

УДК 546.30+54-13

DOI: 10.15372/KhUR2024570

EDN: LBP FAT

Моделирование потоков водорода из газовых смесей через никелевые капилляры с учетом неоднородности распределения температуры

Е. С. ТРОПИН, М. И. ГОНГОЛА, А. П. НЕМУДРЫЙ

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: evg2306@mail.ru*

(Поступила 02.02.2024; после доработки 28.03.2024; принята к печати 25.04.2024)

Аннотация

Разработана математическая модель потока водорода из газовых смесей через стенки капиллярных трубок из металлического никеля, учитывающая неоднородность парциального давления водорода вдоль длинной трубки, а также неоднородность температуры на разных участках трубки. С помощью модели на основе экспериментальных данных рассчитаны кинетические параметры транспорта водорода в диапазоне температур 600–850 °С и диапазоне парциальных давлений водорода 0.1–1.0 атм. Модель может быть использована при проектировании мембранных модулей сепарации водорода из газовых смесей для расчета длины единичных мембран, их количества и оптимальной скорости потока водородсодержащей смеси через мембрану.

Ключевые слова: водород, металлические мембраны, мембранный модуль, топливный элемент

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время водород высокой степени чистоты широко востребован в таких сферах, как нефтепереработка, химическая промышленность (производство аммиака, метанола, уксусной кислоты и др.), металлургия (производство стали, никеля, меди), автомобильная промышленность и производство микроэлектроники [1, 2]. Помимо этого, водород начинает играть все более значимую роль в энергетике, где используется в качестве топлива двигателей автомобилей, морских и воздушных судов, а также топливных элементов различных типов [3].

Водород, свободный от примесей углеводородов, можно получить электролизом воды [4, 5], водяного пара [6, 7] или, например, разложением аммиака [8]. Другой путь получения водорода высокой степени чистоты заключается в произ-

водстве синтез-газа такими хорошо изученными и крупнотоннажными методами, как паровая или углекислотная конверсия природного газа с последующей его очисткой от примесей. В последнее время широко применяются криогенные и абсорбционные методы очистки водорода [9–11]. Альтернативой этим методам являются мембранные технологии [12–15].

Особый интерес представляют капилляры из металлического никеля как одной из разновидностей плотных металлических мембран. Безусловно, водородная проницаемость никеля как материала металлических мембран значительно уступает таковой ванадия, ниобия, тантала или палладия. Вместе с тем никель – относительно дешевым металлом, а капилляры из никеля изготавливаются промышленно. Последнее является значительным преимуществом при сравнении капилляров с образцами

мембран, технология изготовления которых еще не отработана.

Водородная проницаемость чистого никеля была исследована в ряде работ [16–19]. Чаще всего [19] экспериментальные образцы представляют собой диски площадью 1–2 см² и толщиной 0.3–2 мм, с двух сторон от которых создают два разделенных газовых пространства. В одном из пространств непрерывно протекает водородсодержащая газовая смесь либо чистый водород, а второе пространство, как правило, вакуумируется для создания градиента концентрации водорода и соединяется с аппаратурой для измерения потока водорода (хроматограф либо масс-спектрометр). Для получения корректных экспериментальных данных размер образца должен быть небольшим, а его толщина – значительной для исключения появления неоднородности парциального давления водорода вблизи мембраны при диффузии водорода через стенку мембраны. В таких условиях можно получить удельное значение водородной проницаемости, которое будет соответствовать температуре проведения эксперимента. Последняя обычно контролируется термопарой, расположенной в непосредственной близости от исследуемого образца. Предполагается, что значение температуры вблизи каждой точки небольшого образца мембраны является неизменным.

Однако полученные в описанных выше экспериментах удельные значения водородной проницаемости совершенно некорректно использовать при расчете потока водорода через мембраны, обладающие значительной длиной, к которым, в частности, относятся металлические капиллярные трубки. Дело в том, что в протяженных мембранах парциальное давление водорода на двух сторонах мембраны непрерывно меняется вдоль трубки за счет работы мембраны: давление снижается на питающей стороне и повышается на проницаемой. Таким образом, неизвестна разность парциальных давлений внутри и снаружи капиллярной трубки на каждом ее участке, что делает расчет потока водорода невозможным. Вторым важным моментом является тот факт, что распределение температуры в мембранных модулях с протяженными мембранами неоднородно: вблизи центра модуля температура может меняться незначительно, однако имеются и участки с сильным температурным градиентом.

