

УДК: 539.219.3

**Экспериментальное определение проницаемости полимерных материалов
для устройств хранения водорода под высоким давлением**

И.В. Волков, М.С. Соколов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.М. Лидер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050E-mail: ivv30@tpu.ru**Experimental investigation of the permeability of polymer materials
for high-pressure hydrogen storage systems**

I.V. Volkov, M.S. Sokolov

Scientific Supervisor: Prof., Dr., A.M. Lider

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ivv30@tpu.ru

Abstract. *Polymers have become a widely used material in the field of hydrogen energy, serving as the internal, impermeable component in devices (storage tanks) designed for high-pressure storage (70 MPa). When designing such devices, it is essential to take into account the precise values of gas permeability and diffusion under operating pressure conditions. A device design has been developed to accurately determine the permeability and diffusion coefficient of polymer materials under high-pressure conditions. This design allows for a more precise understanding of the behavior of polymers in their environments, which is crucial for the safe and efficient operation of hydrogen storage systems.*

Key words: *high-pressure hydrogen permeation, gas permeability, gas diffusion, storage tanks.*

Введение

Водород является чистым и эффективным способом хранения энергии, так как в процессе использования не образует парниковых газов и обладает высокой энергетической плотностью, что дает ему серьезные конкурентные преимущества при использовании в транспортных средствах на фоне ископаемых видов топлива [1]. Водород транспортируется посредством магистральных труб, в стационарных и транспортных криогенных контейнерах, а также в баллонах под высоким давлением (от 35 до 70 МПа).

Баллоны для хранения водорода могут иметь различные формы и размеры, но имеется четкая регламентация их конструкции, и в РФ она регулируется в ГОСТе Р 55891—2013: “Водород газообразный и водородные смеси”:

Тип 1: металлические баллоны;

Тип 2: композитные баллоны с металлическим лейнером и кольцевой обмоткой;

Тип 3: композитные баллоны с металлическим лейнером и полной обмоткой;

Тип 4: композитные баллоны с полной обмоткой с полимерным лейнером.

В настоящее время на рынок выходит новое поколение баллонов высокого давления 4 типа с полимерным лейнером (внутренняя газонепроницаемая часть баллона), у которого из-за уменьшения доли металлических компонент, увеличено соотношение количества запасаемого водорода к массе баллона, по сравнению с предыдущими поколениями баллонов [2]. Важно заметить, что водород-воздушная смесь становится взрывоопасной уже при концентрациях водорода в диапазоне 4–75 % [3], из этого следует, что нужно уделить особое внимание проникновению газа через стенки сосуда для обеспечения безопасности, так как способность полимерных материалов удерживать водород при высоких давлениях мало изучена.

Таким образом, целью настоящего исследования является оценка количественных показателей проницаемости и диффузии полимерных материалов в условиях высокого давления для баллонов, предназначенных для хранения водорода. Оценка данных количественных

показателей производится методом диффузии [4–7], который заключается в анализе проникновения газа через материал, в котором создается градиент концентраций водорода.

Для оценки пригодности различных полимерных материалов в условиях эксплуатационного давления, то есть количественного определения газопроницаемости и коэффициента диффузии, требуется создание испытательного стенда высокого давления.

Экспериментальная часть и результаты

На рисунке 1 представлена схема установки.

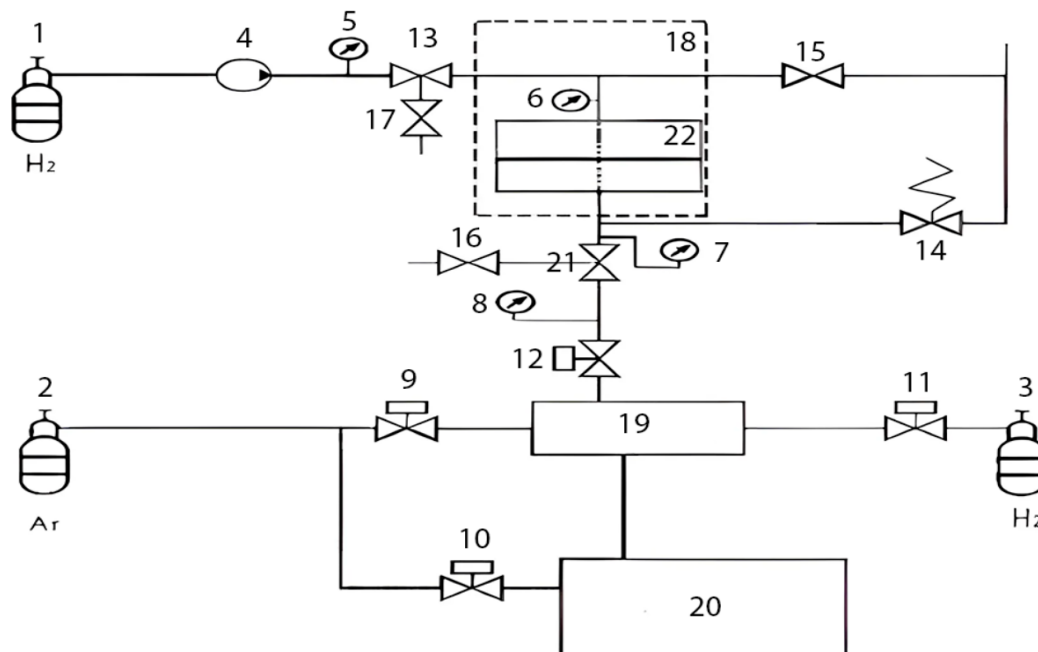


Рис 1. Структурная схема установки.

