \frac{dT(t)}{dt} - 4\pi(r_* + h_*)^2 \frac{\partial T_a}{\partial r} \Big|_{r=r_*+h_*} + \alpha(T(t) - T_h(t)) F_h. \quad (7)$$

Здесь  $c_*$  – удельная объемная теплоемкость материала лейнера;  $C_V$  – полная теплоемкость металлических деталей (помимо лейнера и охлаждающего устройства) в полости баллона, Дж/К;

$T_h$  – средняя температура контактирующей с водородом внешней поверхности трубок охлаждающего устройства суммарной площадью  $F_h$ . При коэффициенте  $\lambda'$  теплопроводности материала этих трубок и их толщине  $h'$  и внутреннем диаметре  $d$  коэффициент теплопередачи от водорода к жидкому азоту, отнесенный к площади  $(F_h + F_N)/2$  средней поверхности этих трубок, будет определять формула

$$k = 2 / ((1 + F_N / F_h) / \alpha + (1 + F_h / F_N) / \alpha_N + 2h' / \lambda'), \quad (8)$$

где  $\alpha_N$  – коэффициент теплообмена на внутренней поверхности охлаждающих трубок суммарной площадью  $F_N$  при среднем текущем значении температуры  $T_N(t)$  жидкого азота в трубках. Формула (8) позволяет последнее слагаемое в правой части равенства (7) заменить на  $k(T(t) - T_N(t))(F_h + F_N)/2$ , в котором зависимость  $T_N(t)$  будет определять равенство

$$k(T(t) - T_N(t))(F_h + F_N)/2 = 2\dot{m}_f \Delta U_N, \quad (9)$$

описывающее подогрев жидкого азота в охлаждающих трубках. Здесь  $\dot{m}_N$  и  $\Delta U_N$  – суммарный массовый расход жидкого азота в охлаждающих трубках и приращение его внутренней энергии при изменении его температуры от значения  $T_N^o$  на входе в трубки до искомого значения  $T_N(t)$ .

В соотношениях (7)–(9) необходимо определить коэффициенты теплообмена  $\alpha$  и  $\alpha_N$ . Значения этих коэффициентов можно оценить, применяя известные критериальные зависимости [14]. При численном интегрировании уравнения (2) с учетом равенств (3), (4) и (7)–(9), используя термодинамические и теплофизические характеристики водорода и жидкого азота, необходимо параллельно решать задачу нестационарной теплопроводности, описываемую дифференциальными уравнениями (5) и (6) с соответствующими начальными и граничными условиями и условиями сопряжения.

### Результаты количественного анализа модели

При проведении расчетов размеры лейнера примем из работы [7]:  $r_* = 0.230$  м,  $h_* = 0.002$  м. Из общего объема  $V_* = 0.05096$  м<sup>3</sup> шаровой полости лейнера водород занимает объем  $V = 0.05$  м<sup>3</sup>. На долю датчиков давления и температуры, охлаждающих трубок, элемен-

тов их крепления змеевика и участков трубок, подводящих и отводящих жидкий азот, остается объем 0.00096 м<sup>3</sup>. Для лейнера используем алюминиевый сплав АМг6, имеющий в исходном состоянии при температуре 293 К предел прочности 360 МПа, предел текучести 180 МПа и удлинение при разрыве 0.24 [15].

Предельное значение рабочего давления в баллоне положим равным 80 МПа. Оболочка баллона из условий безопасности его эксплуатации должна выдерживать существенно более высокое давление по сравнению с рабочим. Из требований Европейского интегрированного водородного проекта (ЕИНР) следует, что коэффициент безопасности для металлокомпозитных баллонов с внутренним давлением 70 МПа равен 2.35 [6]. Отечественные требования безопасности еще более жесткие. Они предусматривают возможность разрушения оболочки металлокомпозитного баллона при давлении, превышающем рабочее в 2.6 раза [16], что в данном случае соответствует разрушающему давлению не менее 208 МПа.