В данной работе разработана математическая модель потока водорода через стенку про-

тяженных металлических мембран на основе никелевых капилляров, учитывающая как неоднородность парциального давления водорода, так и неоднородность температуры по длине капилляра. С помощью модели и на основе полученных в эксперименте значений потока водорода через стенки капилляра рассчитаны кинетические параметры транспорта водорода через никелевые капилляры. Предлагаемую модель можно использовать при проектировании мембранных модулей с мембранами трубчатой формы для расчета количества единичных мембран, их диаметра, толщины стенки и длины в зависимости от требуемого количества водорода на выходе модуля. Также модель позволяет подобрать оптимальную скорость потока газовой смеси для эффективного использования всей длины единичных мембран и повышения степени извлечения водорода из газовой смеси.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОДОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Модель реализована на языке программирования Python. В модели рассматривается тонкостенная трубка (далее – капилляр) с задаваемыми геометрическими параметрами (длина, внешний диаметр, толщина стенки), помещенная внутри другой трубки (далее – реактора) соответствующей длины и диаметра. Внутри капилляра в заданном направлении протекает водородсодержащая газовая смесь. Снаружи капилляра и внутри реактора подается продувочный газ. Во всех рассматриваемых далее случаях потоки водородсодержащей газовой смеси и продувочного газа сонаправлены.

Так как модель предполагает учет дискретно заданного градиента температуры, задача решается методом конечных объемов в одномерной осесимметричной постановке.

Система разбивается на k ячеек вдоль длины реактора. При этом рассматриваются две системы – поток внутри капилляра и поток снаружи капилляра, которые связаны уравнением водородной проницаемости мембраны:

$$J_{H_2} = \frac{k_0}{h} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} (p_{H_2,in}^n - p_{H_2,out}^n) \quad (1)$$

где J_{H_2} – плотность потока водорода через капилляр, моль/(м² · с); k_0 – предэкспонента константы проницаемости водорода через мембрану, моль/(м · с · Паⁿ); h – толщина стенки капилляра, м; E_a – энергия активации проницаемости,

Дж/моль; T – температура, К; R – газовая постоянная, Дж/(моль · К); $p_{\text{H}_2, \text{in}}^n$ – парциальное давление водорода внутри капилляра, Па; $p_{\text{H}_2, \text{out}}^n$ – парциальное давление водорода снаружи капилляра, Па; n – показатель степени в кинетическом уравнении.

Парциальное давление водорода в каждой ячейке рассчитывается по уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$p_{\text{H}_2}^i = \frac{n^i R T_i}{dV_i} \quad (2)$$

где $p_{\text{H}_2}^i$ – парциальное давление водорода в i -й ячейке, Па; n^i – количество вещества водорода в i -й ячейке, моль; T_i – температура в i -й ячейке, К; dV_i – объем i -й ячейки, м³; R – газовая постоянная, Дж/(моль · К).

В рамках модели предполагается, что в системе осуществляется только конвекционный массоперенос. При этом вязкость газа предполагается равной нулю, поэтому общее давление во всех точках системы можно считать постоянным и равным заданному. Температурный профиль предполагается постоянным во времени. Система уравнений решается итерационно с точки зрения линейных скоростей на границах ячеек и интегральных количеств веществ водорода внутри ячеек. Начальное приближение для решения системы задается следующим образом:

$$u_{\text{in}}^i = \frac{F_{\text{in}}}{S_{\text{in}}} \frac{T_i'}{T_{\text{ref}}} \quad (3)$$

$$u_{\text{out}}^i = \frac{F_{\text{out}}}{S_{\text{out}}} \frac{T_i'}{T_{\text{ref}}} \quad (4)$$

где u_{in}^i – линейная скорость потока газа внутри капилляра в i -й ячейке, м/с; u_{out}^i – линейная скорость потока газа снаружи капилляра в i -й ячейке, м/с; F_{in} – объемная скорость потока газа внутри капилляра при температуре T_{ref} на входе, м³/с; F_{out} – объемная скорость потока газа снаружи капилляра при температуре T_{ref} на входе, м³/с; T_i' – температура на i -й границе ячейки, К; S_{in} – площадь сечения внутренней части капилляра, м²; S_{out} – площадь сечения между капилляром и реактором, м²; T_{ref} – температура при которой заданы объемные скорости потоков газов на входе в систему, К.

$$n_{\text{in}}^i = p_{\text{in}}^0 \frac{dV_{\text{in}}}{RT_i} \quad (5)$$

$$n_{\text{out}}^i = p_{\text{out}}^0 \frac{dV_{\text{out}}}{RT_i} \quad (6)$$

где n_{in}^i – количество вещества водорода внутри капилляра в i -й ячейке, моль; n_{out}^i – количество

вещества водорода снаружи капилляра в i -й ячейке, моль; p_{in}^0 – заданное парциальное давление водорода на входе внутри капилляра, Па; p_{out}^0 – заданное парциальное давление водорода на входе снаружи капилляра, Па; dV_{in} – объем ячеек внутри капилляра, м³; dV_{out} – объем ячеек снаружи капилляра, м³; T_i – температура в i -й ячейке, К; R – газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Общее количество вещества газов внутри ячеек не изменяется и равно заданному:

$$n_{\text{in}}^{i, \Sigma} = p_{\text{in}}^{\Sigma} \frac{dV_{\text{in}}}{RT_i} \quad (7)$$

$$n_{\text{out}}^{i, \Sigma} = p_{\text{out}}^{\Sigma} \frac{dV_{\text{out}}}{RT_i} \quad (8)$$

