

УДК 614.8

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДА В БАКЕ АВТОМОБИЛЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 20 – 32 К

Ю.П. Ключка, ст. научн. сотр., к.т.н.,  
Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков

*Аннотация.* Получены аналитические зависимости плотности, объема и энтальпии газообразного и жидкого водорода в баке автомобиля от объема бака, массы и температуры хранимого водорода (в интервале температур 20–32 К).

*Ключевые слова:* жидкий водород, криогенный бак, энтальпия, плотность.

## ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЮ В БАЦІ АВТОМОБІЛЯ ЗА ТЕМПЕРАТУР 20 – 32 К

Ю.П. Ключка, ст. наук. співр., к.т.н.,  
Національний університет цивільного захисту України, Харків

*Анотація.* Отримано аналітичні залежності щільності, об'єму та ентальпії газоподібного та рідкого водню в баці автомобіля від об'єму бака, маси і температури зберігання водню (в інтервалі температур 20–32 К).

*Ключові слова:* рідкий водень, криогенний бак, ентальпія, щільність.

## DETERMINATION OF CHARACTERISTICS OF HYDROGEN IN VEHICLE TANK AT TEMPERATURE RANGE OF 20 – 32 K

Yu. Kluchka, Senior Researcher, Candidate of Technical Sciences,  
National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv

*Abstract.* The analytical dependence of density, volume and enthalpy of gaseous and liquid hydrogen in the tank on tank volume, mass and temperature of stored hydrogen (in the range 20–32 K).

*Key words:* liquid hydrogen, cryogenic tank, the enthalpy and density.

### Введение

В настоящее время водород рассматривается как один из перспективных экологически чистых энергоносителей для транспорта будущего [1, 2]. Одним из способов его хранения на автотранспорте является хранение в жидком (криогенном) виде при температурах около 20 К [1–4]. Данные системы требуют высокоэффективной термоизоляции с целью предотвращения увеличения температуры и давления в системе и последующего ее разрушения под воздействием давления [1–3], вследствие повышения температуры, например, в случае возникновения пожара в автотранспортном средстве.

### Анализ публикаций

В работах [5, 6] показано, что в случае возникновения пожара в автотранспортном средстве температура в нем будет повышаться постепенно, а ее значение и скорость будут зависеть от многих параметров, таких как: место возникновения пожара, тип автомобиля; наличие дополнительных ЛВЖ, открыты или закрыты окна и т.д. В работе [7] была рассмотрена система хранения водорода в сжатом виде и предложен алгоритм определения критических значений его давления, температуры стенок баллона в зависимости от температурных параметров окружающей среды и времени их воздействия.

Однако на сегодняшний день отсутствуют данные о количественных оценках времени нагрева жидкого водорода до критического давления, возможности разрушения криогенного бака под воздействием внутреннего давления. Также отсутствуют данные о зависимости плотности жидкой и газообразной фазы водорода в баке от температуры, массовом соотношении данных фаз и энтальпии системы с учетом наличия двух фаз.

**Цель и постановка задачи**

Целью работы является исследование характеристик жидкого водорода, хранящегося в автомобиле. Сформулирована следующая задача исследования: получение аналитических зависимостей плотности жидкой и газообразной фазы водорода от температуры, массовое соотношение данных фаз, а также энтальпию системы с учетом наличия двух фаз.

**Система хранения жидкого водорода**

На рис. 1 приведено фото криогенного бака, а также его схема.