В качестве армирующего материала примем микропластик из нитей Русар-С и Русар-НТ. При сочетании этих нитей с эпоксидным связующим в кольцевом образце достигнут предел прочности 2.8 ГПа [17]. Намотка микропластика на сферическую поверхность по схеме изотензоида [18] при толщине лейнера  $h_* = 0.002$  м позволяет выполнить требования безопасности при толщине армирующего слоя  $h_a = 0.0185$  м. Плотность сплава АМг6  $\rho_* = 2640$  кг/м<sup>3</sup> и масса лейнера 3.541 кг, а плотность материала армирующего слоя  $\rho_a = 1340$  кг/м<sup>3</sup> и масса этого слоя 18.140 кг. Таким образом, отношение массы водорода в баллоне к массе оболочки равно 0.1522. Очевидно, что гравиметрическая емкость в данном случае будет несколько меньше, чем 0.1522, так как необходимо учесть массы штуцера, вентиля, трубок с охлаждающим азотом, датчиков измерения температуры и давления и других элементов, входящих в комплектацию баллона.

Пусть охлаждающие U-образные трубки с внутренним диаметром  $d = 0.003$  м и толщиной стенки  $h' = 0.0015$  м расположены в полости баллона вертикально и закреплены в распределительном диске (коллекторе) в верхней части лейнера. Вход в каждую из трубок находится в

полости диска, к которой подводится жидкий азот, а выходные сечения трубок расположены во второй полости диска, из которой происходит отвод жидкого азота. Рабочую длину участка трубки, находящегося в полости баллона в контакте с водородом, примем равной  $l = 1$  м, в том числе длину по оси ее полукруглой части, объединяющей прямолинейные участки, равной  $l_r = 0.157$  м, т.е. радиус оси этой части трубки  $r' = 0.05$  м. Площадь проходного сечения трубки равна  $f'_N = \pi d^2 / 4 = 7.07 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>, а площади контакта трубки с водородом и жидким азотом составят соответственно  $F'_h = 0.0188$  м<sup>2</sup> и  $F'_N = 0.0094$  м<sup>2</sup>. Объем трубки в полости баллона равен  $V' = 2.83 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>. Трубки выполнены из алюминиевого сплава АМг6, имеющем при температуре жидкого азота 77 К коэффициент теплопроводности  $\lambda' = 43$  Вт/(м·К) [19].

Примем, что теплообмен водорода с охлаждающими трубками происходит в режиме естественной конвекции водорода. Каждую ветвь отдельно взятой охлаждающей трубки можно представить вертикальным цилиндром, высота которого близка к диаметру  $2r_*$  шаровой полости баллона. В этом случае для расчета интенсивности теплообмена можно использовать критериальную зависимость между числами Нуссельта  $Nu$  и Рэлея  $Ra$  в виде  $Nu = CRa^n$  [14], где выбор значений  $C$  и  $n$  зависит от интервала возможного изменения числа Рэлея. С использованием данных [20, 21] оценим при предельно допустимых температуре  $T_* = 358$  К и давлении  $p_* = 70$  МПа водорода в баллоне значение числа Рэлея  $Ra = g_0 \beta (T - T_h) (2r_*)^3 Pr / \nu^2$ , где  $g_0 = 9.81$  м/с<sup>2</sup> – ускорение свободного падения на поверхности Земли;  $\beta \approx 0.0013$ ;  $T_h$  – среднее значение температуры внешней поверхности трубки,  $Pr \approx 0.47$ ,  $\nu \approx 2.6 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с соответственно коэффициент температурного расширения, число Прандтля и кинематический коэффициент вязкости водорода. Если принять  $T_h = 78$  К, то получим  $Ra \approx 2.4 \cdot 10^{12}$ , что соответствует турбулентному режиму течения в пограничном слое при естественной конвекции и значениям  $C = 0.135$  и  $n = 1/3$  [14]. Тогда найдем  $Nu = \alpha(2r_*) / \lambda = 0.135 Ra^{1/3} \approx 4.5 \cdot 10^4$  и при значении  $\lambda \approx 0.58$  Вт/(м·К) коэффициента теплопроводности водорода получим верхнюю оценку для коэффициента теплообмена  $\alpha \approx 2.27$  кВт/(м<sup>2</sup>К).