где $n_{\text{in}}^{i, \Sigma}$ – общее количество вещества внутри капилляра в i -й ячейке, моль; $n_{\text{out}}^{i, \Sigma}$ – общее количество вещества снаружи капилляра в i -й ячейке, моль; p_{in}^{Σ} – заданное общее давление на входе внутри капилляра, Па; p_{out}^{Σ} – заданное общее давление на входе снаружи капилляра, Па; dV_{in} – объем ячеек внутри капилляра, м³; dV_{out} – объем ячеек снаружи капилляра, м³; T_i – температура в i -й ячейке, К; R – газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Уравнение стационарного конвективного массопереноса в дивергентной форме записывается в виде:

$$\text{div}(u \cdot C) = 0 \quad (9)$$

где u – линейная скорость потока, м/с; C – линейная концентрация вещества в системе, моль/м. Линейная концентрация используется для удобства, так как система решается в одномерной постановке.

Для получения стационарного решения нужно решить систему уравнений относительно суммарных потоков и потоков водорода:

$$\begin{cases} \iiint \text{div}(J_{\Sigma}) dV = 0 \\ \iiint \text{div}(J_{\text{H}_2}) dV = 0 \end{cases} \quad (10)$$

где J_{Σ} – общий поток вещества, моль/с; J_{H_2} – поток водорода, моль/с.

По уравнению Остроградского–Гаусса переходим к интегралам по площади:

$$\begin{cases} \oint J_{\Sigma} dS = 0 \\ \oint J_{\text{H}_2} dS = 0 \end{cases} \quad (11)$$

Переходя к дискретной постановке задачи в рамках метода конечных объемов, с учетом граничных условий получаем систему из $4k$ уравнений с $4k$ неизвестными:

$$\begin{cases}
 u_{in}^i n_{in}^i - u_{in}^{i+1} n_{in}^{i+1} - J_{mem}^i ds dx = 0 \\
 u_{out}^i n_{out}^i - u_{out}^{i+1} n_{out}^{i+1} + J_{mem}^i ds dx = 0 \\
 u_{in}^i n_{in,\Sigma}^i - u_{in}^{i+1} n_{in,\Sigma}^{i+1} - J_{mem}^i ds dx = 0 \\
 u_{out}^i n_{out,\Sigma}^i - u_{out}^{i+1} n_{out,\Sigma}^{i+1} + J_{mem}^i ds dx = 0 \\
 n_{in}^0 = p_{in}^0 \frac{dV_{in}}{RT_0} \\
 n_{out}^0 = p_{out}^0 \frac{dV_{out}}{RT_0} \\
 u_{in}^0 = \frac{F_{in}}{S_{in}} \frac{T_0}{T_{ref}} \\
 u_{out}^0 = \frac{F_{out}}{S_{out}} \frac{T_0}{T_{ref}}
 \end{cases} \quad (12)$$

Система нелинейных уравнений решается итерационно методом HYBRD [20], который является модификацией гибридного метода Пауэлла для решения систем нелинейных уравнений.

На рис. 1 показано схематическое изображение модели. В табл. 1 представлены входные данные модели.

Представленная модель позволяет рассчитать стационарные распределения концентраций веществ и скоростей потоков в системе исходя из вышеперечисленных входных параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы никелевые капилляры (никель НП2Э, ГОСТ 19241-2016) внешним диаметром 5.4 мм с толщиной стенки 150 мкм, изготавливаемые промышленно на Ревдинском заводе по обработке цветных металлов (Россия).

Схема экспериментальной установки показана на рис. 2. Никелевый капилляр фиксирова-

ли внутри кварцевой трубки, которую, в свою очередь, помещали в трубчатую печь. Герметизация капилляра осуществлялась в холодной зоне с помощью силиконового герметика. Внутрь капилляра с помощью смесителя газов УФПГС-4 (ООО “Современное лабораторное оборудование”, Новосибирск) подавали смесь водорода и гелия, а снаружи капилляра и внутри кварцевой трубки – продувочный газ (аргон). Скорость потока аргона составляла 50 мл/мин, а суммарная скорость потока водорода и гелия – 20 мл/мин. Изменение парциального давления водорода в газовой смеси осуществляли путем изменения скоростей потоков водорода и гелия через отдельные каналы смесителя газов, при этом суммарная скорость потока водорода и гелия поддерживалась постоянной. Общее давление внутри капилляра и внутри кварцевой трубки составляло 1 атм. Смесь аргона и прошедшего через стенки капилляра водорода подавали в квадрупольный масс-спектрометр QMS 200 (Stanford Research Systems, США), предварительно откалиброванный по газовым смесям аргон-водород и аргон-гелий. Возможные натечки в результате негерметичности или наличия дефектов в капилляре отслеживали по сигналу гелия. Во всех условиях эксперимента натечка гелия не превышала 0.01 мл/мин.

