

РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛОГИДРИДНОГО БАКА ДЛЯ АВТОТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

*В. В. Балугев, В. В. Попов, С. К. Гришечкин, А. А. Юхимчук, S. Kumar¹,
B. Siskind²*

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский
научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
607188, г. Саров, Нижегородская обл., Россия

¹Фирма Дженерал Моторз, Уоррен, MI 48090, США

²Брукхевинская национальная лаборатория, 11973-5000, Уптон, США
arkad@triton.vniief.ru

В настоящее время одним из направлений развития автомобильной промышленности является использование альтернативных видов топлива, в частности, водорода. При этом актуальной проблемой является проблема хранения и транспортировки водорода на борту автотранспортного средства. Основные существующие подходы к решению данной проблемы имеют ряд недостатков: взрывоопасность при использовании баллонов высокого давления; утечки и необходимость поддержания низких температур при использовании криогенного хранения; большой вес и большое время заправки при использовании металлгидридного способа хранения.

В РФЯЦ-ВНИИЭФ в рамках проекта МНТЦ 3655, была предложена конструкция металлгидридного автотранспортного водородного бака /1/, обладающего следующими характеристиками: максимальное давление водорода 35 МПа; емкость по водороду 5 кг; процентное отношение массы водорода к полной массе бака $\approx 1\%$, при использовании гидрида, позволяющего сорбировать $\approx 2,0$ весовых % водорода; время заправки бака составляет 3–5 мин.

В докладе представлено описание предложенной конструкции: принципиальная схема водородного бака и конкретная ее реализация; режимы функционирования водородного бака; некоторые расчетные и экспериментальные результаты, подтверждающие заявленные характеристики.

Принципиальная схема металлгидридного водородного топливного бака, конкретная ее реализация, режимы его функционирования

Выбранная принципиальная схема металлгидридного топливного бака обусловлена физическими особенностями используемого сорбента и особенностями, протекающих реакций гидрирования/дегидрирования. В качестве сор-

бента для данного металлгидридного топливного бака используется интерметаллид $(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})_{1,1}\text{CrMn}$, образующий гидрид при взаимодействии с водородом при давлениях выше нескольких десятков атмосфер и температурах порядка 0–80 °С. Реакция гидридообразования является экзотермической с достаточно высокой энтальпией – 22,9 КДж/моль. Интерметаллид и его гидрид представляют собой порошок с низкой теплопроводностью.

К металлгидриднему топливнму баку предъявляются следующие требования:

- высокая емкость по водороду;
- высокие рабочие давления;
- минимальные массово-габаритные характеристики конструкции;
- малое время заправки;
- низкая стоимость;
- технологичность изготовления.

Основные проблемы связаны с обеспечением относительно малой массы конструкции в сочетании с высокими рабочими давлениями и обеспечением эффективного отвода большого количества тепла, выделяющегося при заправке бака, что необходимо для минимизации времени заправки.

Традиционная схема подобных устройств с единым силовым корпусом /2–4/ имеет ряд недостатков, связанных со сложностью обеспечения эффективного отвода тепла – необходим сложный и материалоемкий теплообменник внутри конструкции, что сильно ухудшает массово-габаритные характеристики, снижает технологичность изготовления.

В результате НИР была выбрана следующая конструкция бака (рис. 1, 2). Основу конструкции составляют трубчатые элементы (ТЭ), представляющие собой трубу, внутри которой размещаются "таблетки" из порошка интерметаллида, прессованные до оптимальной плотности в тонкостенные медные "чашечки" (рис. 2, 7), закрытую с торцов крышками с патрубками для подачи и отвода водорода. В центре ТЭ сквозь все "таблетки" проходит капилляр, по образующей которого выполнены отверстия, заполненный фильтрующим материалом с высокой газовой проницаемостью и соединяющийся с патрубками подачи и отвода водорода в торцевых крышках. Трубчатые элементы с минимальными зазорами в сотовой компоновке размещаются в корпусе металлгидридного бака. Патрубки ТЭ для водорода соединены вместе в систему подачи и отвода водорода, а в корпус бака через патрубки системы охлаждения подается хладагент, циркулирующий в зазорах между ТЭ и охлаждающий их.