Используем полученный результат для оценки расхода  $\dot{m}'_N$  жидкого азота через отдельно взятую трубку. При ограничении на величину  $\Delta T_N$  подогрева жидкого азота в трубке из равенства

$$\alpha(T_* - T_h)F'_h = \dot{m}'_N \Delta U_N(\Delta T_N),$$

где  $\Delta U_N(\Delta T_N)$  – приращение внутренней энергии единицы массы жидкого азота, соответствующее значению  $\Delta T_N$ , следует соотношение

$$\dot{m}'_N = \alpha(T_* - T_h)F'_h / \Delta U_N(\Delta T_N).$$

Если температуру жидкого азота на входе в трубку принять равной  $T_N^\circ = 75$  К и  $\Delta T_N = 40$  К, то при давлении 4 МПа на входе в трубку и ожидаемом значении 3 МПа давления на ее выходе найдем из рис. 1  $\Delta U_N(\Delta T_N) \approx 90$  кДж/кг. Тогда с учетом значения  $T_N = T_N^\circ + \Delta T_N / 2 = 95$  К получим  $\dot{m}'_N \approx 0.125$  кг/с.

Оценкой значения давления жидкого азота в среднем сечении трубки можно считать сумму значений давления во входном и выходном сечениях, т.е. 3.5 МПа. Этому давлению при температуре  $T_N$  отвечает, согласно рис. 1, среднее значение плотности  $\rho_N \approx 730$  кг/м<sup>3</sup> жидкого азота. Отсюда следует, что скорость течения жидкого азота в этом сечении будет равна  $v_N = \dot{m}'_N / (\rho_N f'_N) = 24.2$  м/с.

Число Рейнольдса  $Re = v_N d / \nu_N$  при значении коэффициента кинематической вязкости жидкого азота  $\nu_N = 1.27 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с [10] в среднем сечении трубки будет равно  $5.73 \cdot 10^5$ , что соответствует турбулентному режиму течения. В этом случае допустимо использовать формулу Блазиуса  $k_\lambda = 0.3164 / Re^{0.25}$  для коэффициента гидравлического сопротивления прямых участков U-образной трубки, а для полукруглого участка при отношении  $r' / d = 50 / 3$  к  $k_\lambda$  необходимо добавить слагаемое  $k'_\lambda = 0.025$ , учитывающее влияние вихрей, вызванных возникновением на этом участке кориолисовых сил [22]. В итоге перепад давления по длине трубки составит  $\Delta p = (k_\lambda l + k'_\lambda l_r) \rho_N (v_N^2 / 2) / (d' - 2h') \approx 1.095$  МПа, что достаточно близко к принятому выше значению разности давлений между входным и выходным сечениями трубки.

При полученном значении числа Рейнольдса теплообмен в охлаждающей трубке соответствует турбулентному режиму вынужденной



конвекции, для которого применима критериальная зависимость  $Nu_N = 0.023Re^{0.8}Pr_N^{0.4}$  [23]. В среднем сечении трубки для принятых выше давлении 3.5 МПа и температуре 95 К жидкого азота число Прандтля  $Pr_N = 1.75$  [10], что приводит к значению числа Нуссельта  $Nu_N = \alpha_N d / \lambda_N = 1627$ , где  $\lambda_N = 0.113$  Вт/(м·К) – коэффициент теплопроводности жидкого азота при указанных давлении и температуре. В итоге получим значение коэффициента теплообмена  $\alpha_N = 61270$  Вт/(м<sup>2</sup>·К) на внутренней поверхности трубки. Следует отметить, что наличие кориолисовых сил в полукруглом участке трубки увеличивает коэффициент теплообмена в данном случае в  $(1 + 1.8d / r') = 1.108$  раз [23].