Перед экспериментами по водородной проницаемости распределение температуры внутри трубчатой печи было установлено с помощью отдельной термопары. Измерение распределения температуры было выполнено с шагом 1 см и точностью 0.1 °С в условиях, максимально близких к условиям эксперимента, за исключением того факта, что место никелевого капил-

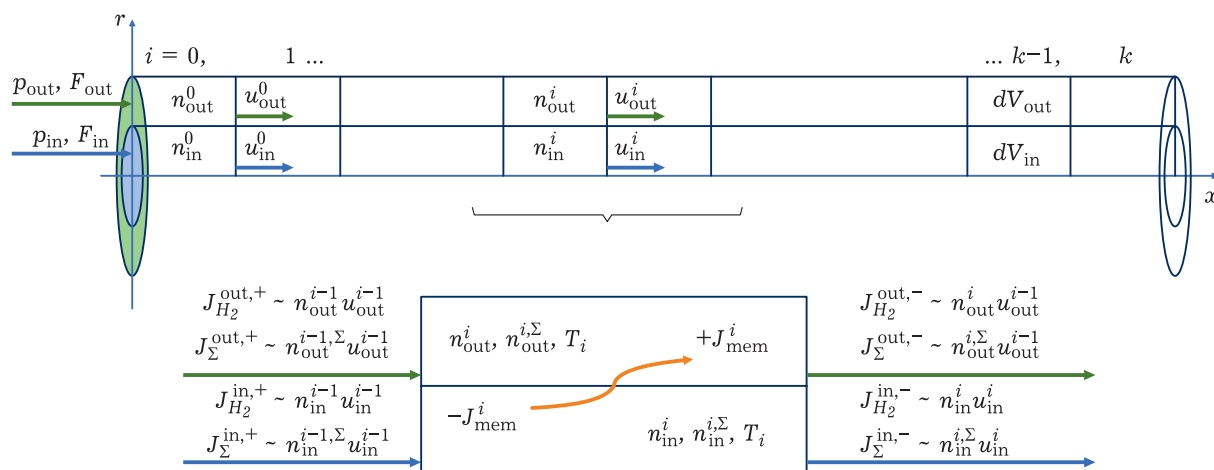


Рис. 1. Схематическое изображение модели водородной проницаемости в приближении метода конечных объемов.

ТАБЛИЦА 1

Входные данные модели

Параметр	Описание
$T(x)$	Зависимость температуры вдоль реактора
k_0	Предэкспонента константы проницаемости
E_a	Энергия активации проницаемости
n	Показатель степени в кинетическом уравнении проницаемости
r_{in}	Внутренний радиус капилляра
r_{out}	Внутренний радиус кварцевой трубки
h	Толщина стенки капилляра
p_{in}^{sum}	Общее давление газа внутри капилляра
p_{out}^{sum}	Общее давление газа снаружи капилляра
p_{in}^0	Парциальное давление водорода на входе в капилляр
p_{out}^0	Парциальное давление водорода на входе в газе, обтекающем капилляр
F_{in}	Объемная скорость потока газа на входе в капилляр
F_{out}	Объемная скорость потока газа, обтекающего капилляр, на входе
T_{ref}	Температура газа, для которой заданы объемные скорости потоков
k	Количество ячеек, на которые будет разбиваться система для аппроксимации решения

ляра в центре кварцевой трубки занимала измерительная термопара. Общая длина трубчатой печи составляла 38,0 см, однако распределение температуры было установлено также в пределах 3 см слева и справа от печи. На этих участках при температурах по регулирующей термопаре 800–850 °С измеренная температура могла достигать 310–500 °С, поэтому данные участки капилляра тоже вносили, пусть и незначительный, вклад в общий поток водорода, что и было учтено. Предполагалось, что участки капилляра далее 3 см слева и справа от печи вносят слиш-

ком незначительный вклад в поток водорода, чтобы повлиять на точность результатов. Распределение температуры внутри печи в зависимости от температуры по регулирующей термопаре в диапазоне 600–850 °С с шагом 50 °С показано на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты аттестации химического и фазового состава капилляров, а также морфологии и микроструктуры их поверхности и поперечного