В данной конструкции корпуса ТЭ выполняют силовую и теплоотводящую функции. Медные тонкостенные "чашечки" и прессование интерметаллида позволяют компенсировать низкую теплопроводность сорбента и обеспечить эффективное охлаждение при заправке. Прессование интерметаллида позволяет уменьшить габариты конструкции.

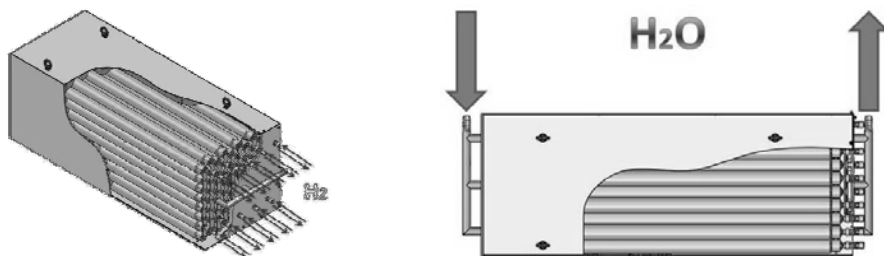


Рис. 1. Конструкция металлогидридного топливного бака

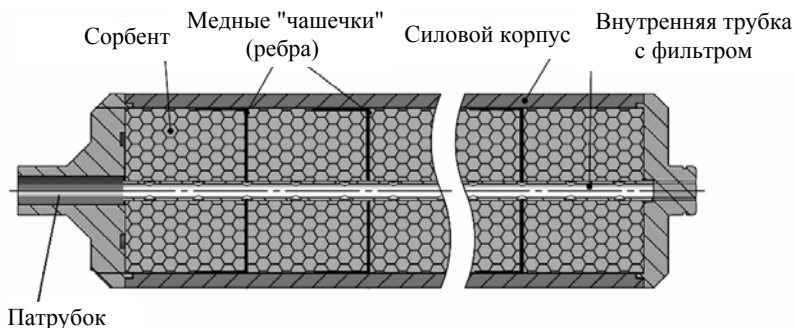


Рис. 2. Конструкция трубчатого элемента

Функционирование топливного бака происходит следующим образом. Для заправки бака в систему подачи водорода подается газообразный водород под давлением порядка 350 бар, а в систему охлаждения – хладагент. Водород поступает в трубчатые элементы и поглощается сорбентом с выделением тепла, которое отводится на корпуса ТЭ и далее уносится хладагентом. Десорбция водорода обеспечивается отбором давления в ТЭ вследствие потребления водорода силовой установкой транспортного средства. Поскольку реакция дегидрирования является эндотермической, то необходим подвод тепла для обеспечения требуемой скорости выделения водорода, что может быть обеспечено за счет прокачки через бак подогретого хладагента. Хранение водорода в химически связанном состоянии и использование водородостойких материалов обеспечивает возможность длительного хранения водорода на борту транспортного средства и высокую безопасность даже в случае аварии.

Предъявляемые к баку требования выполняются следующим образом. Минимизация массово-габаритных характеристик достигается за счет выполнения нескольких функций элементами конструкции, использования цилиндрической формы ТЭ и прессования интерметаллида. Малое время заправки обеспечивается эффективностью системы охлаждения. Технологичность изготовления обуславливается использованием простых стандартных элементов конструкции и простых операций при сборке. Низкая стоимость определяется технологичностью и использованием распространенных конструкционных материалов. Дополнительными достоинствами данной конструкции являются модульность и масштабируемость, что обусловлено использованием множества ТЭ и позволяет создавать топливные баки различной формы и емкости по водороду.

Варианты изложенной выше принципиальной схемы могут предусматривать наличие разъемов для смены модулей при необходимости, различные варианты объединения ТЭ в блоки, варианты подачи и отвода водорода с разных сторон ТЭ, варианты компоновки ТЭ внутри корпуса (сотовое, прямоугольное или иное размещения ТЭ, наличие ТЭ одного и разных диаметров).

В табл. 1 приведены расчетные характеристики бака, полученные на этапе НИР, при использовании различных конструкционных материалов.