Найденные верхние оценки для  $\alpha$  и  $\alpha_N$  позволяют при помощи формулы (8) оценить коэффициент теплопередачи  $k \approx 2818$  Вт/(м<sup>2</sup>·К), а равенство (9) после преобразования дает возможность, приняв удельную теплоемкость жидкого азота равной  $c_N \approx 2$  кДж/(кг·К) [9], получить оценку для ожидаемого наибольшего значения его средней температуры в трубке:

$$\bar{T}_N = (kT_*(F'_h + F'_N) + 4c_N \dot{m}_N T_N^\circ) / (k(F'_h + F'_N) + 4c_N \dot{m}_N) \approx 96 \text{ К.}$$

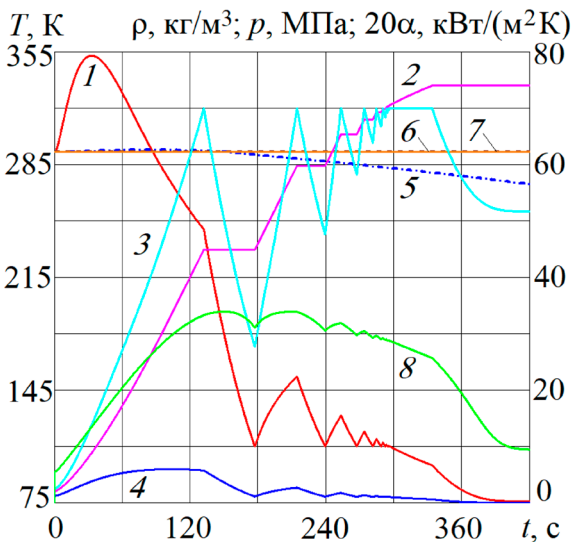


Рис. 3. Зависимости от времени  $t$  параметров процесса заполнения баллона водородом: 1–3 – соответственно температура, плотность и давление водорода в баллоне; 4–6 – средние температуры жидкого азота, армирующего слоя и слоя теплоизоляции соответственно; 7 – температура внешней поверхности слоя теплоизоляции; 8 – коэффициент теплообмена в полости баллона

Отсюда следует оценка для ожидаемой наибольшей температуры жидкого азота на выходе из трубки:

$$T_N^* = T_N^\circ + 2(\bar{T}_N - T_N^\circ) \approx 117 \text{ К.}$$

На рис. 3 представлены результаты расчета процесса заполнения газообразным водородом рассматриваемого баллона до достижения плотности  $\rho^* = 74$  кг/м<sup>3</sup>, превышающей плотность жидкого водорода при атмосферном давлении и температуре 20 К. Начальная масса водорода в баллоне равна  $m_0 = 0.1$  кг. Для водорода в начальном сечении заправочной магистрали приняты значения  $T_0 = 293$  К и  $p_0 = 71.5$  МПа, которым соответствует значение полной энтальпии  $H_0 = 4316$  кДж/кг, существенно превышающее значение для предварительно охлажденного до температуры 233 К водорода в диспенсерах существующих заправочных колонок [7]. Как следствие, при расходе водорода  $\dot{m} = 0.02$  кг/с это вызовет на начальном этапе заполнения баллона достаточно быстрый рост температуры до близкого к предельному значению  $T_* = 358$  К. При достижении давлением значения  $p_* = 70$  МПа впуск в баллон водорода прерывается и его температура благодаря интенсивному охлаждению жидким азотом, протекающим по 16 одинаковым U-образным трубкам, падает до уровня 110 К. После этого происходит восстановление впуска водорода в баллон вновь до достижения давлением значения  $p_*$ . После нескольких циклов прерывания при  $t \approx 334$  с масса водорода в баллоне достигает значения 3.7 кг, что соответствует заданному значению плотности  $\rho^*$ . Если после этого не прерывать охлаждение жидким азотом, то температура водорода достаточно быстро падает практически до уровня температуры  $T_N^\circ$  при входе жидкого азота в охлаждающие трубки. При этом происходит и снижение давления в баллоне.