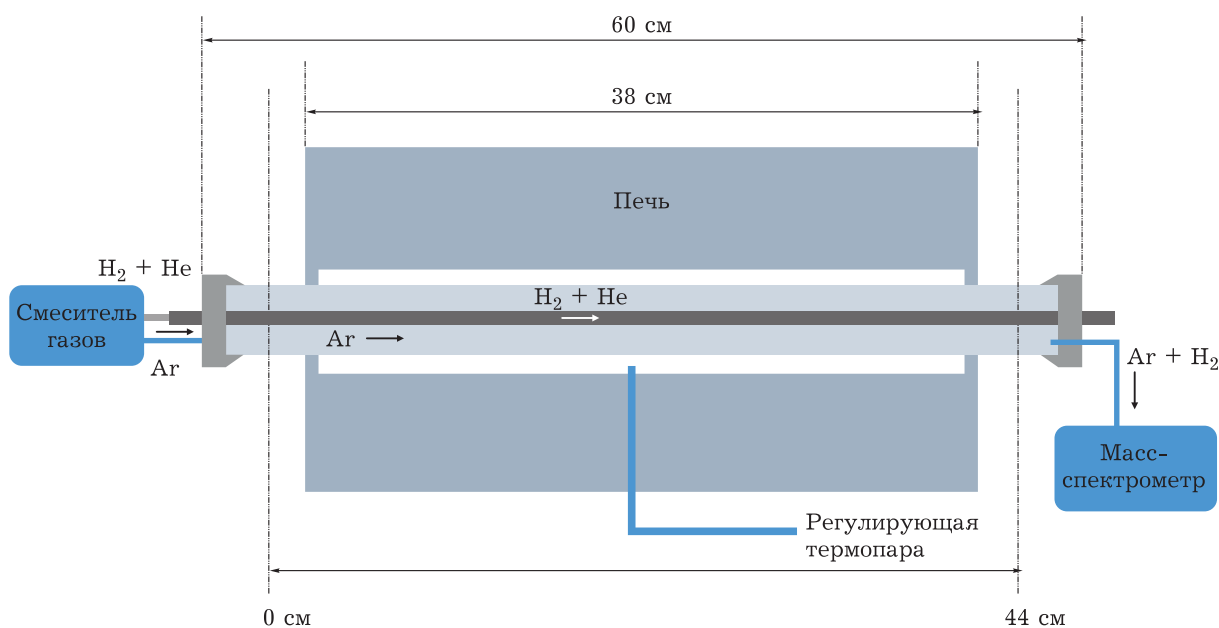


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования водородной проницаемости никелевых капиллярных трубок.

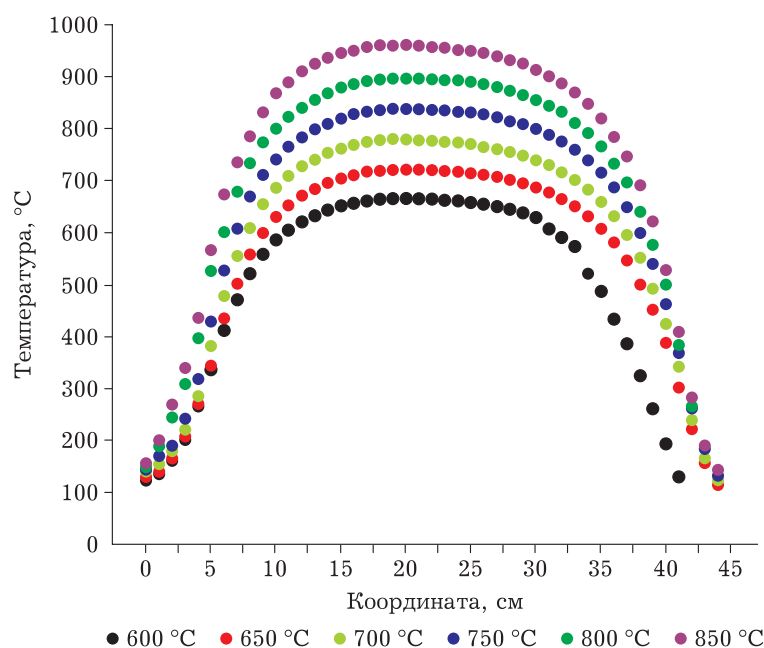


Рис. 3. Распределение температуры внутри печи по данным регулирующей термопары.

сечения приведены в работах [21, 22]. В частности, содержание примесей в никеле по данным метода атомно-абсорбционной спектроскопии не превышает 0.1 мас. %, материал капилляров является однофазным и характеризуется равномерной плотной микроструктурой с минимальным количеством дефектов.

При обсуждении распределения температуры необходимо отметить значительную разность в показаниях измерительной и регулирующей термопар, которая возрастает с увеличением температуры (см. рис. 3). Например, для температуры 850 °C по регулирующей термопаре температура вблизи центра печи по измерительной термопаре достигает 961.2 °C. Предположительно, это связано с наличием кварцевой трубки внутри печи в выбранной схеме эксперимента, и распределение температуры будет изменяться в зависимости от диаметра и толщины стенки каждой используемой кварцевой трубки. В нашем случае во всех экспериментах использовалась одна и та же кварцевая трубка внутренним диаметром 21.7 мм с толщиной стенки порядка 2.5 мм. Тем не менее, разработанная модель позволяет учитывать распределение температуры любой формы.

Для определения кинетических параметров транспорта водорода (n , k_0 , E_a) моделировались экспериментальные точки в рамках предложенной модели и формировался массив парциальных давлений водорода на выходе из реактора.