Обозначения: 1 – баллон с водородом; 2 – баллон с газом-носителем(аргон); 3 – баллон с калибрующей смесью; 13, 21 – мембранные клапаны, управляемые с помощью пневматических клапанов – 16,17; 5, 6, 7, 8 – датчики давления; 9, 10, 11, 12 – электромагнитные клапаны; 14 – предохранительный клапан; 15 – клапан сброса; 18 – жидкостный термостат; 19 – газораспределительный блок; 20 – газовый хроматограф; 22 – ячейка высокого давления

Водород, подающийся из баллона, с помощью компрессора, нагнетается до нужного давления, после чего подается при помощи мембранного клапана в ячейку высокого давления – конструктивного изделия, состоящего из двух фланцев, между которыми помещен образец, делящий её на стороны низкого и высокого давления. Для герметичности камеры, по обе стороны образца располагаются эластомерные прокладки. Для равномерного распределения газа по образцу, со стороны высокого давления, а также недопущения его разрушения, со стороны низкого давления, располагаются спеченные металлические фильтры. Постоянная температура в ячейке поддерживается с помощью термостата.

Также в части схемы, отвечающей за высокое давление, размещён клапан сброса. Его функция – стабилизировать уровень давления в канале высокого давления, обеспечивая тем самым безопасность при последующем демонтаже канала.

При проведении измерения водород диффундирует через материал со стороны высокого давления на сторону низкого давления, где производится отбор пробы с помощью двух последовательно соединённых клапанов. Далее, водород попадает в газораспределительный блок, который представляет собой место схождения нескольких газовых каналов для перераспределения потока по нескольким направлениям.

На схеме присутствует калибровочная часть, с помощью которой градуируется хроматограф. После градуировки происходит анализ исследуемого газа с помощью детектора

теплопроводности хроматографа. Детектор теплопроводности состоит из двух линий, на которых находятся нити накаливания. Одна линия предназначена для подачи чистого аргона, а вторая для подачи аргона с пробой газа. При постоянной подаче аргона, сопротивление нитей остаётся постоянным, а при введении пробы сопротивление одной из нити меняется, полученная разница фиксируется и преобразуется в сигнал на хроматограмме.

Аргон высокого давления в схеме подаётся для введения пробы водорода в хроматограф с помощью 6-канального дозатора и непосредственно на линию сравнения детектора теплопроводности.

При достижении газом состояния постоянного потока по всей площади проникновения, которое характеризуется временем задержки (θ), вычисляется коэффициент диффузии D :

$$D = \frac{l^2}{6 \cdot \theta}, \quad (1)$$

где l – толщина образца.

Значение газопроницаемости рассчитывается с помощью формулы:

$$P = \frac{V \cdot l \cdot 273.15}{(A \cdot \Delta p \cdot T) \cdot 0.027}, \quad (2)$$

где V – количество проникшего газа (м^3), Δp – разница давлений (Па), T – температура (К), l – толщина образца (м), A – зона проникновения (м^2).

Заключение

На текущем этапе исследования была разработана схема для подачи смеси метан-водород в хроматограф, что позволит осуществить его калибровку и последующий анализ, ячейка высокого давления и газораспределительный блок. На настоящий момент конструируется автоматический блок управления клапанами, программное обеспечение для управления измерительной системой в целом.

Список литературы

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология: монография Киев: Наукова думка, 2002. – С. 6–46.
2. Su Y., Lv H., Zhou W., & Zhang C. Review of the Hydrogen Permeability of the Liner Material of Type IV On-Board Hydrogen Storage Tank // World Electric Vehicle Journal. – 2021. – Vol. 12 (3). – P. 130.
3. Utgikar, Vivek P; Thiesen, Todd. Safety of compressed hydrogen fuel tanks: Leakage from stationary vehicles // Technology in Society. – 2005. – Vol. 27, № 3. – P. 315–320.
4. Brubaker D.W., Kammermeyer K. Flow of Gases through Plastic Membranes // Indus Eng Chem. – 1953. – Vol. 45, № 5. – P. 1148–1152.
5. Van Amerongen, G.J. The permeability of different rubbers to gases and its relation to diffusivity and solubility. // J. Appl. Phys. – 1946. – Vol. 17. – P. 972–985.
6. Barrer, R.M. Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers // Trans Faraday Soc. – 1939. – Vol. 35. – P. 628–643.
7. Fujiwara H., Ono H., Onoue K., & Nishimura S. High-pressure gaseous hydrogen permeation test method - property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45, № 53. – P. 1–13.