Таблица 1

Оценочные характеристики устройства

Наименование	Материал корпуса		
	Алюминий	Титановый сплав типа ВТ25	Нержавеющая сталь
Отношение массы водорода к массе конструкции с сорбентом (сорбент, поглощающий до 2 % водорода)	1,17–1,25 %	1,6–1,75 %	1,05–1,15 %
Отношение массы водорода к массе конструкции без сорбента	3–4 %	9–15 %	2–3 %
Отношение массы конструкции к массе сорбента	50–70 %	15–20 %	70–90 %

В рассматриваемой проектной реализации описанной выше схемы внешний диаметр ТЭ выбран равным 40 мм, длина ТЭ 900 мм. Всего в корпусе бака размещено 80 ТЭ в сотовой компоновке, чтобы обеспечить максимально плотную упаковку, что позволяет уменьшить габариты бака и количество хладагента в баке. "Таблетки" из интерметаллида имеют наружный диаметр 33,8 мм, внутренний диаметр 4,2 мм, толщину 9,8 мм. Медные "чашечки" изготавливаются штамповкой из листовой меди толщиной 0,2 мм и имеют отверстия для улучшения циркуляции водорода внутри ТЭ. Полная масса "таблетки" 39 г, масса интерметаллида 35,8 г, масса запасаемого водорода 0,716 г. В качестве материала корпуса и внутренней трубки использована нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. Для удобства сборки ТЭ объединены в блоки по 8 штук. Патрубки для подачи водорода располагаются с одной стороны, а патрубки для подачи и отвода хладагента с двух противоположных сторон так, чтобы хладагент циркулировал вдоль ТЭ. Внутри корпуса бака могут располагаться различные перегородки для придания жесткости корпусу и направления циркуляции хладагента. Основные характеристики конструкции приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики топливного бака

Полная масса конструкции	505 кг
Масса хладагента	9,4 кг
Масса интерметаллида	252,2 кг
Масса водорода	5,04 кг
Время заправки	менее 5 мин

Расчетные и экспериментальные результаты, подтверждающие заявленные характеристики

При проведении НИР были проведены серии расчетов, которые учитывали кинетику гидридообразования, достаточно адекватную для выбранного металлгидрида, и были направлены на выбор конструкции ТЭ и определение оптимальных параметров и режимов работы. В этих расчетах предполагалось, что в течение времени заправки везде внутри гидрида обеспечивается заданное давление. Это достаточно грубое допущение, поскольку давление определяется процессами массопереноса и зависит от ряда факторов, таких как: плотность прессования металлгидрида; протекание реакции гидридообразования; конструктивных особенностей (в частности, проницаемости центральной трубки для подачи газа с фильтром внутри); температуры. Однако модель с таким допущением позволила более конкретно выделить влияние факторов, отвечающих за процессы теплопереноса – наиболее сильно влияющие на кинетику гидрирования. При расчетах варьировались различные параметры: давление водорода 100–350 бар с шагом 50 бар; теплопроводность гидрида 1,35–3 Вт/(м·К) с шагом 0,55 Вт/(м·К); коэффициент теплоотдачи 422, 1000, 2000, 20000 Вт/(м²·К); начальная температура и температура теплоносителя –25, –5, 10 °С. Примеры расчетов приведены для трубчатого элемента диаметром 40 мм. Результаты расчетов для одной из горячих точек (далее точка А, находящаяся в 89,6 мм от торца ТЭ и 9 мм по радиусу от центра, соответствует черной точке на рис. 3) представлены на рис. 4–5. При изменении каждого из четырех параметров остальные параметры были следующими: давление 350 бар; теплопроводность 1,35 Вт/(м·К); теплообмен 2000 Вт/(м²·К); температура теплоносителя 10 °С. На графиках на легенде этим параметрам соответствует кривая № 1. Другие кривые получены при изменении только одного из четырех параметров, значение которого указано около номера кривой на легенде на графике.