Значения потока водорода далее рассчитывались по проведенной предварительно калибровке масс-спектрометра по газовой смеси водород-аргон. Кинетические параметры транспорта водорода определялись методом наименьших квадратов – методом Левенберга–Марквардта. На рис. 4 показаны модельные зависимости суммарного

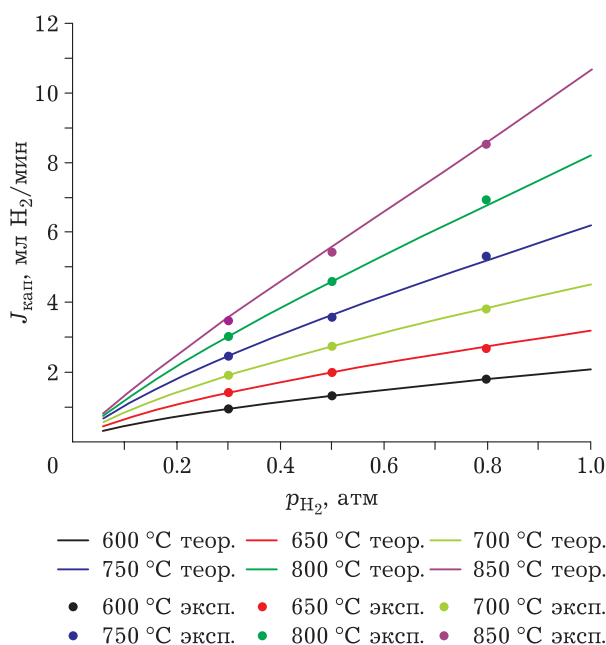


Рис. 4. Модельные зависимости суммарного потока водорода через капилляр ($J_{\text{кап}}$) от парциального давления водорода (p_{H_2}) в газовой смеси (сплошные линии) и экспериментальные данные по потоку водорода (точки).

ТАБЛИЦА 2

Рассчитанные кинетические параметры транспорта водорода через никелевые капилляры

Параметр	Значение	Единица измерения
Предэкспонента константы проницаемости, k_0	$(4.868 \pm 0.303) \cdot 10^{-8}$	моль/(м · с · Па ⁿ)
Энергия активации, E_a	53833.28 ± 188.50	Дж/моль
Показатель степени, n	0.622 ± 0.045	–

ТАБЛИЦА 3

Параметры, использованные при моделировании потока водорода через капилляр

Параметр	Значение	Единица измерения
Температура по регулирующей термопаре	850	°C
Общая длина капилляра	114	см
Внешний диаметр	5.4	мм
Толщина стенки	50.0	мкм
Скорость потока газовой смеси	30.0; 50.0; 80.0; 150.0	мл/мин
Парциальное давление водорода в газовой смеси	0.5	атм
Общее давление газовой смеси	1.0	атм
Скорость потока продувочного газа	500.0	мл/мин

потока водорода через никелевый капилляр (сплошные линии) от парциального давления водорода в газовой смеси и температуры по регулирующей термопаре, построенные путем обработки данных, полученных в эксперименте по исследованию водородной проницаемости (точки). Рассчитанные кинетические параметры транспорта водорода через исследованные никелевые капилляры приведены в табл. 2.

Видно (см. рис. 4), что максимальный поток водорода, получаемый с использованием исследованного капилляра, составляет порядка 8.5 мл/мин при температуре по регулирующей термопаре 850 °C и парциальном давлении водорода в газовой смеси 0.8 атм. Таким образом, при подаче газовой смеси со скоростью 20 мл/мин (16 мл/мин водорода с учетом его парциального давления 0.8 атм) степень извлечения водорода из смеси составляет около 50 %. Под степенью извлечения водорода понимается отношение полученного на выходе реактора потока водорода к потоку водорода, подаваемому смесителем газов. Здесь стоит отметить, что геометрия капиллярных трубок позволяет создать их высокую плотность упаковки внутри относительно компактного мембранного модуля и поток водорода может быть увеличен путем использования необходимого количества единичных капилляров в модуле. К тому же достаточно высокая толщина стенки (50 мкм и более) позволяет использовать высокие давления водородсодержащих газовых сме-

сей, что также будет способствовать повышению потока водорода.

Однако поток водорода через исследованный единичный капилляр является слишком низким для варьирования скорости потока водородсодержащей смеси в широких пределах и получения высоких значений степени извлечения водорода, так как диапазон калибровок смесителя газов ограничен. Поэтому для иллюстрации применимости модели для проектирования мембранного модуля был смоделирован поток водорода через более длинный и тонкостенный никелевый капилляр общей длиной 114 см. Геометрические параметры капилляра и условия, для которых проводилось моделирование, приведены в табл. 3. Разработанная модель позволяет проводить расчеты для капиллярных трубок произвольной толщины стенки (эта величина входит в уравнение водородной проницаемости (1)), а также длины и диаметра (эти величины задаются количеством ячеек k , их геометрическими размерами). Температурный профиль был построен на основе измеренного профиля при температуре по регулирующей термопаре 850 °C (см. рис. 3). Участки с сильным градиентом температур длиной по 10 см были оставлены неизменными в то время, как длина участка между ними была увеличена в 4 раза. Таким образом, участок капилляра между координатами $x = 11$ см и $x = 103$ см находился в диапазоне температур 868.6–961.2 °C с максимальным значением температуры вбли-

зи центра профиля. Для расчета потока водорода через такой капилляр использовались полученные ранее с помощью модели кинетические параметры транспорта водорода (см. табл. 2). Были рассчитаны суммарные потоки водорода через стенки капилляра при различных значениях скорости потока газовой смеси и соответствующие значения степени извлечения водорода из смеси.