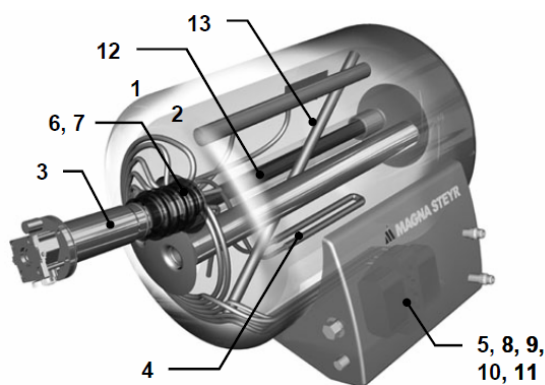


Рис. 1. Схема бака для хранения жидкого водорода: 1 – вакуумный бак; 2 – внутренняя стенка; 3 – магистраль; 4 – нагреватель; 5 – теплообменник; 6 – криогенный клапан заправки; 7 – обратный клапан; 8 – клапан регулирования давления; 9 – запорный клапан; 10 – система контроля; 11 – предохранительный клапан; 12 – внутренняя конструкция; 13 – датчик уровня водорода

Из рисунка следует, что передача тепла во внутрь бака возможна как за счет теплопроводности через различную арматуру, так и посредством излучения через вакуумную изоляцию (элемент 1 на рис. 1).

На рис. 2 представлена схема бака с водородом.

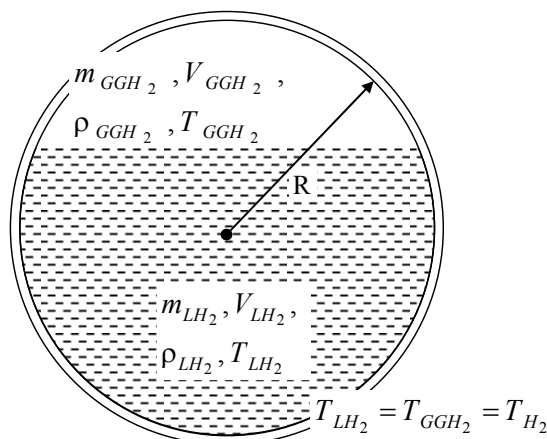


Рис. 2. Расчетная схема бака с водородом в разрезе:  $V_{GGH_2}, V_{LH_2}$  – объем газообразной и жидкой фазы;  $m_{GGH_2}, m_{LH_2}$  – масса газообразной и жидкой фазы;  $T_{H_2}$  – температура водорода

**Оценка свойств водорода**

На рис. 3 приведены экспериментальные значения плотности газообразного и жидкого водорода при фазовом равновесии в зависимости от температуры [4], а также их аппроксимация.

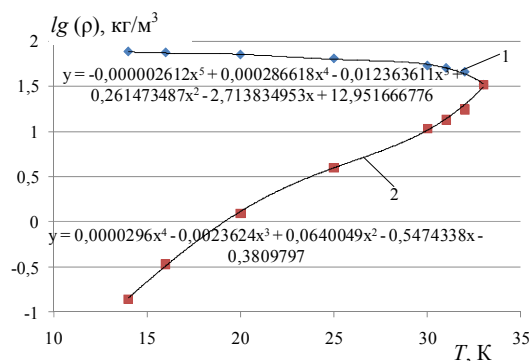


Рис. 3. Свойства водорода при фазовом равновесии: 1 – плотность жидкого водорода; 2 – плотность газообразного водорода

Из рисунка следует, что с увеличением температуры плотность жидкого водорода уменьшается, а газообразного – увеличивается. В критической точке, где исчезает различие между данными фазами и водород переходит в газообразное состояние, его плотность составляет  $\rho=32,3 \text{ кг/м}^3$ .

Исходя из рисунка, плотность жидкого  $\rho_{LH_2}$  и газообразного  $\rho_{GGH_2}$  водорода соответственно можно представить в следующем виде

$$\rho_{LH_2}(T_{H_2}) = 10 \left( \begin{array}{l} -0,261210^{-5} T_{H_2}^5 + 0,286610^{-3} T_{H_2}^4 - 0,01236 T_{H_2}^3 \\ + 0,26147 T_{H_2}^2 - 2,7138 T_{H_2} + 12,951 \end{array} \right), \quad (1)$$

$$\rho_{GGH_2}(T_{H_2}) = 10 \left( \begin{array}{l} 0,29610^{-4} T_{H_2}^4 - 0,0023624 T_{H_2}^3 \\ + 0,0647 T_{H_2}^2 - 0,5474 T_{H_2} - 0,38097 \end{array} \right). \quad (2)$$