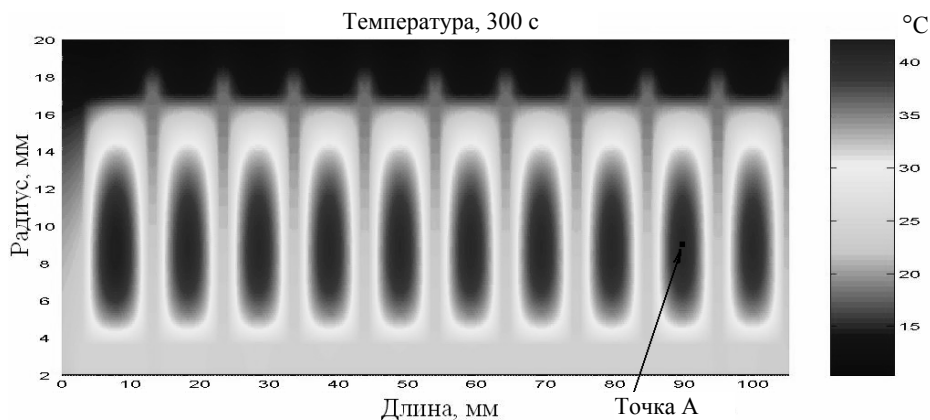


Рис. 3. Температура внутри фрагмента ТЭ при равномерном тепловыделении (300 с)

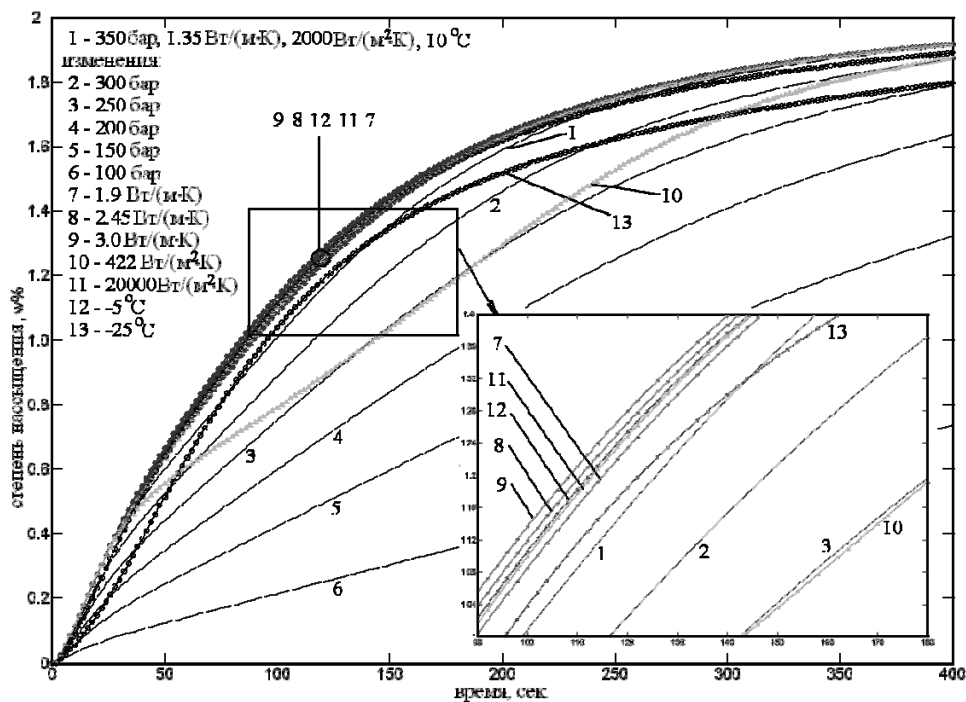


Рис. 4. График зависимости степени насыщения гидрида от времени при различных условиях (в точке А)