На рис. 5 показано распределение парциального давления водорода внутри и снаружи капилляра в зависимости от скорости потока водородсодержащей газовой смеси. Известно, что градиент парциального давления водорода на двух сторонах мембраны является движущей силой процесса диффузии водорода через стенку мембраны. Соответственно, по мере сближения значений давления водорода на двух сторонах мембраны поток водорода будет снижаться, а при равенстве значений – прекратится. В табл. 4 приведены значения потоков водорода и степени извлечения водорода для различных скоростей потока газовой смеси.

Видно (см. рис. 5), что при скоростях потока газовой смеси 30 и 50 мл/мин значения парциальных давлений водорода на двух сторонах капилляра становятся достаточно близкими на расстоянии $x = 47$ см и $x = 77$ см от входа в капилляр соответственно. Это означает, что оставшая часть капилляра фактически не участвует в сепарации водорода (т. е. используется неэффективно), однако реализуются высокие значения степени извлечения водорода (выше 95 %). При скорости потока газовой смеси 80 мл/мин в сепарации водорода участвует вся длина капилляра. Такую скорость потока смеси можно считать оптимальной для капиллярной трубки заданных геометрических параметров с точки зрения компромисса между величинами потока водорода и степени извлечения водорода из газовой смеси. При скорости потока смеси 150 мл/мин в сепарации водорода также участвует вся дли-

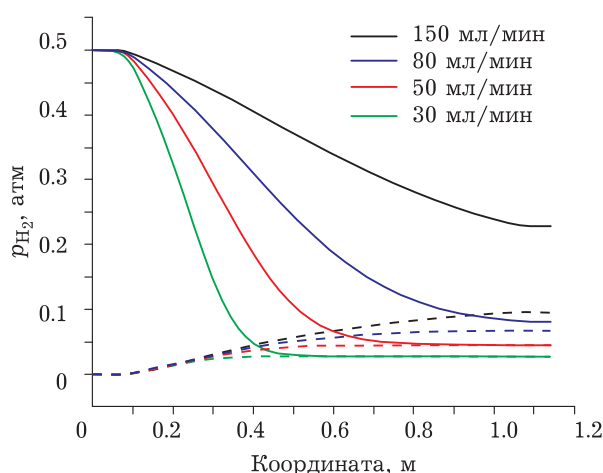


Рис. 5. Распределение парциального давления водорода внутри и снаружи капилляра по длине капилляра в зависимости от скорости потока газовой смеси. Сплошными линиями показано распределение давления внутри капилляра, пунктирными – снаружи капилляра.

на капилляра, однако парциальное давление водорода в газовой смеси на выходе из капилляра (точка с координатой $x = 114$ см) значительно превышает парциальное давление водорода снаружи капилляра. При такой скорости потока газовой смеси степень извлечения водорода будет значительно ниже, чем для скоростей потока 30, 50 и 80 мл/мин, но более высоким будет и суммарный поток водорода.

Таким образом, возможно три режима работы мембранного модуля. В случае использования относительно невысоких скоростей потока и капилляров достаточной длины возможно достижение очень высоких значений степени извлечения водорода, при этом поток водорода с каждого капилляра будет относительно низким. В другом режиме можно получать высокий поток водорода, при этом степень его извлечения из газовой смеси будет невысока. Наконец в третьем, компромиссном режиме можно подобрать значение скорости потока газовой смеси для

ТАБЛИЦА 4

Значения суммарного потока водорода через стенки никелевого капилляра и степени извлечения водорода в зависимости от скорости потока газовой смеси

Скорость потока газовой смеси, мл/мин ($p_{H_2} = 0.5$ атм)	Суммарный поток через стенки капилляра, мл/мин	Степень извлечения водорода, %
30.0	14.56	97.1
50.0	23.81	95.2
80.0	36.43	91.1
150.0	52.69	70.3