Весь объем бака можно представить в следующем виде

$$V_6 = V_{GGH_2} + V_{LH_2}. \quad (3)$$

В работе [8] масса газа в газовой подушке при эксплуатации бака не изменяется во времени. Однако в данном случае следует учитывать изменение массы газообразного водорода. Тогда полную массу водорода можно представить в следующем виде

$$m_{H_2} = m_{GGH_2} + m_{LH_2}. \quad (4)$$

Учитывая, что масса вещества равна произведению его плотности на объем, то выражение (4) можно представить в следующем виде

$$m_{H_2} = V_{GGH_2} \cdot \rho_{GGH_2}(T_{H_2}) + V_{LH_2} \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2}). \quad (5)$$

В результате преобразований (6) – (7) объем газообразного водорода можно представить в виде (8)

$$m_{H_2} = V_{GGH_2} \cdot \rho_{GGH_2}(T_{H_2}) + (V_6 - V_{GGH_2}) \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2}), \quad (6)$$

$$m_{H_2} = V_{GGH_2} \cdot \rho_{GGH_2}(T_{H_2}) + V_6 \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2}) - V_{GGH_2} \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2}), \quad (7)$$

$$V_{GGH_2} = \frac{m_{H_2} - V_6 \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2})}{\rho_{GGH_2}(T_{H_2}) - \rho_{LH_2}(T_{H_2})}. \quad (8)$$

Тогда объем жидкого водорода можно определить как

$$V_{LH_2} = V_6 - \frac{m_{H_2} - V_6 \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2})}{\rho_{GGH_2}(T_{H_2}) - \rho_{LH_2}(T_{H_2})}. \quad (9)$$

На рис. 4, в соответствии с выражением (8) и (9), представлены зависимости объемов газообразной и жидкой фазы водорода в баллоне от массы хранимого водорода и его температуры.

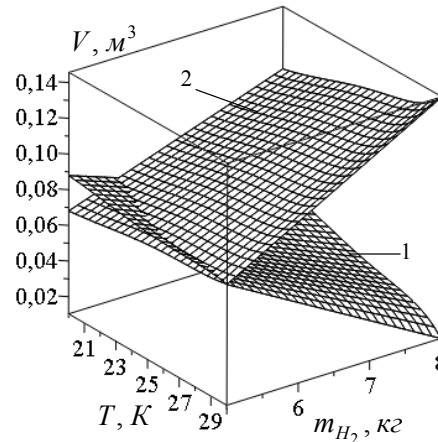


Рис. 4. Зависимость объемов газообразной и жидкой фазы водорода в баллоне от его массы и температуры: 1 – объем газообразного водорода; 2 – объем жидкого водорода

Из рисунка следует, что в криогенном баке с уменьшением массы хранимого водорода увеличивается объем газообразного водорода, а с увеличением температуры этот объем уменьшается.

Исходя из выражений (8) и (9), можно записать зависимости для массы газообразного и жидкого водорода в баке

$$m_{GGH_2} = \frac{m_{H_2} - V_6 \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2})}{1 - \frac{\rho_{LH_2}(T_{H_2})}{\rho_{GGH_2}(T_{H_2})}}, \quad (10)$$

$$m_{LH_2} = V_6 \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2}) - \frac{m_{H_2} - V_6 \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2})}{\frac{\rho_{GGH_2}(T_{H_2})}{\rho_{LH_2}(T_{H_2})} - 1}. \quad (11)$$

На рис. 5, в соответствии с выражением (10) и (11), представлены зависимости массы газообразной и жидкой фаз водорода в баллоне от массы хранимого водорода и его температуры.

Из рисунка следует, что изменение температуры водорода несущественно влияет на изменение массы жидкой и газообразной фаз.