Более длительное охлаждение жидким азотом баллона с достигнутой при его заполнении плотностью  $\rho^*$ , практически не изменяя температуры и давления водорода, приводит к дальнейшему охлаждению армирующего слоя. Это обстоятельство увеличивает длительность допустимой паузы между отключением охлаждения и началом расходования водорода, в течение которой его температура и давлением будут возрастать. На длительность этой паузы

влияет также возможность превышения на 10 МПа рабочего давления для оболочки баллона над регламентированным значением  $p_* = 70$  МПа.

### Заключение

Расчетным путем с использованной разработанной математической модели теплового режима металлокомпозитного баллона, в полости которого установлены охлаждающие трубки с протекающим в них жидком азотом, получена оценка времени заполнения такого баллона газообразным водородом до достижения давления 70 МПа при плотности водорода, близкой к его плотности в жидкой фазе. Это время несколько превышает период, регламентированный протоколами заправки металлокомпозитных баллонов водородом [9], но благодаря интенсивному теплоотводу внутри баллона и глубокому охлаждению водорода дает возможность повысить его массу в баллоне при его заполнении. Теплоотвод непосредственно в заправляемом баллоне позволяет также избежать применяемого в настоящее время предварительного охлаждения водорода перед его поступлением в баллон.

### 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. **Зарубин В.С., Осадчий Я.Г.** Численное моделирование теплового режима металлокомпозитного шарового баллона при заполнении водородом // *Транспорт на альтернативном топливе*. 2021. № 2(80). С. 54–62.
4. **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.
5. **Galassi M.C., Papanikolaou E., Heitsch M., Baraldi D., Iborra V.A., Moretto P.** Validation OF CFD Mjdelms for Hydrogen Fast Filling Simulations // *International Journal Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. N 11. P. 6252–6260.
6. **Фатеев В.Н., Алексеева О.К., Коробцев С.В., Серегина Е.А., Фатеева Т.В., Григорьев А.С., Алиев А.Ш.** Проблемы аккумуляции и хранения водорода // *Kimya Problemleri – Chemical Problems*. 2018. V. 16. N 4. P. 453–483.
7. **Зарубин В.С., Зарубин С.В., Осадчий Я.Г.** Интенсификация теплоотвода при заполнении баллона газообразным водородом // *Тепловые процессы в технике*. 2021. Т. 13. № 6. С. 242–252. DOI: 10.34759/tpt-2021-13-6-242-252
8. **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.
9. **Варгафтик Н.Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
10. **Span R., Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Wagner W., Yokozeki A.** A Reference Quality Thermodynamic Property Formulation for Nitrogen // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2000. V. 29. N 6. P. 1361–1433.
11. **Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е.** *Техническая термодинамика*. М.: Изд. дом МЭИ, 2016. 496 с.
12. **Simonovski I., Baraldi D., Melideo D., Acosta-Iborra V.** Thermal simulations of a hydrogen storage tank during fast filling // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. P. 12560–12571.
13. **Bourgeois T., Brachmann T., Barth F., Ammouri F., Baraldi D., Melide D., Acosta-Iborra V., Zaepffel D., Saury D., Lemonnier D.** Optimization of hydrogen vehicle refueling requirements // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 13789–13809.
14. **Теория тепломассообмена** / Под ред. А.И. Леонтьева. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018. 462 с.
15. <http://metallichekiy-portal.ru/alu/AMg6/> Центральный металлический портал РФ. Дата обращения 07.07.2021.
16. **Национальный стандарт РФ ГОСТ 53258–2009**. М.: Стандартинформ, 2009. 11 с.
17. **Патент RU 2707781 С1**. Гибридный композиционный материал для оболочечных конструкций высокого давления. Опубликовано: 29.11.2019. Бюл. № 34.
18. **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.
19. <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/metally-i-splavy/teplofizicheskie-svoystva-sostav-i-teploprovodnost-alyuminiyeh-splavov>. Дата обращения 07.07.2021.
20. **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
21. **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.
22. **Идельчик И.Е.** Справочник по гидравлическим сопротивлениям. М.: Машиностроение, 1992. 672 с.
23. **Кутателадзе С.С., Боришанский В.М.** Справочник по теплопередаче. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1958. 414 с.