получения приемлемых значений потока водорода и степени его извлечения из газовой смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана математическая модель потока водорода через стенки плотных металлических капиллярных трубок, учитывающая неоднородность распределения парциального давления водорода и температуры по длине трубки. С помощью модели по полученным в эксперименте значениям потока водорода рассчитаны кинетические параметры транспорта водорода через капиллярные трубки из металлического никеля. Показано, что с помощью разработанной модели возможно подобрать оптимальную скорость потока водородсодержащей газовой смеси в зависимости от геометрических параметров капилляров для достижения максимальной степени извлечения водорода из газовой смеси.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-00220, <https://rscf.ru/project/22-79-00220/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Avargani V. M., Zendejboudi S., Cata Saady N. M., Duseault M. B. A comprehensive review on hydrogen production and utilization in North America: prospects and challenges // *Energy Conv. Manage.* 2022. Vol. 269. Art. 115927.
- 2 Sarmah M. K., Singh T. P., Kalita P., Dewan A. Sustainable hydrogen generation and storage – a review // *RSC Adv.* 2023. Vol. 13, No. 36. P. 25253–25275.
- 3 Yue M., Lambert H., Pahon E., Roche R., Jemei S., Hissel D. Hydrogen energy systems: a critical review of technologies, applications, trends and challenges // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2021. Vol. 146. Art. 111180.
- 4 El-Shafie M. Hydrogen production by water electrolysis technologies: a review // *Results Eng.* 2023. Vol. 20. Art. 101426.
- 5 Nasser M., Megahed T. F., Ookawara S., Hassan H. A review of water electrolysis-based systems for hydrogen production using hybrid/solar/wind energy systems // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2022. Vol. 29, No. 58. P. 86994–87018.
- 6 Vostakola M. F., Ozcan H., El-Emam S. R., Amini Horri B. Recent advances in high-temperature steam electrolysis with solid oxide electrolyzers for green hydrogen production // *Energies.* 2023. Vol. 16, No. 8. Art. 3327.
- 7 Osinkin D., Tropin E. Hydrogen production from methane and carbon dioxide mixture using all-solid-state electrochemical cell based on a proton-conducting membrane and redox-robust composite electrodes // *J. Energy Chem.* 2022. Vol. 69. P. 576–584.
- 8 Adamou P., Bellomi S., Hafeez S., Harkou E., Al-Salem S. M., Villa A., Dimitratos N., Manos G., Constantinou A. Recent progress for hydrogen production from ammonia and hydrous hydrazine decomposition: a review on heterogeneous catalysts // *Catal. Today.* 2023. Vol. 423. Art. 114022.
- 9 Kalman V., Voigt J., Jordan C., Harasek M. Hydrogen purification by pressure swing adsorption: high-pressure PSA performance in recovery from seasonal storage // *Sustainability.* 2022. Vol. 14, No. 21. Art. 14037.
- 10 Luberti M., Ahn H. Review of polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. Vol. 47, No. 20. P. 10911–10933.
- 11 Du Z., Liu C., Zhai J., Guo X., Xiong Y., Su W., He G. A review of hydrogen purification technologies for fuel cell vehicles // *Catalysts.* 2021. Vol. 11, No. 3. Art. 393.
- 12 Миронова Е. Ю., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Басов Н. Л., Ярославцев А. Б. Получение водорода паровым риформингом этанола на Pd-, Pt-, Ru-, Ni-содержащих нанокатализаторах в традиционном и мембранном реакторах // *Мембраны и мембранные технологии.* 2019. Т. 9, № 4. С. 286–294.
- 13 Szali N., Mohamed M. A., Salleh W. N. W. Membranes for hydrogen separation: a significant review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2020. Vol. 107, No. 3–4. P. 1859–1881.
- 14 Ockwig N. W., Nenoff T. Membranes for hydrogen separation // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 4078–4110.
- 15 Lu H. T., Li W., Miandoab E. S., Kanehashi S., Hu G. The opportunity of membrane technology for hydrogen purification in the power to hydrogen (P2H) roadmap: a review // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2021. Vol. 15, No. 3. P. 464–482.
- 16 Robertson W. M. Hydrogen permeation, diffusion and solution in nickel // *Int. J. Mater. Res.* 1973. Vol. 64, No. 6. P. 436–443.
- 17 Louthan M. R., Derrick R. G. Permeability of nickel to high pressure hydrogen isotopes // *Scr. Mater.* 1976. Vol. 10, No. 1. P. 53–55.
- 18 Masui K., Yoshida H., Watanabe R. Hydrogen permeation through iron, nickel, and heat resisting alloys at elevated temperatures // *Tetsu-to-Hagane.* 1979. Vol. 19, No. 9. P. 547–552.
- 19 Yamanishi B., Tanabe T., Imoto S. Hydrogen permeation and diffusion through pure Fe, pure Ni and Fe-Ni alloys // *Trans. Jpn. Inst. Met.* 1983. Vol. 24, No. 1. P. 49–58.
- 20 Moré J. J., Garbow B. S., Hillstrom K. E. User Guide for MINPACK-1. Argonne, 1980. 260 p.
- 21 Shubnikova E. V., Tropin E. S., Lapushkina E. Yu., Bychkov S. F., Nemudry A. P. Hydrogen permeability of nickel capillaries: mathematical modeling and experimental verification // *Eng. Res. Express.* 2023. Vol. 5, No. 1. Art. 015039.
- 22 Tropin E. S., Shubnikova E. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Production of ultra-pure hydrogen for fuel cells using a module based on nickel capillaries // *Russ. J. Electrochem.* 2024. Vol. 60, No. 1. P. 30–35.