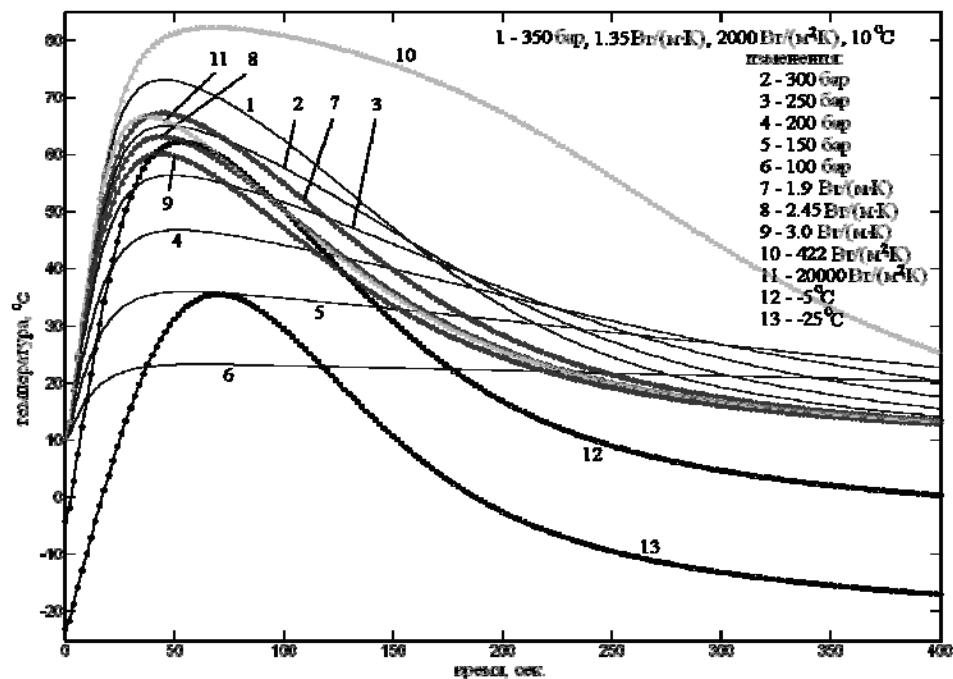


Рис. 5. График зависимости температуры гидрида от времени при различных условиях (в точке А)

Проведенные серии расчетов позволили выбрать конструкцию ТЭ, размеры и материалы конструктивных элементов. Для проведения экспериментальной отработки /5/ был изготовлен полномасштабный ТЭ (рис. 6, 7), такой же, какой предполагается использовать в баке. Внутри ТЭ были помещены 2 термопары на разном расстоянии от оси ТЭ для измерения температуры в различных точках металлгидрида и вычисления по ним теплового потока (рис. 8). На корпусе в разных местах также были закреплены 3 термопары для регистрации температуры, одна из этих термопар была закреплена напротив внутренних термопар. ТЭ был помещен в бак с водой, выполнявшей роль хладагента (рис. 8).

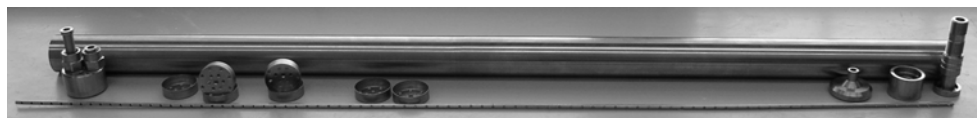


Рис. 6. Внешний вид элементов трубки перед сборкой

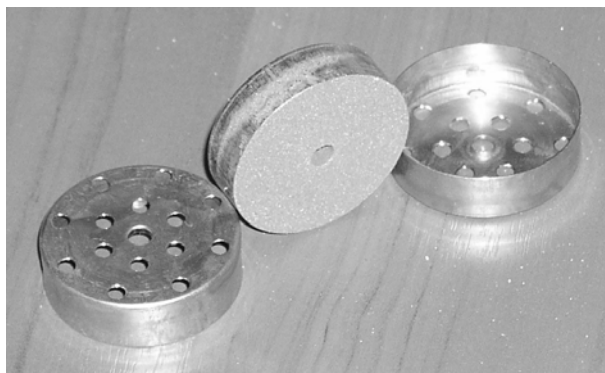


Рис. 7. "Таблетка" из интерметаллида, впрессованная в тонкостенную медную "чашку"

В ходе экспериментов были получены данные, подтверждающие правильность произведенных расчетов и работоспособность конструкции. Типичные зависимости параметров от времени приведены на рис. 9.