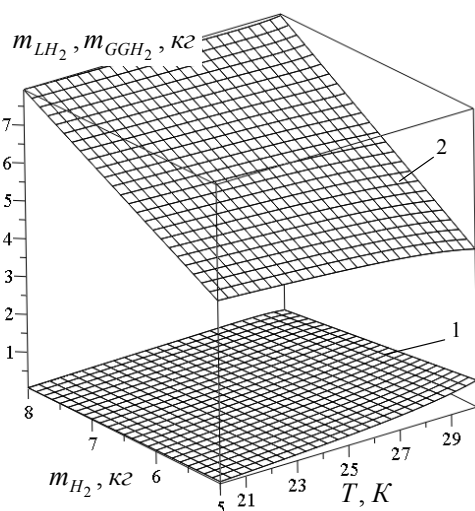


Рис. 5. Масса водорода в газообразной и жидкой фазах в зависимости от температуры и массы хранимого водорода: 1 – масса газообразного водорода; 2 – масса жидкого водорода

На рис. 6 приведены экспериментальные значения давления водорода при фазовом равновесии в зависимости от температуры [4], а также их аппроксимация.

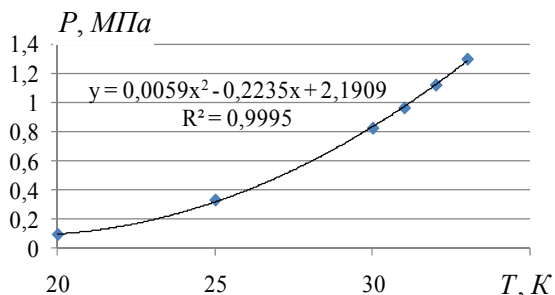


Рис. 6. Зависимость давления водорода от температуры при фазовом равновесии

Из рисунка следует, что зависимость давления водорода от температуры при фазовом равновесии достаточно точно описывается квадратным уравнением. Тогда данную зависимость можно представить в виде

$$P_{H_2} = 0,0059 \cdot T_{H_2}^2 - 0,2235 \cdot T_{H_2} + 2,1909. \quad (12)$$

### Энтальпия водорода в баке

На рис. 7 приведены экспериментальные значения удельной энтальпии жидкого и газообразного водорода при фазовом равновесии в зависимости от температуры [4], а также их аппроксимация.

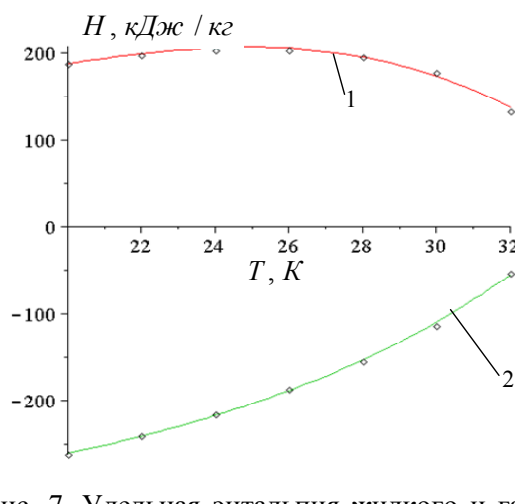


Рис. 7. Удельная энтальпия жидкого и газообразного водорода на линии насыщения в зависимости от его температуры: 1 – газообразного; 2 – жидкого

Исходя из рисунка, зависимости удельной энтальпии жидкого и газообразного водорода от его температуры можно представить в следующем виде

$$H_{GG} = -0,04741 \cdot T_{H_2}^3 + 2,52746 \cdot T_{H_2}^2 - 37,706 \cdot T_{H_2} + 310,232. \quad (13)$$

$$H_L = 0,03046 \cdot T_{H_2}^3 - 1,533 \cdot T_{H_2}^2 + 33,895 \cdot T_{H_2} - 568,6. \quad (14)$$

На рис. 8, в соответствии с выражениями (10), (11), (13), (14), приведены зависимости энтальпии водорода при фазовом равновесии в зависимости от температуры и массы хранимого водорода.