## Filling process numerical modeling of a hydrogen cylinder being cooled with liquid nitrogen

V.S. Zarubin<sup>1\*</sup>, S.V. Zarubin<sup>1</sup>, V.N. Zimin<sup>1</sup>, Ya.G. Osadchiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Bauman Moscow State Technical University (National Research University), Moscow, 105005, Russia*

<sup>2</sup> *ZAO NPP «MASHTEST», Korolev, Moscow region, 141070, Russia*

\*e-mail: zarubin@bmstu.ru

Hydrogen application as an environmentally friendly energy carrier that does not lead to harmful emissions into the atmosphere is promising in many engineering areas, including various types of transport. However, while gaseous hydrogen application the necessity of creating cylinders of relatively large weight and volume arises by virtue of its low density. The ratio of the hydrogen limit mass in the cylinder to the empty cylinder mass is called as gravimetric capacity. At present it is customary to consider the value of this ratio no less than 0.055 acceptable for the metal-composite cylinders.

The process of cylinder filling with hydrogen is being accompanied by substantial energy release. Due to the insignificant heat removal through the composite reinforcing layer, it causes a significant increase in the hydrogen temperature, leading to its final density decrease in the cylinder even when the currently accepted maximum hydrogen pressure of 70 MPa is reached. Even with application of the preliminary hydrogen cooling to a temperature of 233 K, its temperature in the cylinder during refueling for three to five minutes is close to the established limit, equal to 358 K. As the result, the density achieved while the cylinder filling is noticeably lower than the regulated one. This leads to the real value decrease of the cylinder gravimetric capacity as well.

To increase the of hydrogen density in the cylinder filled up to the maximum pressure, a cooling system in the form of a coil or a system of cooling pipes can be placed in its cavity. In this case, the hydrogen temperature can be reduced approximately to the level of the coolant average temperature in such system. Liquid nitrogen application as a cooling heat carrier allows more substantial temperature reduction of hydrogen entered the cylinder while its filling. At the pressure of 70 MPa and temperature of 110 K, to which the hydrogen temperature in the cylinder can be reduced by the liquid nitrogen cooling, the gaseous hydrogen density is close to its density of 70.8 kg/m<sup>3</sup> in the liquid phase at the temperature of 20.38 K and atmospheric pressure. The higher density achieving with the liquid nitrogen cooling may enhance the application area of such cylinders, if the their reinforcing layer is being covered with thermal insulation layer to slowdown the hydrogen temperature rising after filling completion. Such cylinders, for example, may be employed on the mobile filling stations, or while hydrogen transportation over a distance, requiring limited time for its crossing, which is being determined by the hydrogen temperature growth in the filled cylinder.

The purpose of the presented work consists in substantiating the possibility of temperature reducing of the hydrogen entering the cylinder by placing the cooling system directly in the cylinder. A mathematical model of the thermal mode of a metal-composite cylinder with such a system was developed with account for the thermodynamic and thermo-physical characteristics of liquid nitrogen and hydrogen as a real gas. A possibility of achieving a higher hydrogen density in the cylinder as the result of its filling was substantiated by numerical modeling of the filling process of the metal-composite hydrogen tank of the spherical shape.