На рис. 9 используются следующие обозначения:

- давления P_1 , P_2 на разных концах ТЭ (P_1 – давление на выходной стороне ТЭ, P_2 – давление на входной стороне ТЭ);
- давления P_3 , P_4 в емкостях, из которых подавался водород (давление P_4 в емкости, служащей для исключения провалов давления в начале эксперимента и сглаживания скачков давления);
- температуры T_2 , T_3 внутри гидрида;
- температуры T_1 , T_4 , T_6 на наружной поверхности корпуса ТЭ;
- обратимо сорбированный весовой процент водорода W (по показаниям P_3 , P_4).

Весовой процент W обратимо сорбированного водорода рассчитывался исходя из данных по давлениям P_3 , P_4 и объемам емкостей и газовых коммуникаций стенда. Для нивелирования ошибок рассчитанная зависимость весового процента W от времени была масштабирована по весовому проценту, рассчитанному по десорбированному количеству водорода в конце эксперимента. "Гребенка" на графике давления P_2 вызвана особенностями работы экспериментального стенда в данном эксперименте.

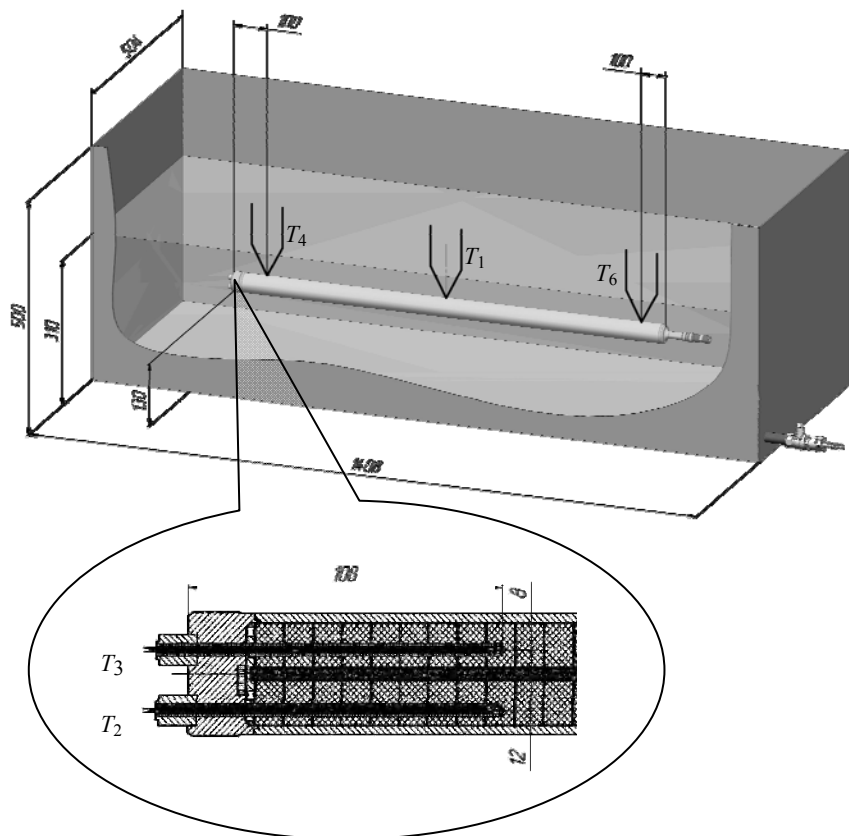


Рис. 8. Схема погружения ТЭ в воду и установки термодатчиков

Следует отметить, что выбранная конструкция ТЭ позволяет эффективно охлаждать металлгидрид даже при использовании хладагента без принудительной циркуляции, что способствует его быстрому насыщению. В данном эксперименте насыщение до 1,6 % (всего было обратимо сорбировано 1,72 %) заняло порядка 2 мин.

После проведения серии экспериментов ТЭ с полностью насыщенным металлгидридом при равновесном давлении водорода 35 МПа был испытан на несущую способность гелием. При давлении 60 МПа произошло разрушение ТЭ по сварному шву, имитирующему соединению ТЭ с коллектором блока ТЭ.