Исходя из (10), (11), (13), (14), выражение для общей энтальпии системы можно представить в виде

$$H = \frac{-0,047T_{H_2}^3 + 2,52T_{H_2}^2 - 37,7T_{H_2} + 310,2}{\left( \frac{m_{H_2} - V_{\delta} \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2})}{1 - \frac{\rho_{LH_2}(T_{H_2})}{\rho_{GGH_2}(T_{H_2})}} \right)^{-1}} + \frac{0,03T_{H_2}^3 - 1,53T_{H_2}^2 + 33,89T_{H_2} - 568,6}{\left( \frac{V_{\delta}\rho_{LH_2}(T_{H_2}) - \frac{m_{H_2} - V_{\delta} \cdot \rho_{LH_2}(T_{H_2})}{\rho_{GGH_2}(T_{H_2})} - 1}{\rho_{LH_2}(T_{H_2})} \right)^{-1}}. \quad (15)$$

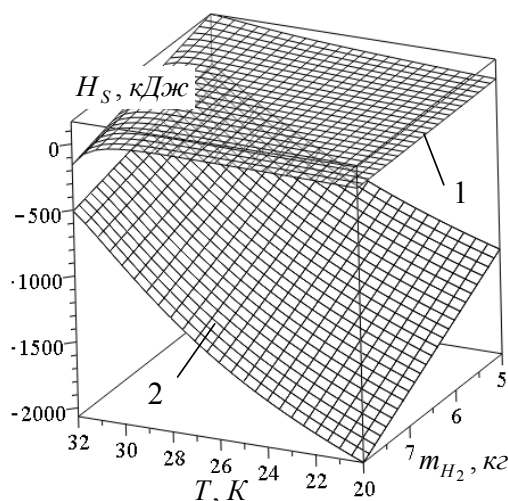


Рис. 8. Энтальпия жидкого и газообразного водорода системы в зависимости от его температуры и массы хранимого водорода: 1 – газообразного; 2 – жидкого

Из рис. 8 следует, что суммарная энтальпия жидкого водорода в 5÷15 раз по абсолютному значению больше, нежели газообразного водорода в системе.

### Выводы

В результате проведенной работы получены аналитические зависимости плотности, объема и энтальпии газообразного и жидкого водорода в баке автомобиля от объема бака, массы и температуры хранимого водорода (в интервале температур 20–32 К).

Показана зависимость равновесного давления водорода в баке от температуры.

Эти результаты в дальнейшем будут использованы при оценке возможности разрушения данных систем хранения водорода на автомобиле под воздействием внешней температуры.

### Литература

1. Кузык Б.Н. Россия: стратегия перехода к водородной энергетике / Б.Н. Кузык, Ю.В. Яковец; авт. предисл. С.М. Мионов. – М.: Институт экономических стратегий, 2007. – 400 с.
2. Водородная энергетика и топливные элементы – взгляд в будущее: Заключительный отчет экспертной группы Евросоюза, 2003 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.ioffe.rssi.ru/FuelCells/FC-final.pdf](http://www.ioffe.rssi.ru/FuelCells/FC-final.pdf).
3. Ключка Ю.П. Особенности использования водорода на автомобильном транспорте / В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка // Проблемы пожарной безопасности. – 2009. – № 26. – С. 49–61.
4. Гамбург Д.Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортировка, применение: Справочное издание / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовнин и др.: под ред. Д.Ю. Гамбурга, И.Ф. Дубовнина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.
5. Пожарная\_безопасность\_автомобиля [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.jcwiki.ru/> Пожарная\_безопасность\_автомобиля.
6. Клаус Д.П. Роль естественно-научной криминалистики / Дитер Поль Клаус. – Москва, 1985. – 311 с.
7. Борисенко В.Г. Определение времени разрушения баллона с водородом, обусловленного изменением температурных параметров окружающей среды / В.Г. Борисенко, В.И. Кривцова, Ю.П. Ключка // Проблемы пожарной безопасности. – 2010. – № 27. – С. 83–96.

Рецензент: О.П. Алексеев, профессор, д.т.н., ХНАДУ.

Статья поступила в редакцию 5 мая 2011 г.