**Keywords:** metal-composite cylinder, cylinder filling with hydrogen, hydrogen cooling in the cylinder, 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. *The Journal of Undergraduate Re-*

- search at the University of Illinois at Chicago, 2015, vol. 5, no. 1, pp. 56–59. DOI: 10.5210/jur.v8i1.7541
3. **Zarubin V.S., Osadchiy Ya.G.** Chislennoe modelirovanie teplovogo rezhima metallokompozitnogo sharovogo ballona pri zapolnenii vodorodom [Numerical Simulation of Thermal Conditions of a Metal-Composite Sphere Balloon Filled with Hydrogen]. *Transport na al'ternativnom toplive – Alternative fuel transport*, 2021, vol. 2(80), pp. 54–62. In Russ.
  4. **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.
  5. **Galassi M.C., Papanikolaou E., Heitsch M., Baraldi D., Iborra B.A., Moretto P.** Validation OF CFD Mjdsels for Hydrogen Fast Filling Simulations. *International Journal Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, no. 11, pp. 6252–6260.
  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 hydrogen accumulation and storage]. *Kimya Problemleri – Chemical Problems*, 2018, vol. 16, no. 4, pp. 453–483. In Russ.
  7. **Zarubin V.S., Zarubin S.V., Osadchiy Ya.G.** Intensifikatsiya teplootvoda pri zapolnenii ballona gazoobraznym vodorodom [Heat removal intensification while cylinder filling with gaseous hydrogen]. *Teplovye protsessy v tekhnike – Thermal processes in engineering*, 2021, vol. 13, no. 6, pp. 242–252. In Russ. DOI: 10.34759/tpt-2021-13-6-242-252
  8. **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.
  9. **Vargaftik N.B.** *Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey* [Handbook on the thermophysical properties of gases and liquids]. Moscow: Nauka, 1972. 720 p. In Russ.
  10. **Span R., Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Wagner W., Yokozeki A.** A Reference Quality Thermodynamic Property Formulation for Nitrogen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2000, vol. 29, no. 6, pp. 1361–1433.
  11. **Kirillin V.A., Sychev V.V., Sheindlin A.E.** *Tekhnicheskaya termodinamika* [Engineering thermodynamics]. Moscow: Publishing house of the Moscow Power Engineering Institute, 2016. 496 p. In Russ.
  12. **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.
  13. **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.
  14. **Leontiev A.I.** *Teoriya teplomassoobmena* [Theory of heat and mass transfer]. Moscow: Publishing House of the Bauman Moscow State Technical University, 2018. 462 p. In Russ.
  15. <http://metallcheckiy-portal.ru/alu/AMg6/> Central metal portal of the Russian Federation. Date of treatment: 07.07.2021.
  16. National standard of the Russian Federation GOST 53258-2009. Moscow: Standartinform, 2009. 11 p.
  17. **Patent RU 2707781 C1** Gibridnyy kompozitsionnyy material dlya obolocheynykh konstruksiy vysokogo davleniya [Hybrid composite material for high-pressure shell structures] Published: 29.11.2019 Bull. no. 34.
  18. **Komkov M.A., Tarasov V.A.** *Tekhnologiya namotki kompozitnykh konstruksiy raket i sredstv porazheniya* [Technology of winding composite structures of missiles and weapons]. Moscow: Publishing House of the Bauman Moscow State Technical University, 2015. 432 p. In Russ.
  19. <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/metally-i-splavy/teplofizicheskie-svoystva-sostav-i-teploprovodnost-alyuminiyevykh-splavov>. Date of treatment: 07.07.2021.
  20. **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
  21. **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.
  22. **Idelchik I.E.** *Spravochnik po gidravlicheskim soprotivleniyam* [Reference on hydraulic resistance]. Moscow: Mashinostroenie, 1992. 672 p. In Russ.
  23. **Kutateladze S.S., Borishansky V.M.** *Spravochnik po teploperedache* [Heat Transfer Handbook]. Moscow-Leningrad: Gosenergoizdat, 1958. 414 p.