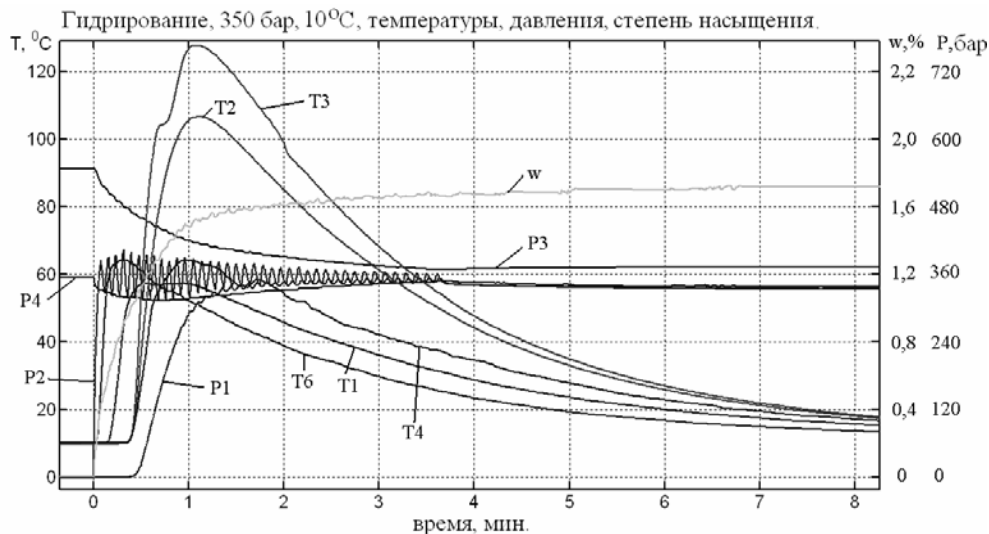


Рис. 9. Экспериментальные зависимости температур и давлений от времени

Выводы

Предложена конструкция металлгидридного водородного бака для автотранспортных средств, которая состоит из набора трубчатых элементов, установленных в корпусе и заполненных металлгидридом в виде спрессованных таблеток, помещенных в специальные тонкостенные медные "чашки". Проведены серии расчетов и экспериментальная отработка, которые доказывают правильность выбранных конструктивных решений. Экспериментальные данные показывают принципиальную возможность создания металлгидридного топливного бака емкостью 5 кг водорода с временем заправки менее 3 мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ в рамках партнерского проекта 3655 и в тесном сотрудничестве с Промышленным Партнером фирмой GM.

Список литературы

1. Юхимчук А. А., Попов В. В., Балуев В. В., Гришечкин С. К., Jorgensen S. Устройство для хранения и подачи газообразного топлива. Патент РФ № 75708. Опубликовано 20.08.2008 г. Бюл. № 23.
2. Голубков А. Н., Гришечкин С. К., Юхимчук А. А., Лобанов В. Н. "Источники изотопов водорода высокого давления на основе гидрида ванадия" / Сборник докладов международного семинара "Потенциал Российских Ядерных Центров и МНТЦ в тритиевых технологиях" (Саров, 17–21 мая 1999 г.), Саров, 2000. С. 120–123.

3. Лотоцкий М. В., Савенко А. Ф., Щур Д. В., Пишук В. К., Яртысь В. А., Мухачев А. П. "Металлогидридный накопитель/нагнетатель водорода" / Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials (Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов), Book of abstracts of the 9 International Conference ICHMS'05 (Sevastopol, Ukraine, September 5–11, 2005). Kiev: ANEU, 2005. P. 822–823 (eng.), 824–825 (rus.).
4. Канончик Л. Е., Бабенко В. А., Васильев Л. Л. "Терморегулируемая система хранения водорода с использованием углеродных материалов" / Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials (Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов), Book of abstracts of the 10 International Conference ICHMS'07 (Sudak, Ukraine, September 22–28, 2007). Kiev: ANEU, 2007. P. 1066–1067 (eng.), 1068–1069 (rus.).
5. Баурин А. Ю., Балувев В. В., Гришечкин С. К., Попов В. В., Юхимчук А. А., Kumar S., Siskind B. Экспериментальные исследования кинетики сорбции и десорбции водорода при давлениях до 35 МПа трубчатым элементом металлгидридного топливного бака. Доклад на IHISM 09 Junior.